



七分 勇勝

(北海道大学 地球環境科学研究所 物質機能科学部門)

「有機配位金クラスター群のコア形状制御と光化学特性」

金原子が数～数千個集合してできたナノスケールの微粒子は、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高い注目を集めている。金ナノ粒子（粒径 2～数十 nm 程度）が触媒特性やプラズモン共鳴に由来する光応答性を示す一方、粒径 1 nm 程度の金クラスターは金ナノ粒子とは異なる独自の機能発現が期待されている。我々は、ジホスフィン ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_k\text{PPh}_2$; L^k と略) に着目した研究展開から L^k 配位金クラスターが従来とは異なる非常にユニークな構造・機能を示すことを見出し、それらの「構造と機能の相関」の樹立を行った。以下に 3 つの研究例を示す。

1. 二十面体 Au_{13} コアの高安定化と近赤外発光

“金属クラスターといえば Au_{13} ” といわれるほど有名な二十面体構造の Au_{13} コア ($[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$; C. Briant *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 201.) は、1 nm 程度の金属コアのモデル構造に、最近では Au_{25} クラスターの部分構造にもみられる。しかし、モノホスフィン配位 Au_{13} クラスター自体は、化学的安定性に乏しく扱いが困難なため、応用展開は皆無であった。我々は、酸処理により金クラスターの核数収斂が生じることを見出し、これを用いて L^2 配位の二十面体 Au_{13} コア ($[\text{Au}_{13}(\text{L}^2)_5\text{Cl}_2]^{3+}$) を得ることに成功した。また、溶液は近赤外域に比較的強い発光を示し、結晶で見られる高対称な Au_{13} コア構造は溶液中でも安定に保持されていることが示唆された。さらに Au_{13} コアを構成ユニットとした金クラスター集積体構築への足掛かりとして、 Au_{13} コアに対して *trans* 位の Cl 配位サイトの誘導化にも成功している。

2. 新奇的な Au_{11} コア形状と Frontier 軌道の孤立化

ジホスフィン L^2 を用いた合成探索から、新奇的な“非球状 Au_{11} コア”を見出した (図 1 a 上; $[\text{Au}_{11}(\text{L}^2)_6]^{3+}$)。同じ核数・電荷を持つ球状 Au_{11} クラスター (図 1 b 上; $[\text{Au}_{11}(\text{L}^3)_5]^{3+}$)

と溶液の吸収スペクトルを比べると、非球状型では可視域に強い最長波長吸収帯が観測される一方、球状型では短波長へ向かうにつれ徐々に吸光度が上昇していった (図 1 ab 中; 点線)。そこで両 Au_{11} クラスターのコア形状と光吸収特性の相関を詳細に調べるため、理論計算 ([TD]-DFT) による電子構造解析を行った。その結果、非球状型での孤立吸収帯は金コア内部での HOMO - LUMO 遷移 ($\text{Au}(6sp) \rightarrow \text{Au}(6sp)$) に帰属され (図 1 a 中・下)、理論・実験の双方からこの電子遷移が非常に効率的であることが分かった。また球状型とは対照的に非球状型の Frontier 軌道はエネルギー的に他軌道と離れており (図 1 ab 下)、さらに両軌道にはクラスターの長軸方向にのびる $6p$ 軌道成分が強く現れていた。このことから、対称性の破れによる軸異方的コア形状

(球的 0 次元 \Rightarrow 長球的 1 次元) が Frontier 軌道の孤立化を生み、結果孤立吸収帯が観測されるという、金コア形状に起因する特異的な光吸収特性を明らかにした。

3. [core+exo] 型 Au_n クラスター群 ($n = 6 - 8$) の幾何・電子構造における系統性

2 で示した [core+exo] 型 (四面体ベースのコアの末端部に二配位の Au 原子が付加) 金クラスターが、前駆体 $[\text{Au}_6(\text{L}^3)_4]^{2+}$ に $\text{Au}(\text{I})$ イオンが逐次的に付加する核数増加プロセスを経て、同一配位子 (L^3) かつ単 Au 原子刻みで得られることを見出した ($[\text{Au}_7(\text{L}^3)_4]^{3+}$ と $[\text{Au}_8(\text{L}^3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$; 図 2 上)。2 と同様 HOMO - LUMO 遷移に帰属される孤立吸収帯 (図 2 下) が見られるが、この吸収帯のピーク波長が“量子サイズ効果”からの予想とは逆の振る舞いを示すことを見出し、それらの電子構造から解釈を加えた。

この度は平成 26 年度 日本化学会北海道支部奨励賞を頂き大変光栄に思っております。本研究に関して、御指導くださった小西克明教授、一緒に実験を行っていただいた学生の皆様に深く感謝致します。この賞を励みに、今後も「構造に立脚した機能創出」を目指して日々研究に邁進していく所存です。

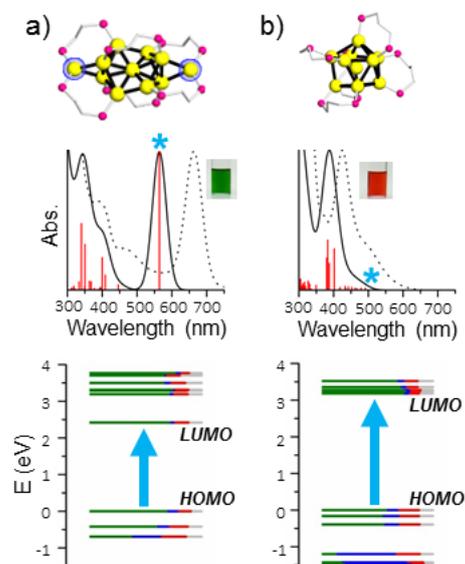


図 1. (a) 非球状・(b) 球状 Au_{11} クラスターの骨格構造 (上段)、吸収スペクトル (中段; 実線は理論・点線は実験)、エネルギー準位 (下段)。

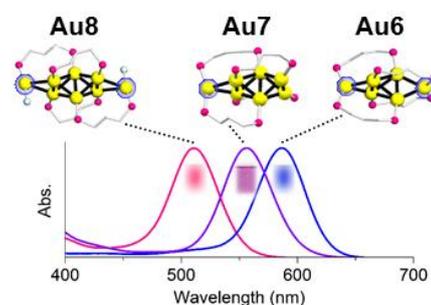


図 2. [core+exo] 型 Au_n クラスター ($n = 6 - 8$) の骨格構造 (上段) と吸収スペクトル (下段)。