

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02532

研究課題名（和文）配位子ネットワーク形成による新奇金属クラスターの創製と機能開拓

研究課題名（英文）Syntheses and properties of novel metal clusters via ligand-network formation

研究代表者

七分 勇勝（Yukatsu, Shichibu）

北海道大学・地球環境科学研究所・准教授

研究者番号：10446255

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,400,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属コアの周囲を取り囲む有機配位子からなる配位子環境に着目し、有機配位子のネットワーク化と金属コアの幾何・電子構造への影響に関する探索を実施した。その結果、配位子環境のごくわずかな変化が金属クラスターの光学特性に影響を与え得ることを実験・理論の双方の手法から明らかにした。また、適切な架橋配位子を用いることで金属コア構造を維持したまま金属クラスターによるネットワーク形成が行えることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機配位子保護金属クラスターは、コアの構造や核数などの僅かな違いが物性に大きな影響を及ぼす可能性があり、機能性ナノ材料の素材として近年注目が飛躍的に高まっている。金属コアを取り囲む配位子殻の設計・制御と有機配位子のネットワーク化を探索した本研究から配位子同士の協働的効果に関する多くのユニークかつ貴重な知見が得られており、今後の研究展開に向けて有機配位子保護金属クラスターにおける配位子の重要性を示すことが出来た。

研究成果の概要（英文）：In the design of ligand-protected metal clusters, the construction of surrounding ligand environments around metal cores is profoundly important. In this work, ligand-network formations and their effect on geometric and electronic structures of ligand-protected gold clusters were investigated. A visual understanding of the origin of helical charge movements was provided with transition-moment and transition-density analyses. In addition, slight structural differences in gold core geometries associated with the bridging unit of the ligands were found to be reflected in optical profiles.

研究分野：クラスター化学

キーワード：クラスター 有機配位子 ネットワーク化 幾何構造 電子構造

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

数個から数千個程度の金属原子が集合したナノメートルサイズの金属コアを持つ金属ナノ粒子は、ナノテクノロジーを支える機能性ナノ材料の素材として近年高い注目を集めている。中でも粒子径 2 nm を超える金ナノ粒子はよく知られており、プラズモン共鳴吸収を応用したバイオセンシングや触媒などへの展開が行われてきた。一方、粒子径 2 nm を下回るサイズ領域の金クラスターにおいては、『機能と構造の相関』の理解が十分に進んでおらず、構造設計を基軸とした機能開拓はほぼ皆無であった。特に、構成核数がわずか 10 程度の超微細金コアが有機配位子で覆われた有機配位子保護金クラスターでは、コアの核数や構造などの違いがクラスター全体の機能物性に大きな影響を及ぼす可能性が指摘されており、ナノ粒子とは異なる『分子的』な性質に基づくユニークな振る舞いが期待されている。

これまでに我々は、金コアに対してキレート配位子として作用する二座ホスフィンに着目し、金クラスターの精密合成に関する研究を展開してきた。二座配位子が持つ幾何学的制約を活かした精密合成法の探索から、球状や非球状の金コアをもつ様々な金クラスターの核数・形状制御を実現した。例えば、可視域に孤立吸収帯を持つロッド状金クラスター群(核数は 6~8、11)を見出し、それらが示す幾何構造と吸収特性の間の相関を実験・理論の双方から解明した。従来の単座ホスフィン配位子を用いた合成では方向性の乏しい金属間結合が凝集力となる球状の金コアが得られる傾向が強いのに対し、二座ホスフィン配位子を用いた場合はコア形状が原子レベルで精密に制御された、と解釈できる。そして、有機配位子保護金クラスターの金コアを取り囲む配位子による環境(配位子環境)へ積極的にアプローチを行えば、金属クラスター研究における新たな機能開拓が行える可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでに得られた知見である『有機配位子による金属コアの構造・核数制御と機能化』を進展させ、金属コアの周囲を取り囲む有機配位子からなる配位子環境に着目した。有機配位子保護金属クラスターの充実した幾何構造ライブラリーを活用することで実施した配位子環境のデザインから、配位子ネットワーク形成に適した官能基で導入した修飾有機配位子を検討する。そして、こうした有機配位子が金属コア上に導入された有機配位子保護金属クラスターを合成し、隣接する配位子同士で結合を介した相互連結を行うことなどにより配位子のネットワーク化を行う。配位子環境の制御から誘起される金属クラスター骨格の幾何・電子構造や種々の特性の変化を実験・理論の双方から探索し、この系独自の新奇な構造・機能の多様性の理解・解明を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

(1) 二座ホスフィン配位  $Au_{13}$  クラスターの合成は、各種  $Au(I)$ -二座ホスフィン錯体の  $NaBH_4$  による還元と  $HCl$  添加により進行する核数収斂から行った。反応実施後には溶媒洗浄による精製と結晶化からカウンターアニオンが共に  $PF_6^-$  である結晶を得た。ここで二座ホスフィンにはアキラルな dppe (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) とキラルな S-/R-DIPAMP (1,2-bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethane) の 2 種類を用いた。合成クラスターの同定はエレクトロスプレーイオン化質量分析、核磁気共鳴分光、元素分析から行い、幾何構造の決定には単結晶 X 線構造解析を用いた。光学特性は吸収・発光スペクトル測定から評価した。さらに、キラルな二座ホスフィンが配位した  $Au_{13}$  クラスターが示すキロプティカルな特性は、円偏光二色性(CD)スペクトル測定と円偏光発光(CPL)スペクトル測定から行った。また、 $Au_{13}$  クラスター構造に対して配位子の簡略化と構造最適化計算を行うことで  $Au_{13}$  クラスターモデルを構築し、さらに向かい合う 2 枚の  $Au_5$  員環におけるねじれ角( )を  $36^\circ$  から  $0^\circ$  まで(P)-ヘリシティーに対応する方向へ段階的に変化させたものを用いて、理論計算ソフト TURBOMOLE から吸収・CD スペクトル計算などを実施した。

(2) 上記 1 にならぬ、二座アルシン配位  $Au_{13}$  クラスターの合成は  $Au(I)$ -二座アルシン錯体を還元後に酸添加を行う核数収斂法を用い、溶媒洗浄による精製と結晶化により行った。二座アルシン配位子には dpae (1,2-bis(diphenylarsino)ethane) や dpap (1,3-bis(diphenylarsino)propane) を用いた。合成クラスターの同定はエレクトロスプレーイオン化質量分析と核磁気共鳴分光、元素分析から行い、結晶が得られたカウンターアニオンが  $SbF_6^-$  である dpap 配位  $Au_{13}$  クラスターに対して単結晶 X 線回折を用いて幾何構造決定した。吸収・発光スペクトル測定、TURBOMOLE により理論計算を実施して、合成クラスターを含む各種  $Au_{13}$  クラスターの電子構造を総合的に評価した。

(3) 既報の単座チオラート配位  $Au_{25}$  クラスターの合成法を参考に、1,6-hexanedithiol (HDT) を配位子に用いることで二座チオラート配位  $Au_{25}$  クラスター  $[Au_{25}(SR)_{18}]^{1-}$  の合成を行った。ネットワーク形成における生成物の評価は、吸収スペクトル測定、核磁気共鳴分光、元素分析、熱重量測定などから行った。

#### 4. 研究成果

(1) 単結晶 X 線構造解析から得られた二座ホスフィン (L = dppe, S-/R-DIPAMP) 配位 Au<sub>13</sub> クラスタ [Au<sub>13</sub>L<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> について、部分構造の Au<sub>10</sub>L<sub>5</sub> 部位における Au - Au 結合長 (d<sub>1</sub> と d<sub>2</sub>) と Cl が配位した 2 個の Au 原子と周囲の Au 原子からなる三角形間の角度 (θ<sub>1</sub> と θ<sub>2</sub>) の比較を行った。その結果、配位子架橋が関連する結合長と角度に明確な違いが確認 (図 1 において d<sub>1</sub> < d<sub>2</sub> と θ<sub>1</sub> < θ<sub>2</sub>)

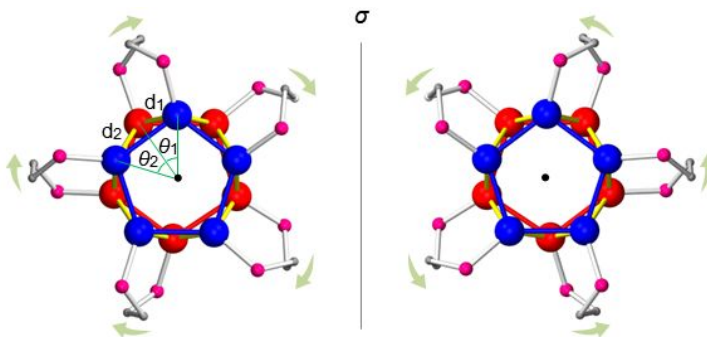


図 1 . 二座ホスフィン配位 Au<sub>13</sub> クラスタの Au<sub>10</sub>L<sub>5</sub> 部位における鏡像異性と構造パラメータ .

され、メトキシ基をもつ S-/R-DIPAMP 配位のほうが構造的な揺らぎが小さかった。Au<sub>10</sub>L<sub>5</sub> 部位に関する配位環境は (P) および (M) のヘリシティを示しているが、さらに架橋配位子により構造の歪みがあることは興味深い。そこで、実験的に得られる二座ホスフィン配位 Au<sub>13</sub> クラスタの幾何構造とキ

ロプティカル特性の相関を調べるため、[Au<sub>13</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> モデルを用いて理論計算から CD スペクトルのシミュレーションを行った。Au<sub>5</sub> 員環におけるねじれ角と CD シグナルの相関を調べたところ、実験で得られた [Au<sub>13</sub>L<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> の CD スペクトルのピーク位置や形状が理論計算でよく再現されると共に、Au<sub>13</sub> コアの非対称度に応じた CD シグナル変化 (θ = 18° でピーク強度が最大化) が見られた (図 2)。さらに、遷移密度解析を含む遷移を行うことから、電気・磁気の遷移双極子モーメントを誘起する「電荷の並進・回転」を可視化し、ヘリカルな電荷移動と Au<sub>13</sub> クラスタモデルの幾何構造との間のユニークな相関を明らかにした。その結果、コア非対称度と光学活性の間に相関を見出し、光学活性に関わる「ヘリカルな電荷移動」の視覚的理解を実現した。

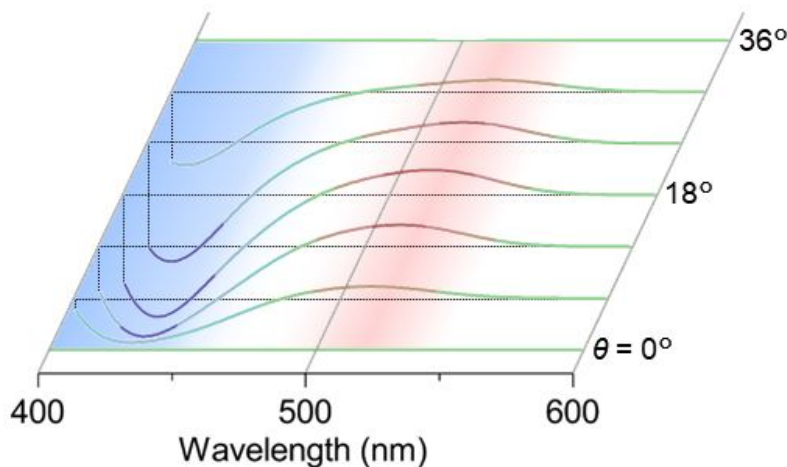
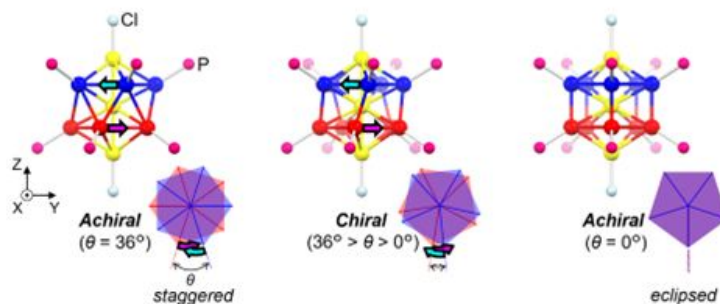


図 2 . 理論計算によるモデルクラスター [Au<sub>13</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> の CD スペクトル結果と 依存性 .

のユニークな相関を明らかにした。その結果、コア非対称度と光学活性の間に相関を見出し、光学活性に関わる「ヘリカルな電荷移動」の視覚的理解を実現した。

(2) 新たに二座アルシンが配位した Au<sub>13</sub> クラスタの合成を試み、二種類の二座アルシン (dpae, dpap) に対して合成に成功した。単結晶 X 線構造解析結果に加えて理論計算も実施することにより、配位子環境のごく僅かな変化が金クラスタの光学特性に明確な影響を与え得ることを明らかにした。

(3) 二座チオール HDT を用いた金クラスタ合成と三次元的なクラスタネットワーク形成を試みた結果、配位子鎖同士が共有結合で架橋された Au<sub>25</sub> クラスタを、コア構造を保持したまま固体として得ることが出来た。集合状態での各種評価から、ユニークな反応機構や組成などを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shichibu Yukatsu, Zhang Fan, Chen Yuxiang, Konishi Masafumi, Tanaka Susumu, Imoto Hiroaki, Naka Kensuke, Konishi Katsuaki	4. 巻 155
2. 論文標題 Diarsine- vs diphosphine-protected Au13 clusters: Effect of subtle geometric differences on optical property and electronic structure	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 054301 ~ 054301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0059607	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Saito Yuki, Shichibu Yukatsu, Konishi Katsuaki	4. 巻 13
2. 論文標題 Self-promoted solid-state covalent networking of Au25(SR)18 through reversible disulfide bonds. A critical effect of the nanocluster in oxidation processes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9971 ~ 9977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1nr01812d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shichibu Yukatsu, Ogawa Yuri, Sugiuchi Mizuho, Konishi Katsuaki	4. 巻 3
2. 論文標題 Chiroptical activity of Au13 clusters: experimental and theoretical understanding of the origin of helical charge movements	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 1005 ~ 1011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0na00833h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Sugiuchi Mizuho, Zhang Mingzhe, Hakoishi Yusaku, Shichibu Yukatsu, Horimoto Noriko Nishizawa, Yamauchi Yoshihiro, Ishida Yasuhiro, Konishi Katsuaki	4. 巻 124
2. 論文標題 Aggregation-Mode-Dependent Optical Properties of Cationic Gold Clusters: Formation of Ordered Assemblies in Solution and Unique Optical Responses	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 16209 ~ 16215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 七分勇勝、小川悠里、杉内瑞穂、小西克明
2. 発表標題 有機配位子保護Au13クラスターにおけるキロプティカル特性の評価と解析手法開発
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------