



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	特異な非球状骨格を有するサブナノサイズ金クラスター類の合成と特性評価
Author(s)	亀井, 優太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11358号
Issue Date	2014-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k11358
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55551
Type	doctoral thesis
File Information	Yutaro_Kamei.pdf



博士論文

**特異な非球状骨格を有するサブナノサイズ
金クラスター類の合成と特性評価**

**Syntheses and properties of subnanometer-sized
gold clusters with unusual nonspherical structures**

北海道大学大学院 環境科学院
環境物質科学専攻 小西研究室
博士後期課程 3 年 亀井 優太郎

北海道大学
2014

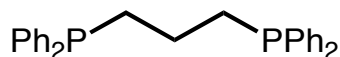
目次	i
略号・略称	iv
図表-備考、実験項	v
序章	
1. 本論文の概要	1
2. 環境問題に対するアプローチ ～環境センサー～	3
3. 貴金属ナノ化合物	4
4. 金属ナノ粒子	5
5. 金属クラスター、サブナノ金クラスター	7
6. 参考文献	18
第1章 非球状サブナノ Au クラスター類の合成	
1-1. 本章の概要	23
1-2. 金クラスターの合成法	
1-2-1. 背景 ～非球状クラスター合成についてのモチベーション	24
1-2-2. Turkevich 法、Frens 法、Brust-Shiffrin 法	25
1-2-3. その他の合成法	26
1-2-4. 本論文における合成法の分類	27
1-3. 金クラスターの骨格構造	29
1-3-1. 金クラスターの骨格構造報告例	29
1-3-2. 酸に誘起された骨格変換 ～多分散混合系から単分散 Au ₁₃ クラスターの合成～	32
1-4. 非球状サブナノ金クラスターの合成と同定	34
1-4-1. Au ₆ のコア成長反応を通じた[Au ₈ L ₄ Cl ₂](PF ₆) ₂ の合成	35
1-4-2. Au ₉ のエッチング反応を通じた[Au ₈ L ₄](NO ₃) ₂ 、[Au ₆ L ₄](NO ₃) ₂ の合成	38
1-4-3. [Au ₆ L ₄] ²⁺ の酸化による[Au ₇ L ₄](BF ₄) ₃ の合成	42
1-4-4. 二核錯体の還元による[Au ₁₁ L' ₆] ³⁺ の直接的合成	45
1-5. まとめと結論	50
1-6. 図録	51
1-7. 参考文献	53
第2章 非球状サブナノ Au クラスターの光化学特性	
2-1. 本章の概要	56
2-2. 金クラスターの可視光吸収特性	57
2-2-1. 金ナノ粒子における表面局在プラズモン共鳴	57
2-2-2. 2 nm 以下の金クラスターの光吸収	58
2-2-3. 非球状サブナノ金クラスターの光吸収	60
2-3. 非球状クラスターの構造	62

2-3-1. 二座ホスフィン配位非球状クラスターの構造	63
2-3-2. 非球状クラスターと球状クラスター	64
2-4. 構造と分光光学特性の対応	66
2-5. 非球状サブナノ金クラスターの発光特性	67
2-5-1. サブナノ金クラスターの発光特性	68
2-5-2. 非球状サブナノ金クラスター類の発光特性	70
2-6. 結論	72
2-7. 図録	73
2-8. 参考文献	77
 第 3 章 Au ₈ クラスターの酸化還元特性	
3-1. 本章の概要	79
3-2. 金クラスターと酸化還元	80
3-3. 均一系での Au ₈ クラスターの酸化還元挙動	82
3-4. Au ₈ クラスターのボルタンメトリーと分光電気化学測定	84
3-4-1. セル構成、測定条件	84
3-4-2. Au ₈ クラスターの Cyclic Voltammetry (CV)	86
3-4-3. Au ₈ クラスターの分光電気化学測定 (SEC)	86
3-4-4. ボルタンメトリーにおける 1 と 2 の違い	89
3-4-5. Cl ⁻ の滴定	89
3-4-6. 他の Au クラスターとの比較	92
3-5. 結論	94
3-6. 図録	95
3-7. 参考文献	98
 第 4 章 非球状 Au ₈ クラスターの誘導化	
4-1. 本章の概要	100
4-2. 誘導化の方向性 (戦略)	101
4-3. 非球状 Au ₈ クラスターの誘導化	102
4-3-1. ハライド (Cl, Br, I) 配位子	102
4-3-2. チオレート配位子	103
4-3-3. アセチリド配位子	107
4-4. 構造と吸収・発光特性	109
4-4-1. 誘導体の構造と分光学的性質	109
4-5. 結論	117
4-6. 図録	118
4-7. 参考文献	128
 第 5 章 非球状 Au ₈ クラスターの金属イオンに対する応答	
5-1. 本章の概要	130
5-2. 環境センシング材料	131

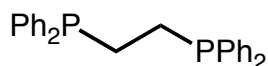
5-3.	化学センサーとしての金ナノ粒子	131
5-4.	Au ₈ クラスターの金属イオンに対する応答活性	132
5-5.	水銀イオン検出の感度と選択性	135
5-6.	結論と今後の計画	139
5-7.	図録	140
5-8.	参考文献	146
終章		
	本論文における結論	149
業績リスト		150
謝辞		153
参考論文		
1.	Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 2011 , 50, 7442	
2.	Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, <i>Chem. Commun.</i> , 2012 , 48, 7559	
3.	N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2013 , 135, 16078	

略称・略号 (Abbreviations)

L: Ligand の略、本論文では 1,3-bis(diphenylphosphino)propane を指す



L': L のメチレン鎖が 2 つのもの 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane



基本的に本研究において合成されたクラスターの二座ホスフィンは上記に種類を用いている。

dppp: 1,3-bis(diphenylphosphino)propane

dppe: 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane

dpph: 1,6-bis(diphenylphosphino)hexane

dppo: 1,8-bis(diphenylphosphino)octane

Ar: Aryl、芳香環

Ph: Phenyl、フェニル基

py: C₅H₅N、ピリジル基 (N が 3 位、4 位にあればそれぞれ 3py、4py とした)

tol: tolyl

Me: Methyl

DCM: Dichloromethane

MeCN: Acetonitrile, CH₃CN

Abs: Absorbance、吸光度

Int.: Intensity、発光強度に対して用いた

UV-vis: Ultraviolet-visible、紫外可視吸光分光のことを指す

PL: Photoluminescence

ESI-MS: Electrospray ionization-mass spectrometry、エレクトロスプレーイオン化質量分析を指す

X-ray: 単結晶 X 線回折

NMR: Nuclear Magnetic Resonance、核磁気共鳴分光を指す

図表-備考 (Remarks for figures and tables in this thesis)

・ 投稿論文の図表を直接使用した場合は、“from ref [x]”のように記し、投稿論文の図表を参考にして作成した場合には、単に関連文末に ref[x]のように記した。

・ 単結晶 X 線構造解析によって得られた Au クラスターの構造の中では、各原子を色分けして表示してある。グレーのワイヤー^Yは C、金色^Yは Au、オレンジのワイヤー^Yは P、黄緑^Yは Cl、紫^Yは S、赤^Yは O、薄い水色^Yは N を表している。それ以外の原子については、各図のキャプションに示した。また、必要に応じてワイヤー表示をボール&スティックに変えてあるが、色の対応は同じである。

実験項 (Experimental)

装置: 本論文に関わる実験において用いた装置を以下に記す

ESI-MS: Bruker Daltonics Co.Ltd., microTOF-MS

UV-vis: Jasco corp., Type V670 and V550

X-ray: Bruker AXS Co.Ltd., APEX II, Mo 線源

Electrochemistry: BAS Co. Ltd., Electrochemical analyzer C600,

Spectroelectrochemistry: ALS Co.Ltd. SEC2000

NMR: JEOL 400 MHz NMR

Light Source (第 4 章): Asahi spectra Co.Ltd

試薬:

試薬はすべて試薬会社から購入したものをを用いた。第三章では、電気化学測定前に精製してから使用した。本文にてその旨について述べてある。塩化金(III)酸・4水和物 (>47.5 % for gold) はKojima Chemicalsから購入した。以下に試薬についてまとめた表を記す。

Wako = Wako Pure Chemical Industries、Aldrich、TCI = Tokyo Chemical Industriesである。

エタノールはKawajiri Kogyo、それ以外の溶媒はKanto Chemicalsから購入した。

Reagent	Company	Remarks
3,5-Bis(trifluoromethyl)benzenethiol	TCI	> 98%
4-Fluorobenzenethiol	TCI	
4-Chlorobenzenethiol	TCI	
4-Bromobenzenethiol	TCI	
Benzenethiol	TCI	
3-methoxybenzenethiol	TCI	
<i>p</i> -toluenethiol	TCI	
4-Nitrothiophenol	TCI	
Tetrabutylammonium hexafluorophosphate	TCI	
Tetrabutylammonium trifluoromethanesulfonate	TCI	
<i>n</i> -Hexylmercaptan	TCI	
Potassium hexafluorophosphate	TCI	
Silver tetrafluoroborate	TCI	
2-mercaptopyridine	Aldrich	99%
4-mercaptopyridine	Aldrich	
Tetrabutylammonium tetrafluoroborate	Aldrich	
Tetrabutylammonium chloride	Aldrich	97%
Potassium hexafluoroantimonate	Aldrich	
1,3-Bis(diphenylphosphino)propane	Aldrich	
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane	Aldrich	
<i>p</i> -Nitrobenzenethiol	Wako	>97%
Potassium iodide	Wako	
Potassium bromide	Wako	
Triphenylphosphine	Wako	
Sodium borohydride	Wako	
Silver Nitrate	Wako	98%
1-Dodecanethiol	Wako	

序章

1. 本論文の概要

本論文は、見た目（肉眼）での判定や汎用な分光機器での検出を可能にするような化学センシング材料素子開発の基礎的研究について述べている。特に 1 nm 以下のホスフィン配位サブナノメートルサイズの金クラスターが、ナノ粒子のような比較的大きい粒子と異なり、1) 幾何構造や酸化状態に依存した特異的な可視光吸収・発光を示す点や、2) 弱い Au-Au 結合によって容易に組み換えを起こす点、3) 構造的な知見がつかみやすい点に着目し、環境汚染物質に対して色の変化や光吸収発光強度の違いによって判定が可能な、クロモジェニックな化学センシング系の構築の基盤となる内容を目指した。研究分野は、環境科学（化学）、クラスター科学、錯体化学、超分子化学、分析化学に相当する。本文は序章から五つの各章と終章の計七章で構成した。

序章は研究背景について述べた。環境問題における化学センサーの役割にはじまり、後半は金クラスターの歴史について触れた。

第 1 章は、1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe)、1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp) などのジホスフィン配位子によるキレーション効果を積極的に利用することで、七核の $[\text{Au}_7(\text{dppp})_4]^{3+}$ 、八核の $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ などの新規なサブナノ金クラスター群を合成し、同定は単結晶 X 線構造解析、NMR、ESI-MS によって行った。

第 2 章では、これら非球状クラスターの紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、これらクラスターが示す特異な吸収・発光特性がその四面体ユニットと *exo* 位にある金との距離及び、その *exo* Au の数の違いに由来しているということを示した。このスペクトルは、既知の球状構造をとるクラスターが可視域全域にわたるブロードな吸収を示すのと対照的であり、共同研究者により合成された[core+exo]型の構造をとる Au_{11} クラスター ($[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$) にも共通することから、*exo* 位に Au 原子をもつ非球状型クラスターに特有の性質であると結論づけた。また、この洞察が発光スペクトルでは必ずしも一致しない点について議論を行った。

第 3 章では、非球状八核クラスターが二種類の異性体構造をもつこと、それらの吸収・発光特性に違いが見られることに焦点を当て、溶液中での酸化還元によって可逆に変換できることを明らかにした ($[\text{Au}_8^{2+}] \rightleftharpoons [\text{Au}_8^{4+}]$)。さらにこれを電気化学測定により詳しく調べたところ、サイクリックボルタメトリーでは両クラスターは異なるボルタモグラム特性を示すが、ともに比較的大きなポテンシャルギャップを示す可逆な酸化還元波であった *in situ* の吸収スペクトル測定からは、これらの酸化還元波が $[\text{Au}_8^{2+}] \rightleftharpoons [\text{Au}_8^{4+}]$ に帰属されることを明らかにした。配位性アニオン種である Cl^- の滴定実験、他のクラスターとの比較により、ボルタモグラムにおいて見られるエネルギーギャップが本質的な $[\text{Au}_8^{2+}]$ および $[\text{Au}_8^{4+}]$

の酸化還元電位に由来していることを見いだした。

第4章では、以上のような知見をもとにして、 Au_8 の二つの配位活性サイトを利用した誘導化について述べている。第三章で明らかになった $[\text{Au}_8^{2+}] \rightarrow [\text{Au}_8^{4+}]$ の酸化反応を伴う Cl^- の求核付加を拡張して、他のハライドやチオレート、アセチリドの導入を行い、単結晶 X 線構造解析によってそれらの配位子が位置特異的に導入されたことを明らかにした。チオレート型では硫黄原子に結合したアルキル基、アリール基がクラスター長軸方向に沿って遠ざかるように配向しているのに対し、アセチリド型は、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合が長軸と垂直方向に配向した構造をもっていることがわかった。他の種類の配位子も導入可能であるが、いずれも [Core+exo] タイプの $[\text{Au}_8^{4+}]$ 骨格構造を保持した状態で導入されたため、配位子の立体的な影響やイオニックな影響は、骨格構造を著しく変えるほどには寄与しないということを明らかにした。しかしながら、この配位サイトにおける配位子の摂動から、結合距離、角度などのわずかな構造の変化が吸収スペクトルや発光スペクトルに影響を与えることを示した。

第5章は、センシング材料への展開として、 Au_8 クラスターの金属イオンに対する応答性についての検討を述べている。 Au_8 クラスターは水銀イオンに対して選択的に応答活性を示すことがあきらかとなり、その選択性は、複数の異種金属イオンが共存する系中でも発揮されることを示した。水銀イオンに対する検出下限を Stern-Volmer プロットにより見積もったところ、 $7.5 \mu\text{M}$ であった。さらに金属カチオンとの相互作用が予想されるピリジル基、カルボキシ基を含むチオレート配位子を導入し、同様に感度試験を行ったところ、感度の向上が観察された。

終章は本論文のまとめと全体を通じての結論である。以上のように本学位論文では、特異な非球状構造を有する新規サブナノ金クラスター類の合成ルートを確立し、そのユニークな光化学特性、電気化学的特性を明らかとすることに成功した。さらに、特定のアニオン性配位子を位置特異的にクラスター上に導入する手法を見いだし、今後分子認識などを利用して戦略的に化学センサー等へと応用するための分子設計指針の基盤を得た。

2. 環境問題に対する化学的アプローチ ～環境センサー～

<概要>

近年、環境問題として特に問題視されているのが地球温暖化問題、オゾン層破壊、水質・土壌汚染、廃棄物処理である。いずれの問題も無視することはできないため、様々な方向から取り組みがなされているものの、これからも継続的に解決していかなければならない問題は膨大に残されている。そもそも環境問題を解決すべき理由は、人間の健康はもちろんのこと、地球上の生命体の保守・進化を支えるためであり、その根源には人類の欲求を満たすための多種多様な目的がある。この目的を達成するためには、はるかに時間がかかり、一人の人間の一生をかけてもおそらく達成しえない。そのうえ、それらの課題を解決していく過程で、地球環境問題の深刻化により人間の健康だけでなく他の生物種の存続も危ぶまれるかもしれない。したがって、現状の人間の健康や「豊かさ」を保つためにも、急激に悪化しつつある地球環境の改善・修繕と保護の方法を見つけていかなければならない。

人類の活動は温暖化、森林破壊、砂漠化、生物多様性の減少などをもたらしたと考えられている¹。しかしその一方で、自然科学の発展によって自分たちの手で環境を修復する技術や、有用な物質をつくり出すべを学び、実践してきた。地球上に存在するあらゆる物質は原子、分子から構成されており、分子を理解・制御するのが「化学」の役割である。例えば近年問題視されている枯渇資源の代替エネルギー開発や、CO₂の排出削減、放射性汚染物質の除去、無害化などの問題の解決には、化学は最も重要な学問・研究分野である。

環境問題に対する科学的アプローチとして、(1) 環境修復 (2) 省エネルギー、省プロセス化 (3) 環境モニタリング (4) グリーンケミストリーやサステナブルケミストリーが挙げられる。ごく最近では、無限的に利用可能と考えられる再生可能エネルギーの積極的活用がうたわれている。このような中で、人間が健康で豊かな生活を維持していくには、いかに環境汚染を抑えるかということが重要になってくる。(3)のモニタリングは、水や大気、土壌中の有害物質の濃度などを継続的に調査することで、非常事態を事前に回避できることや、長期的に存在する問題の原因を探る手がかりになるなどのメリットがある。最近では、より簡便に計測できる分析ツールとして化学センサーの開発が望まれている。化学センサーとは、対象となる特定の物質との反応や相互作用を利用して、分離することなく選択的に計測できるツールのことである。このセンサー材料において、理想的には (1) ターゲットに合わせて自由に調節ができて分子設計が容易であること、(2) 高感度、高選択性、(3) 低毒性であること、(4) 低コスト、(5) より簡単な検出方法 で判定できることが求められる^{2,3}。

しかし、このような理想的なセンサー材料は少なく、その裾野を広げるためには革新的

な新規材料の開発が望まれる。そこで本研究では、より簡便な色で応答するクロモジェニックなセンサー材料の開発を目指し、10 個程度の金属原子から構成されるサブナノサイズ金属クラスターに着目した。

＜環境化学センサー＞

上述のように、化学センサーは対象物質の分離を必要とせず、化学現象に基づいた選択的な計測ができるツールである。化学センサーには複数種類があり、生体物質、イオン、ガス、湿度などを対象にしたものから、人工的な知覚センサーも含まれる。これらセンサー材料は化学量の変化を人間が検出可能なレベルの信号に置き換える必要があり、究極には見た目（肉眼）や汎用の分光光度計で判定可能なものが望ましい。最近では、こうした化学センサーは、徹底的に無駄をなくすための省エネルギープロセス、不純物や不要物を嫌う工業プロセス、農業、ライフサイエンス、そして上述の環境モニタリングにおいても有用であるため注目が集まっている^{4,5,6}。環境モニタリングにおいては、大気質、水質、土壌の汚染を調査するため、法律や条例などによって定められている基準以上の感度（より高い応答性）、そして精度、選択性が求められる。また、分解性のサンプル分析や、あらゆる地域における異種多数サンプルの分析を行っていくには迅速性も求められるため、色で簡単に判定できるクロモジェニックな材料の開発は重要である。

金属錯体などの金属化合物は、金属中の電子遷移に基づいた多様な色を示し、配位子交換や金属の酸化還元による配位環境の変化、中心金属から有機分子へのエネルギー移動、電荷移動などの反応性を有する⁷。さらに、構成金属数が数十から数千の金属ナノ粒子は、プラズモン共鳴現象によって外部環境の誘電率などの変化から分光学的性質への変化へ変える原理を利用したセンシング系の開発が行われている^{8,9,10}。これらは、金属化合物の豊富な電子が形成する軌道によって本質的に作りだされるものである。したがって、化学センサー系を構築するにあたって、有機分子のみで構成されるものよりも金属を含むものは高い汎用性が得られるものと期待される。

3. 貴金属ナノ化合物

遷移金属を中心とした金属ナノ化合物は単一分子中に有機物（配位子）と中心の無機物（金属）を持っており、バルクの金属が示さないような構造や電子的性質に注目が集まっている¹¹。特に、貴金属元素（Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, (Cu, Hg)）は、バルクの状態では他の金属に比べ反応しにくい。これは電子的な閉殻構造をとりやすいことによるものである。また貴金属化合物は、触媒として用いられることも多く、例えばパラジウム錯体は鈴木-宮浦カップリングや根岸カップリングをはじめ、0 価と 2 価の間で可逆的に基質の

レドックス反応を触媒するとして、様々な反応に用いられる。その他の金属についても多くの触媒反応に用いられている¹²。

他にも配位子交換能や酸化還元特性あるいは吸収発光特性など「機能」という点でまだまだ、開拓の余地が残されている物質群である¹³。一般的にこれらのナノ化合物は、そのサイズによって性質が異なるため、サイズ領域での分類が有効である。Figure 0-1 に金属ナノ粒子のサイズ階層を示した。この図は金の場合について示してある。数十から数千の金原子で構成された場合にはナノ粒子やクラスターと呼ばれ、2 nm～100 nm 程度の粒子径でプラズモン共鳴現象を示す¹⁴。1 nm 以下の 5～20 個程度の金原子で構成される場合には、サブナノサイズクラスターとよび、この領域では金属微粒子特有の表面プラズモン共鳴現象は示さず、分子的な電子特性を示す¹⁵。それよりも小さい領域では錯体がある。この錯体とサブナノクラスターの間の境界はあいまいであるが、錯体の場合には金属間には弱い相互作用が働く事で結合しているが、クラスターの場合には 2 つ以上の共有結合的な金属間結

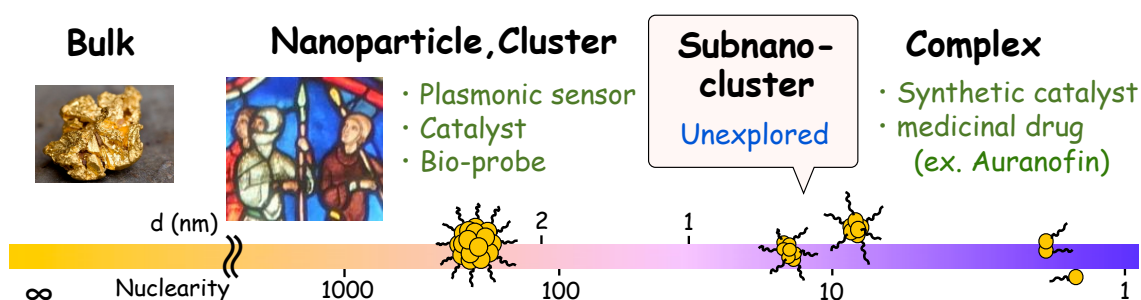


Figure 1. Illustration of size hierarchy in gold nano compounds

合を有している、そして金錯体は Au(I)同士の結合が主である（混合原子価錯体の例は極めて少ない）という点に違いがあると考えられる。そのため 2 核錯体の金原子間の結合距離は、金クラスター中の金原子間結合よりもやや長い¹⁶。

4. 金属ナノ粒子

物質・粒子がナノサイズまで小さくなると、その電子構造のエネルギー準位離散化によって多様な機能が発現することが知られている。粒子径が数 nm から 100 nm 程度のナノ粒子^{*1} は、量子サイズ効果によって自由電子の束縛（閉じ込め）が起こり、電子が表面に局在する現象がおこる。この局在化によって電子構造が離散的になり、バンド構造を持つようになる。これと同様にナノ構造は、例えば、室温で活性な触媒、巨大磁気抵抗を示す人工格子、分子形状を選択的に形成させることのできるゼオライト（ミクロ孔材料）といった実用例が報告されるほど科学的に興味深い物性を有している¹⁷。

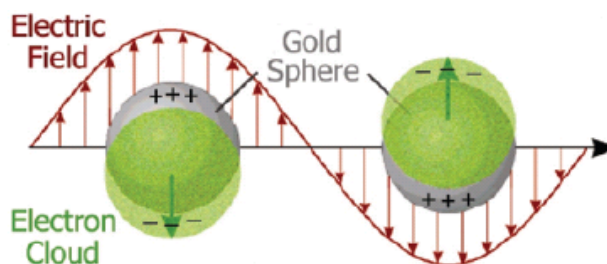


Figure 2. Illustration of plasmon polariton in gold nanoparticles

貴金属ナノ粒子では、このバンドの伝導電子が、粒子表面に入射したある特定の光と共鳴周波数で相互作用し価電子帯に遷移する、あるいは電場の作用により振動する。結果として分極することで、一種のプラズマのような振る舞いを示す。そしてこの分極を緩和するために往復振動が起こり、電子の移動方向とは反対方向に電場が生じる。これが局在化した表面プラズモン共鳴（Localized Surface Plasmon Resonance：LSPR）と呼ばれる現象である^{18,20}。その結果、色を呈したり、局所的な電場の増強が起こる（入射光に対して約10倍電場の増強が起こる。このような増強された光エネルギーを色素などの光反応活性な部位へ送り込む（光によって電子の輸送速度を速める）仕組みを光アンテナと呼ぶ¹⁹。この共鳴振動数は物質種によってもそれぞれ異なり、貴金属元素では金や銀が可視領域においてプラズモン共鳴に由来した吸収バンドを示すことから、特に興味をもたれている（それぞれのナノ粒子は赤～茶、黄～茶を呈する）。さらに、LSPRは、形（shape）によって分極の仕方も異なることが知られている。例えば sphere 状と rod 状のナノ粒子では、吸収波長に違いを生じることも分かっている。配位子などの周囲の環境が変化したり、粒子同士が近づいて双極子-双極子相互作用することで表面の誘電率に変化が生じ、プラズモン共鳴の吸収波長が変化する。以上のようなプラズモン共鳴現象を利用して様々なセンサーに応用されている²⁰。

しかしながら、これらに共通する課題は、粒子同士が近づいて誘電率が変化してしまったり、凝集してしまい粒子径そのものが変化してしまうのを防ぎ、コントロールすることにある。そのためにチタニアに担持したり、金属電極表面に固定化するという工夫がなされている²¹。

※ 1 IUPAC の定義による

5. 金属クラスター、サブナノ金属クラスター

金の場合、2 nm 以下（金原子およそ 200 個以下）のサイズでは離散的なエネルギー準位のために、表面局在プラズモン共鳴現象は示さない。このとき、金属中心の電子遷移に基づいた可視域に吸収帯、発光帯が現れる。1 nm ~ 2 nm では、ナノ粒子よりも主に「ナノクラスター」とか「クラスター」という言葉が用いられる。そして、ナノ粒子もふくめてこれら金属微粒子はサイズに応じてその物性が変わるというように考えられてきた²²。特にチオレート保護のクラスターにおいては、サイズが小さくなるにつれて、電子構造が離散的になることでサイズに応じた規模の電気化学的なエネルギーギャップが観察されることが明らかにされた¹⁵。また触媒作用も、サイズの小さいもので高い活性を示すということも知られている^{23,24}。このようにクラスターでは、より大きなナノ粒子系とは異なる電子的性質や光学的性質を示すことも徐々に明らかにされてきた。

これらナノ粒子、クラスターのポテンシャル構造は、バルク金属の井戸型ポテンシャルの連続的なポテンシャルと分子的な調和振動子の離散的な電子構造のちょうど間のような構造に近似される。あるサイズまで小さくなると、その離散的な電子のエネルギーの差が熱エネルギーよりも大きくなるために、低温での比熱や磁性に顕著な変化が現れることが 1960 年代に明らかにされた。これを久保効果と呼び、金属クラスター（Au、Ag、Cu、Pt、Pd）の物性への興味が一気に高まった²⁵。しかしながら、2 nm 以上のナノ粒子系とは対照的に、クラスター系の構造やサイズについての同定方法の技術が発展していなかったために、応用展開の例が少なかった。しかし、2000 年代に入り次第に X 線構造解析などの同定方法が確立されると、様々な分野への展開がされ始めた^{21,26}。

<金属クラスターの特長>

金属錯体、有機金属と比較したとき、金属クラスターには、

- ・ 構造の特異性に起因した、単核では為し得ない触媒反応
- ・ 多段階・多電子の酸化還元反応
- ・ 多数の金属原子による相乗効果（反応活性点が 2 つ以上になる可能性がある）など

といった利点が期待される。これは、バルクとは異なる物性を示す「表面」の存在が大きく関与していると考えられる。10 nm 以下の金属微粒子では、さらに 5 nm よりも小さいクラスターサイズに近づくと、バルクの金属に比べて圧倒的に表面の面積の割合が大きくなる。二十面体構造をもつ M_{13} クラスターでは 90%以上を表面が占めており、粒子径（外接球^{*2}）が 3.3 nm の 561 核のクラスターでは 45 %の割合で表面に占有されている。頂点の割合は、表面積と同様に 13 核で最大となるが、縁（辺）の割合は 13 核で最小となっている²⁷。

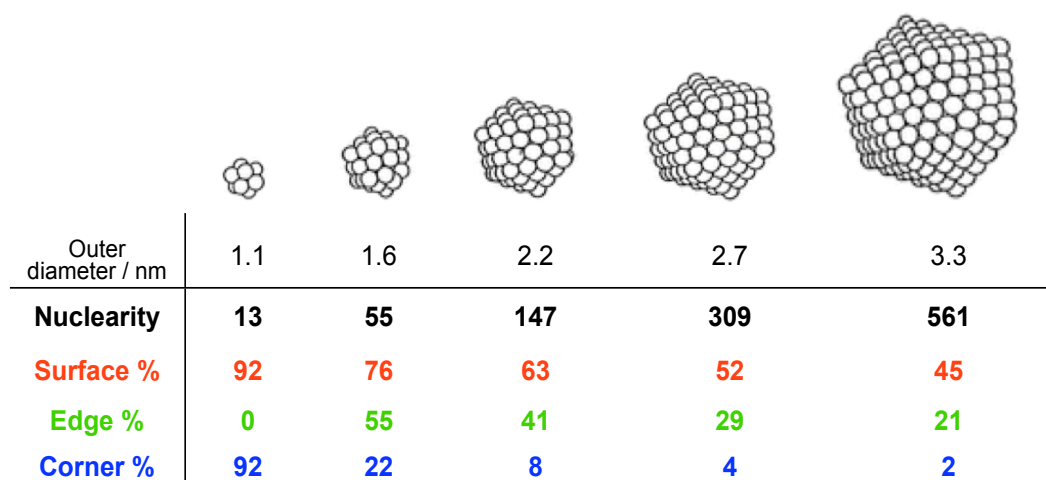


Figure 3. Illustrations of icosahedrons and table of surface, edge, corner % in metal cluster with icosahedral core geometry. This figure is modified the configuration of the table in ref [27]

金属クラスター触媒の反応活性点がこの頂点にあるともいわれており、より小さいサイズのクラスターで触媒活性が高いという結果も合理的に説明することができる。このようなサイズに依存してその構造上のパラメータが大きく変わり、結果としてその性質が大きく違ってくるというアナロジーは、クラスター科学において重要な点である。

クラスターの粒子サイズ-構造を制御するために、異なる配位子（ポリマーや弱配位性のものが用いられているときやサイズが大きいナノ粒子を用いた場合に「安定化剤」や「表面保護剤」とも呼ばれる）を用いたクラスターの合成についてこれまで広く検討されてきたこともあり、クラスターやナノ粒子系においてもう 1 つ重要なのは、表面配位子の構造、種類である。この表面配位子の構造や種類によって、クラスターの電子的な機能を引き出すことも可能となりうるからである。

※1 通常は内接球を粒径としている。原子の直径を0.288 nmとして算出されている²⁷。

＜金クラスター＞

数ある金属元素の中でも、金は、最外殻に $[5d^{10}][6s^1]$ の電子配置を持ち、イオンの状態、例えばAu(I)は $[5d^{10}][6s^0]$ 、Au(III)は $[5d^8][6s^0]$ 、Au(-1)では $[5d^{10}][6s^2]$ と化合物であっても他の金属種に比べて電子的な閉殻構造をとりやすく安定であると推測できる。バルクの金は、室温では空気と反応することがなく極めて安定であり低毒性であるために、ネックレスなどのジュエリーや、お寺の装飾、歯のインプラントなどに用いられていたり、金(I)の錯体においては、関節症の経口薬などが知られている^{※2}。また、紀元前500年～400年には古代ギリシャにて金の微粒子によって色付けられた装飾品（Lycurgus cup, Figure 4）が使用されていたほどに、古くから貴重な材料として扱われていたようである（Lycurgus cupは、光を透過させて見た場合は赤色に、光を反射させて手前側から見た場合は緑色に見えるというコロイド状粒子の性質と金ナノ粒子のプラズモン共鳴に由来した色の関係を利用したものである）。



Figure 4. Pictures of Lycurgus cup before (left) and after (right) light irradiation and irradiation. This pictures are from British museum's HP.

このような高い安定性のため、触媒不活性であるとまで考えられていたが、1987年にM. Harutaらによって、ナノサイズの金粒子にすることで始めて触媒活性を示すことが明らかにされた²⁸。そして、COに対し高い選択性と高い酸化反応性示したことから、金における特異的な触媒活性が明かされ注目を集めた。これがきっかけとなり、ナノ粒子やクラスターの領域では幅広く触媒としてのスクリーニングが行われてきた。昨今では金錯体は有機合成において合成触媒として用いられるなどしている²⁹。

※2 金のナノ化合物の薬効は中世から知られていた。結核や梅毒の検査薬として使われていたという記録があり、現在でもその検査方法は部分的に受け継がれているようだ。その中で、1920年代にR. Kochら、J. Foresteirらによって金錯体を利用した静菌作用や関節炎への薬効が明らかにされた。そして抗リウマチ剤として用いられてきたミオクリシンやソルガノール、オーラノフィン（リドーラ（Ridaura）というブランド名のジェネリック医薬品。

腎臓障害、肝臓障害、貧血、下痢や軟便などの副作用が知られている)の開発にまで至った。また、B. Rosenbergらによって白金錯体であるシスプラチン ($\text{cis-[Pt(NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) が抗がん剤 (制がん剤) としての活性があることが明らかにされてから、金属化合物を使った抗がん作用の研究が広くなされるようになり、最近ではAu(I)-ホスフィン錯体が、抗がん剤としての可能性を示唆したという報告例もある。その他にも抗HIVウイルス活性を示唆した一般的に使用されているのは金(I)錯体であり、チオレートあるいはホスフィン錯体が主流となっている。特にAu-P結合が薬理作用に寄与していると考えられており、現在は機構の解明とともに水溶性配位子の開発などが行われている³⁰。

以上は比較的最近のことであるが、金微粒子の科学的な研究は1857年にM. Faradayの発表をきっかけに広まって行った³¹。1910年にはG. MieがMaxwellの方程式を使って、赤色の金コロイドの光学スペクトルの再現に成功したことで、金コロイドが示す赤色についての理解がされた³²。しかし、それ以降この金属微粒子について、しばらくは際立った知見が得られなかったが、1950-60年代には金属クラスターの合成や特異な物性が明らかにされはじめたことで興味が集まった³³。現代主流となっている還元剤による金クラスターの合成法は1966年にMalatestaらが初めて報告し³⁴、その数年後には単結晶X線構造解析によって、 $\text{Au}_{11}(\text{PAr}_3)_7\text{I}_3$ および $[\text{Au}_9(\text{PAr}_3)_8]^{3+}$ (カウンターアニオン: PF_6^-) の幾何構造が報告された (Figure 6) ^{35,36}。

その後、1970年代からD. M. P. MingosやNijmegenの研究グループを中心として、ホスフィン配位子を有する様々な組成・構造の金クラスター類が合成、単離されていった³⁷。とくに有名な金クラスターである、Cuboctahedron構造をもつ Au_{55} クラスターの合成³⁸(1981)によって、単一サイズ(約1.4 nm)分布でのAuクラスターの合成に興味もたれた (Figure 5)。さらに同じ年にC.E.Briantらにより Au_{55} の部分構造であるIcosahedron骨格をもつ Au_{13} クラスターの結晶構造が報告された。その後、Teoらが、 $[\text{Au}_{39}(\text{PAr})_{12}\text{Cl}_6]^{2+}$ や³⁹(Figure 7)、銀と金の合金化によってIcosahedron骨格が2つ、3つ頂点で連結した構造を報告し⁴⁰、これをクラスターがビルディングユニットとしてさらに大きな構造体を形成することが可能であるということを示唆した例であるとし、「Cluster of clusters」と分類した。

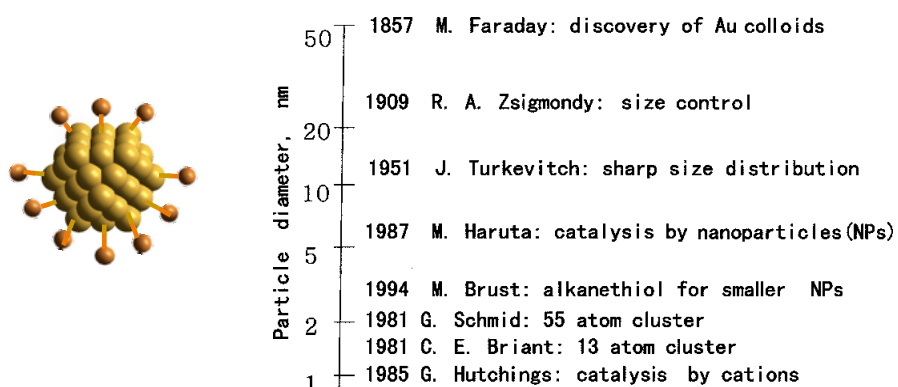


Figure 5. An image of $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ cluster (characterized by Mass spectra) and history of size-controlled synthesis of Au clusters / nanoparticles with particle-diameter.

ホスフィンが配位した金クラスターは、 Au_{13} の二十面体をベースにした骨格構造をもつクラスターが1969年の $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{SCN})_3$ の幾何構造の報告⁴¹をはじめとして～1984年に多数報告されていった。 $(\text{Au}_4 \sim \text{Au}_{11})$ 、次章参照^{42,43}。そして、Auだけでなく、PdやPt、Coなど他の金属との合金化についての検討がなされていくようになったが⁴⁴、いずれにしても同定方法が困難であることと、不安定性などが示唆されたことからしばらく注目されない時期があった。

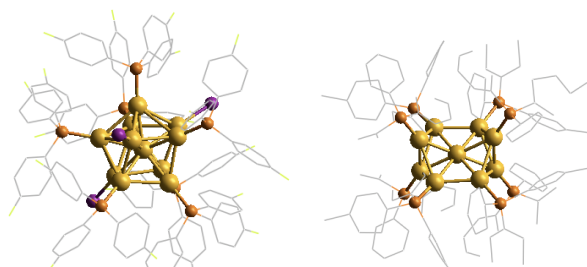


Fig. 6. Parts of crystal structures of $\text{Au}_{11}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3)_7\text{I}_3$ (Left) and $[\text{Au}_9\{\text{P}(\text{p-tol})_3\}_8]^{3+}$ (Right) from ref [42, 43]

しかし、後述する金ナノ粒子合成への興味が高まった背景のなか、2000年には四面体構造をもつ Au_{20} の合成が行われ (MS, TEM)、2007年には、Y. ShichibuらがTeoの定義したCluster of clustersの頂点共有二十面体二量体の構造をとる、ホスフィン／チオレート混合配位子の金25核クラスターの合成を報告した⁴⁵ (Figure 8)。この報告によって、AuだけでCluster of clusters構造が形成できるということが示された。

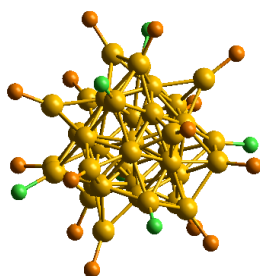


Figure 7. Au-P core structures of $[\text{Au}_{39}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]^{2+}$. Ref [39]

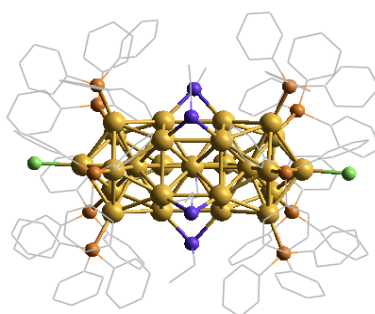


Figure 8. Core structure of Bicapped icosahedral gold cluster reported by Y. Shichibu et al., ref [40]

一方で、金ナノ粒子の合成においては、単分散（粒子径が一様に近い）な粒子の合成手法が研究され、1994年にはB Brust、Schiffrinらが、二相系での簡単なチオレート保護Auナノ粒子の合成法について報告をしてから（第1章参照）、チオレートを保護剤（配位子）としたAuナノ粒子／クラスターの合成方法の開拓が行われて行った。例えばWhettenらにより Brust法を用いた様々なサイズのAuナノ粒子の合成（LDI-MS）が報告されるなど、2000年代には、粒径をそろえたクラスターを合成する技術が確立され、さらにはそれらの機能や物性について詳しく調べられた⁴⁶。

その後、2007年にKornbergらによって *p*-Mercaptobenzoic acid (*p*-MBA)と HAuCl_4 の NaBH_4 還元により、 $[\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}]$ を合成し、チオール保護金クラスターの単結晶構造を初めて明らかにした(Figure 9)⁴⁷。これは、Au(I)-thiolate オリゴマーがクラスターの70%を被覆しており、のちのチオレート保護金クラスター類の基本的な構造様式を持っている。さらに、この Au_{102} クラスターのDFT計算などを通じて2つのicosahedronが7つの金原子で融合した Au_{19} が中心のコアを形成しているということが明らかにされた⁴⁸。さらに、2008年には上述の構造様式をもつ $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}][\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]$ の単結晶構造をR.W.Murrayらが報告した⁴⁹。これは Au_{13} コアのまわりにAu(I)-thiolateオリゴマーがキレートして結合した構造になっている⁵⁰ (Figure 10)。

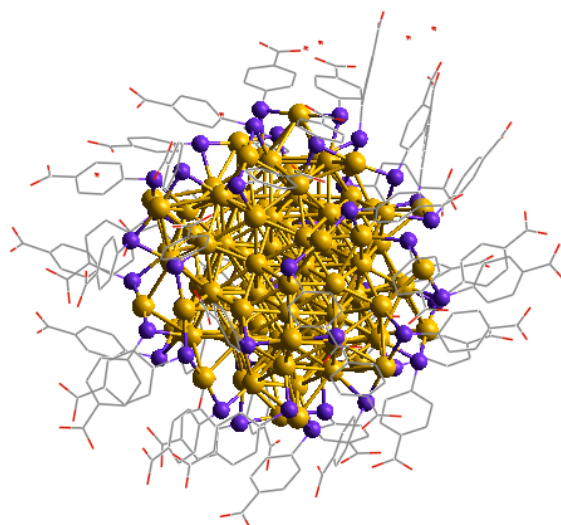


Figure 9. Structure of $[\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}]$ (ref [47]).

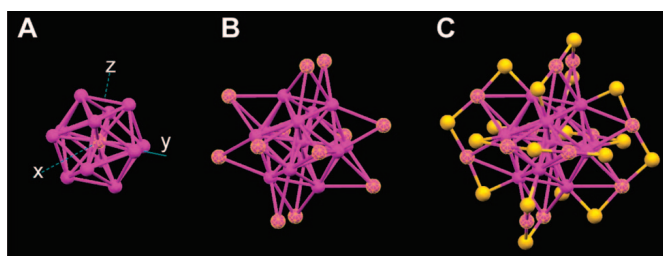


Figure 10. Structure of $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]$. **A** shows centered icosahedral Au_{13} core and **B** shows added attaching-Au atoms to **A** and **C** shows full-capped structure by Au(I)-thiolates. This figure is from ref [49, 51], Jin's report.

このような二十面体 Au_{13} コアは、バルク金の最密充填配列から導出することが可能で、幾何学的に閉殻であることから、そのまわりがstaple ligandと呼ばれるAu(I)-Sオリゴマーにより保護されていることで、この Au_{25} クラスターは特異な安定性を有する。このような安定性から、様々な応用展開についての検討がなされている。 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^0$ 、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^+$ の異なる酸化状態を含めて、現在最もよく調べられているクラスター類といっても過言ではない⁵¹（Google Scholarによる検索では 2010年以降の Au_{25} を研究対象とした学術文献が1000件にのぼっている。2014年2月現在）。最近では、ホスフィン配位子をもつクラスターの Au_{14} や、 Au_{20} 、 Au_{22} 、 Au_{24} といった核数のクラスターの結晶構造が相次いで報告された⁵²。いずれも、既報のクラスター骨格を部分構造とした構造をとっている点が特徴として挙げられる。一方、チオレート保護金クラスターでは、 Au_{23} 、 Au_{28} 、 Au_{36} 、 Au_{38} 、 Au_{44} などの結晶構造が、R. Jinらを中心として報告され⁵³。これらは、icosahedronの Au_{13} コアやcuboctahedralの Au_{13} コアを部分構造として含む場合があり、その周りはAu(I)-Sオリ

ゴマーによって保護されている。このAu(I)-Sグループはホッチキスの針に例えてstaple ligandsと呼称されており、-Au-S-Au-や-Au-S-Au-S-Au-、あるいは-Au-S-Au-S-Au-S-Au-のかたちでコアを包摂する。ここで、ホスフィン配位サブナノ金クラスターの構造については後章にゆずり、本章ではチオレート保護金クラスターの構造の図（Figure 11）のみを示した。

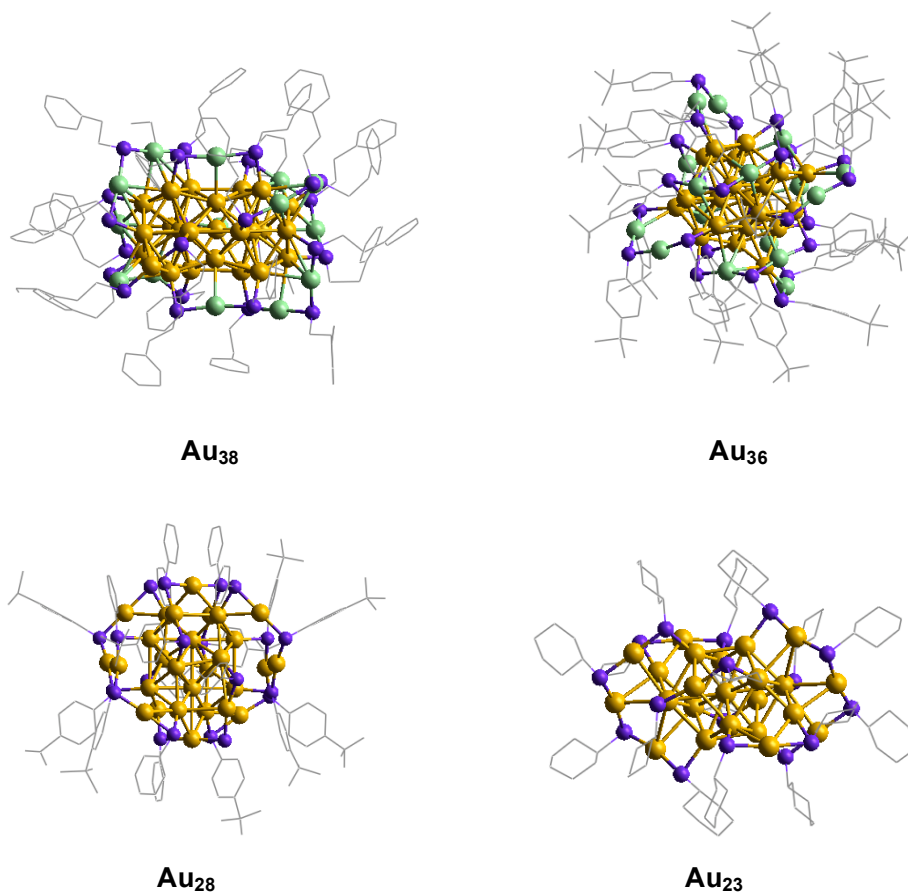


Figure 11. Crystal structures of $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ 、 $\text{Au}_{36}(\text{SPh-tBu})_{24}$ 、 $\text{Au}_{28}(\text{TBBT})_{20}$ 、 $[\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{16}]^-$. Hydrogen atoms were omitted for clarity. Ref[53].

また、このような小さいサイズのクラスターに興味をもたれたのは、上述のHarutaらが、より小さいサイズのAuクラスターで高選択性の高効率なCO酸化触媒活性を示すことを明らかにしたことも関連している²⁸。さらに彼らは、EXAFSによる研究から、1 nm以下のicosahedral骨格をもつAu₁₃クラスターがcuboctahedral骨格のAu₁₃クラスターよりも触媒活性が明らかに高いことを見いだした⁵⁴。このように小さいサイズの金クラスターは、触媒作用という面から見ても興味深く、今後の金属クラスター科学における新たな潮流をもたらすことが期待される。

以上のように、チオレート配位子とホスフィンで保護されたAuクラスターの合成法は、それぞれ異なる流れのなかで発展していき、ホスフィンが配位したAuクラスターが示す構造はチオレートAuクラスターの部分骨格になりうるという個性が明らかになってきている。つまり、

- ・ チオレート保護の場合、大きな核数では、Au(I)-Sオリゴマーで囲まれたクラスターが生成しやすい ([Core + Au-S staples])
- ・ ホスフィン配位Auクラスターでは、ユニット骨格となりうる”Auのみから構成される多面体コア”が生成しやすく、ユニット骨格が融合したような、より大きいサイズのクラスター中心骨格についての基礎化学的な知見が得られる可能性が高い (電子構造を支配しているのが多面体コアである)
- ・ ホスフィン配位クラスターをビルディングユニットとして、戦略的に大きなクラスター合成が可能であると期待される

と換言される。

著者らは、こうした流れから、ホスフィン配位子を有するAuクラスターについて詳しく調べることで、チオレート保護Auクラスターも含めた本質的なAuクラスターの性質についての洞察を得ることを1つの目標とした。また、その中で著者らは、ジホスフィンを配位子として用いた場合に、二十面体ベースの球状クラスターと異なる非球状クラスターを合成し、電子的性質が二十面体ベース球状クラスターのそれと大きく異なることから、これまでにない機能を有したクラスター系の構築が可能であると考えた。ここで特筆すべきは、二座ホスフィンを使用した場合にも二十面体ベースのAu₁₃ (Figure 12)、Au₁₁、Au₉ (Figure 13) が合成できるということが報告されていることから^{55,56,57}、単座ホスフィンにおける金クラスター化学と別の化学ではないと言える。

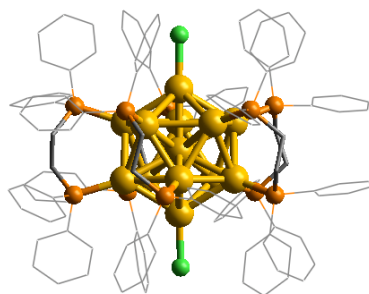


Figure 12. Cationic moiety of $[\text{Au}_{13}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_5\text{Cl}_2]^{3+}$. Phenyl rings are drawn by wire. Ref[55]

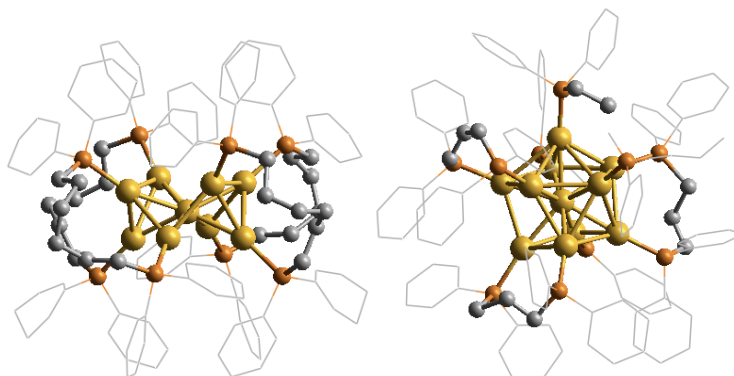


Figure 13. Cationic moiety of $[\text{Au}_9(\text{dpph})_4]^{3+}$ (left) and $[\text{Au}_{11}(\text{dppp})_5]^{3+}$. Ref[56,57].

<金クラスターの理論的研究⁵⁸>

以上のような金クラスターの合成法や物性についての研究と並行して、理論的な研究も平衡して進められていった。理論的な研究から触媒能や電子構造を予測することで、実験からの結果をサポートするだけでなく、予見としても有用であることもあった^{59,60,61}。

金属クラスターの電子的な安定性は、電子殻モデルを使った説明がなされる。上述したように、クラスターの電子構造は、井戸型ポテンシャルと調和振動子の間の構造になっているということがわかっている。そしてクラスター中の構成金属数が増えることによって、クラスター中の総電子数が当然増えていくが、あるところで電子的に安定化が起こるとかんがえられており、その総電子数は規則的に変化する。中性、イオン性の金クラスターにおいては、6s総電子数が 2, 8, 18, 20, 34, 58...で電子的な閉殻構造になり安定化をうけると考えられている。しかしながら、クラスターを単離して物性を調べようとした場合には保護剤により安定化させなければならず、これまでに単離されてきたクラスター表面が配位子に覆われており、構造もいわゆるBare clusterと異なる。

こうした電子則はいくつか知られており、D. M. P. Mingosらは最外殻の総電子数を算出することでクラスターの安定性を見積もっている。これに対し、Hakkinenらは、6s軌道の総電子数 (6s電子×核数) のみで近似することができるということを二十面体ベースのAu11クラスターを代表例にとり説明し、Superatomの概念を提唱した。

金クラスターにおいては、表面配位子としてホスフィン PR_3 やチオレートSRが用いられることが多く、単離されてきた金クラスターのほとんどがこのいずれかの配位原子をもつものである。この配位子によって、電子的な安定化をうける核数は微妙に違ってくる。

例えば、ホスフィンが配位した金クラスターになると $[\text{Au}_M(\text{PR}_3)_M\text{X}_L]^z$ の6s電子についての総電子数は2, 8, 18, 34, 58, 92...のところ安定になるとされ、裸の金とは若干違っている。これを定式化すると、

$$n^* = N \times V_A - L - z \quad (1)$$

のように記述される。ここで n^* は6s電子の総電子数、 N は核数、 V_A は6s電子の数（Auの場合は1）、 L はアニオン性配位子の数、 z は電荷である。ホスフィンは0、アニオン性配位子は1つ電子を金コアから奪うと考えている。 $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Au}_{13}(\text{PMePh}_2)_{10}\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Au}_{39}(\text{PPh}_3)_{14}\text{Cl}_6]^{2+}$ および二座ホスフィン配位の $[\text{Au}_{11}(\text{depp})_4\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ はこれらの安定性が一致する。

Teoらは、 $[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\text{PR}_3)_{10}\text{Cl}_7]^{2+}$ 、 $[\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}(\text{PR}_3)_{14}\text{Cl}_{12}]^{2+}$ といった総電子数が16、24になるような金-銀合金クラスターの構造を報告した^{40,62}。これは、

一方、チオレートクラスター $[\text{Au}_M(\text{SR})_M]^z$ の場合

$$n^* = N \times V_A - M - z \quad (2)$$

アニオンの金クラスターでは、8, 18, 34, 58の総6s電子数で安定化する。Figure 13に対応した総電子数に14、16、26があるが、これはおそらく構造が球状ではないために、電子殻モデルが適用できないと考えられている。次の組成はそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]$ 、 $[\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}]^{2-}$ 、 $[\text{Au}_{68}(\text{SR})_{34}]^0$ 、 $[\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}]^0$ 、 $[\text{Au}_{333}(\text{SR})_{79}]^{2+}$ ($n^* = 8, 18, 24, 58, 254$) 単離されたAu:SRクラスターであり、電子殻モデルの予想と一致する。

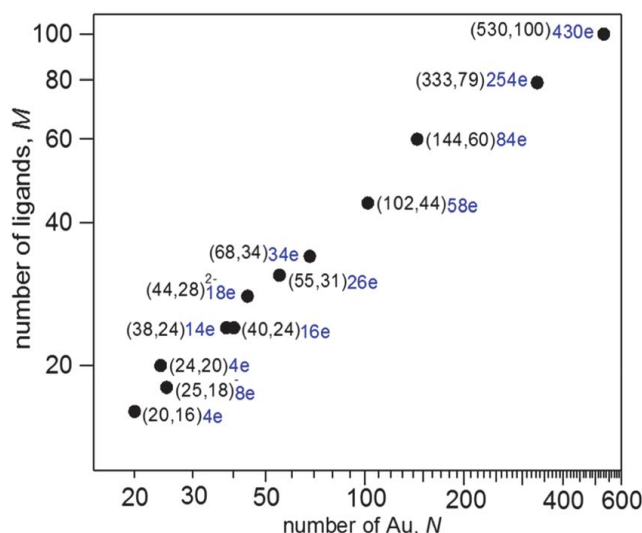


Figure 13. Isolated Au:SR composition with total valence electrons of the clusters. From ref [58]

※ 金の微粒子に対する呼称は、粒子のサイズにより異なり、画一的な定義はされていない。一般的には金ナノ粒子、ナノクリスタル、ナノクラスターなどの呼び方がある。さらに本研究では、1 nm以下の粒径の場合にサブナノクラスターという分類を付け加えている。ナノ粒子はコロイド科学から派生したもので、この言葉が使われる場合は、およそ2 nmから数十ナノメートルの粒子を指し、およそ分子量、TEM、SEMといった電子顕微鏡による画像情報によって規定されていることが多い。一方、ナノクリスタルという場合には、電子顕微鏡の情報などから多面体構造がはっきりとみられている時に用いられている。そしてナノクラスターは、多少曖昧な部分はあるが、電子顕微鏡、質量分析、結晶構造、吸収スペクトルにより明確な組成、構造が推測できる場合に用いられている（結晶構造がわかっている例は少なく、質量分析のみのものもある）。より小さい領域では、錯体、有機金属類の境界も問題になってくるが、実際には定義は明確ではないため、2 nm以下の金微粒子、そしてAu₄核以上のサイズのものをクラスターと呼ぶことにする。

6. 参考文献

1. 日本化学会編、2004、“環境科学:人間と地球の調和をめざして”、東京化学同人
2. 酒井馨、坂田衛、高田芳矩、日本環境測定分析協会編、1995、“環境分析のための機器分析”、丸善
3. 角田欣一、上本道久、本田将俊、石井康一郎、川田邦明、藤森英治、小島勝、竹中みゆき、日本分析化学会編、2012、“分析化学実技シリーズ 応用分析編 6 環境分析”、共立出版
4. S. Baruah and J. Dutta, *Environ. Chem. Lett.*, **2009**, 7, 191-204.
5. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1105-1125.
6. C. J. Murphy, A. M. Gole, S. E. Hunyadi, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. Alkilany, B. E. Kinard and P. Hankins, *Chem. Commun.*, **2008**, 544-557
7. 早下隆士、築部浩、“分子認識と超分子”、2007、三共出版
8. Y. Hung, T. Hsinung, Y. Chen, Y. Huang, and C. Huang, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 16329
9. M. Vendrell, D. Zhai, J. Cheng Er, and Y. Chang, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 4391
10. D. T. Quang and J. S. Kim, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6280
11. K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, **2012**, 2739
12. (a) Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442, (b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457

-
- Q. Zhao, M. N. Buongiorno, W. Lu, J. Bernholc, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 847
13. J. Jia and Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16634
14. E. hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1685
15. (a) T. Laaksonen, V. Ruiz, P. Liljeroth and B. M. Quinn, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1836, (b) S. Chen, R. S. Ingra,, M. J. Hostettler, J. J. Pietron, R. W. Murray, T. G. Schaaff, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Science*, **1998**, 280, 2098
16. C. King, J. Wang, M. Nazrul, I. Khan and J. P. Fackler. Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2145
17. J. Chen, A. A. Mohamed, H. E. Abdou, J. A. K. Bauer, J. P. Fackler, Jr., A. E. Bruce and M. R. M. Bruce, *Chem. Commun.*, **2005**, 1575
18. M. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293
19. S. Gao, K. Ueno, H. Misawa, *Accounts. Chem. Rev.*, **2011**, 44, 251-260
20. K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2739
21. R. W. Murray, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2688
22. (a) J. Zheng, C. Zhang, R. Dickson, *Phys. Chem. Lett.*, **2004**, 93, 77402, (b) J. Zheng, P. R. Nicovich, and R. M. Dickson, *Annu. Chem. Phys. Rev.*, **2007**. 58, 409
23. B. Y. Zhu, H. Qian, M. Zhu, and R. Jin, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 1915
24. J. O. Meseguer, J. R. C. Antonino, I. Domínguez, A. L. Pérez and A. Corma, *Science*, **2012**, 338, 1452.
25. 久保亮五、川淵有郷、日本物理学会誌、**1968**、23、718
26. (a) R. Philip, P. Chantharasupawong, H. Qian, R. Jin, and J. Thomas, *Nano Lett.*, 2012., 12, 4661, (b) L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, 100, 13549.
27. 春田正毅、日本化学会編、"化学の要点シリーズ7 ナノ粒子"、2013、共立出版
28. M. Haruta et al., *Chem. Lett.*, **1987**, 405, M. Haruta N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima., *J. Catal.*, **1989**, 115, 301
29. (a) A. Stephen, K. Hashmi and M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1766, (b) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, and F. E. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510
30. (a) C. F. Shaw III, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2589, (b) D. H. Brown, W. E. Smith, *Chem. Soc. Rev.*, **1980**, 9, 217, (c) D. L. Bryan, Y. Mikuriya, J. C. Hempel, D. Mellinger, M. Hashim, R. F. Pasternack, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 4180, (d) O. Racham, S. Nichols, P. J. Leedman, S. J. B-Price, A. Filipovska, *Biochem. Pharm.*, **2007**, 74, 992
31. M. Faraday, *Trans. Phil. Trans. Roy. Soc.* **1857**, 147, 145

-
32. T. Wriedt, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **2008**, *109*, 1543
 33. (a) J. Turkevitch et al., *Disc. Faraday. Soc.*, **1951**, *11*, 55, (b) G. Frens, *Colloid & Polymer Science* **1972**, *250*, 736, (c) G. Frens, *Nature, Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20
 34. L. Naldini, F. Cariati, G. Simonetta and L. Malatesta, *Chem. Commun.*, **1966**, 647
 35. K. P. Hall, B. R. C. Theobald, D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos and A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 528-530.
 36. P.L.Bellon, F.Cariati, M.Manassero, L.Nardini, and M.Sansoni, *Chem. Commun.*, **1971**, 22,1423-1424
 37. (a) J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4321-4324, (b) J. W. A. Van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 146-151, (c) M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 385-386, (d) C. E. Briant, K. P. Hall, A. C. Wheeler, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 248, (e) C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. Ehite, L. K. Bell, D. M. P. Mingos and A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 201-202, (f) P. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2423
 38. G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis and J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 3634-3642.
 39. B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2743
 40. B. K. Teo and H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 611-636.
 41. McPartlin, M.; Mason, R. *J. Chem. SOC., Chem. Commun.* **1969**, 334.
 42. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1481-1487.
 43. P.L.Bellon, F.Cariati, M.Manassero, L.Nardini, and M.Sansoni, *Chem. Commun.*, **1971**, 22,1423-1424
 44. L. H. Pignolet, M. A. Aubart, K. L. Craighead, R. A. T. Gould, D. A. Krogstad, J. S. Wiley, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 219
 45. Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7845-7847
 46. (a) R. C. Price and R. L. Whetten, *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, *110*, 22166-22171., (b) T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman and R. L. Whetten, *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 10643-10646., (c) T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*, 2630-2641.34r, (d) T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Miyake, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1699, (e) Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261
 47. Jadzinsky, P.D., G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell and R. D. Kornberg,

-
- Science*, **2007**, 217, 318
48. (a) E. G. Mednikov and L. F. Dahl, *Small*, **2008**, 4, 534, (b) J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Hakkinen and H. Gr€onbeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3756
 49. M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3754–3755.
 50. M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, and G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 5883–5885.
 51. J. F. PARKER, C. A. FIELDS-ZINNA, AND R. W. MURRAY, *Accounts Chemical Research*, **2010**, 43, 1289
 52. (a) D. C. Benjamin, S. Gutrath, I. M. Oppel, O. Presly, I. Beljakov, V. Meded, W. Wenzel, *Angew. Chem. Int Ed.*, **2013**, 52, 3529, (b) X. Wan, Z. Lin, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 14750, (c) J. Chen, Q. Zhang, T. A. Bonaccorso, P. G. Willard, and L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, (d) A. Das, T. Li, K. Nobusada, Q. Zeng, N. L. Rosi, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20286-20289
 53. (a) A. Das, T. Li, K. Nobusada, C. Zeng, N. L. Rosi, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 23, 6, (b) A. Das, T. Li, K. Nobusada, Q. Zeng, N. L. Rosi, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20286, (c) C. Zeng, T. Li, A. Das, N. L. Rosi, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 10011, (d) C. Zeng, H. Qian, T. Li, G. Li, N. L. Rosi, B. Yoon, R. N. Barnett, R. L. Whetten, U. Landman, and R. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 1, (e) H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 25, 8280
 54. D. A. H. Cunningham, M. Haruta, *et al.*, *J. Catal.* **1998**, 177, 1
 55. Y. Shichibu, and K. Konishi, *Small*, **2010**, 2, 1217
 56. M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 2326-2331.
 57. J. M. M. Smits, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens, *J. Cryst. Spect. Res.*, **1983**, 13, 355-363.
 58. P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi, and T. Tsukuda, *Nanoscale*, **2012**, 4, 4027–37
 59. Pekka Pyykkö, *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, 358, 4113
 60. Pekka Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4412
 61. D. M. P. Mingos, T. Sree, L. Zhenyang, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 383
 62. D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, 39, 327-399

第 1 章

非球状サブナノ Au クラスターの合成

1-1. 本章の概要

本章では、1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe)、1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp) などのジホスフィン配位子によるキレーション効果を積極的に利用することで、7 核の $[\text{Au}_7(\text{dppp})_4]^{3+}$ 、8 核の $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ などの新規なサブナノ金クラスター群を合成し、同定は単結晶 X 線構造解析、NMR、ESI-MS によって行った。一般に金属クラスター化合物では、金属間相互作用が最大になる三次元構造としてコンパクトな二十面体を基盤とする“球”に近い形態が好まれ、モノホスフィンを保護配位子に用いた場合には“非球状型”を取るケースはほとんど知られておらず、これまでにない新たなクラスター類を見いだすことに成功した。

1-2 では、金クラスターの合成法について代表的な例をとりあげた。本研究ではこの中から、ポスト合成法を用いた合成を行った。**1-3** は、これまでの金クラスターの単結晶の X 線構造について例を提示した。**1-4** が本研究における結果となっており、各種非球状クラスターの合成と同定について詳細を述べた。図録に、よりシンプルな合成実験項を載せた。**1-5** は本章のまとめと結論とした。**1-6** に本文中で詳しくふれなかった実験データの掲載、および合成実験項を設けた。**1-7** は参考文献とし、計 7 節で構成した。

本文中で※印で記した補足説明は、合成時の注意点なども含め、文脈を妨げる恐れがあったため、主文から除外した。

1-2. 金クラスターの合成法

1-2-1. 背景 ～非球状クラスター合成についてのモチベーション～

単純なバルクの金属は六方充填構造、六方細密充填構造の原子配列をとっており、仮想的にこれを微細化していくと、Cuboctahedron、Icosahedron といった多面体骨格を切り出すことが可能である¹。貴金属の中でも金ナノ粒子や金クラスターは、このような理想的な幾何学的に閉殻の原子配列をとりやすいことが分かっている。このことから、これまでに合成されてきた金クラスターの骨格構造は、ほとんどが中心を持つ多面体ベースの骨格構造であった²。特にホスフィンが配位した純粋な金原子のみから構成される金クラスターは二十面体骨格をベースにしたコア骨格を有する。

ところが構成する金属数が 8 よりも少ない場合には、四面体や八面体構造をベースとして中心原子を持たない金クラスター構造の報告例がいくつか知られている（純粋に Au のみでコアが形成されたものについて）。例えば、辺を共有した四面体二量体の $[\text{Au}_6(\text{PAr}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ や、八面体骨格をもつ $[\text{Au}_6(\text{PAr}_3)_6]^{2+}$ （実際には中心に炭素が存在する可能性がある。H. Schmidbaur は、X 線構造解析の際の、八面体中心の電子密度が比較的高かったと述べている）、四面体の辺を両端にとびだした金が結んだ形をとった $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ などである³。しかしながら、これらはいずれも球状のクラスターなどの合成時あるいは反応時に副生成物として得られ、不安定であることが示唆されている²。そのため、これまであまり注目されず、おもに球状のクラスターの特性について研究が進められてきた。

このような球状でない構造が重要になるのは、おそらくクラスターの電子構造が、従来型球状クラスターのそれと異なるときだろう。実際、本研究において合成された非球状型クラスターの電子的性質は、球状のそれとは異なることが明らかになっている。さらに、球状クラスターは、ある核数で電子的な閉殻構造になり安定化を受けるといった基本的なクラスター類の「電子則^{*1}」があてはまるが、非球状クラスターについてはこの規則が当てはまらず、その安定性によらずある程度選択的に生成

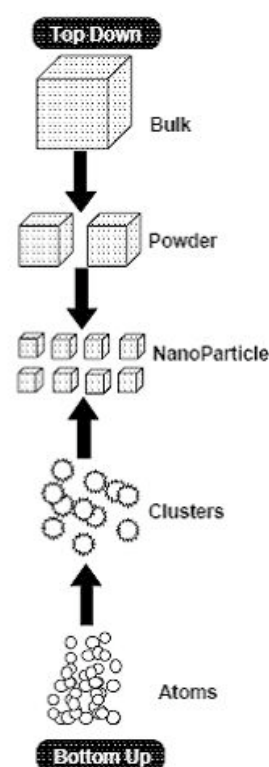


Figure 1-1. Picture of Top-down/ Bottom-up method

するため、生成しやすさなどの指標は、この電子殻モデルからは明確に予想できない。言い換えると、非球状クラスターは準安定なクラスター種も生成しやすく、それらの電子構造は球状のそれと大きく異なっている点で興味深い。

一般的にクラスターやナノ粒子の合成にはトップダウン方式とボトムアップ方式の 2 通りある (Figure 1-1)。これを参考にすると、例えば非球状クラスターを原料にして核を成長させていけば、非球状なクラスターを狙って合成することができるかもしれない。そしてそのような非球状型のクラスターやナノ粒子は、通常のものとは明らかに電子状態が異なるはずであり、興味深い物性を示すと考えられる。次節以降では、一般的な金クラスターの合成法について簡単に述べた。

※ 1 このとき、“ある核数”は魔法数と呼ばれる。金クラスターの構造をfccの原子配列で並ぶ構造の一部として見た場合に、決まった核数で安定化をうけるためクラスター内に存在する最外殻電子の総数にも規則性が現れる。8電子、18電子、20電子、34電子...で大きな安定化をうけるという殻モデルを適用できることから、1つの原子のように扱う事が出来るという「超原子 (super atom)」の概念がある。理論化学のHäkkinenらはこの概念を金クラスターに適用し、安定性を評価した⁴。

1-2-2. Turkevich 法⁵、Frens 法⁶、Brust-Shiffrin 法⁷

金のナノ粒子の合成方法はいくつか知られている。J. Turkevich (1951) によって発表された塩化金酸をクエン酸 (還元剤) の 100°C 溶液に加える還元法 (Turkevich method) を使うと、20 nm 程度の単分散のナノ粒子が得られる。Frens らはクエン酸と金の比率を変えることで、10 ~ 150 nm の金コロイドを合成できるという知見を残した。

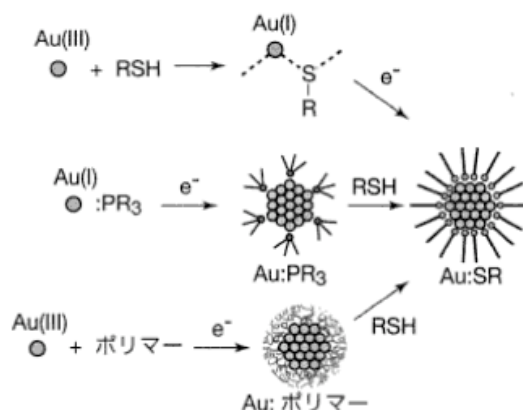


Figure 1-2. Preparation method of thiolate modified Au clusters. (Top) Brust-method, (Middle) Ligand exchange, (Bottom) Modification with thiolates.

これらを発展させ、還元剤の種類を変えることで、様々な粒子系のナノ粒子が合成された。還元剤としてタンニン酸を用いた場合には、約 2 nm 程度のナノ粒子の合成が可能であることが明らかにされた。

バルクの金表面とチオレートとの相互作用があることが示され、保護剤としてチオールを用いた NaBH_4 による還元を行うことで、容易にチオレート保護金ナノ粒子を合成できることが 1994 年の Brust-Schiffrin らの研究により明らかにされた。これは、有機層（トルエン）と水の二層系で反応を行う。相間移動触媒としてテトラオクチルアンモニウム塩を加えて、 NaBH_4 で還元することで、有機層でコアの成長とチオールのエッチングとが競合して反応が起こり、過剰なチオールが金に対して作用してしまうのが制御されるため粒子径が均一でかつ小さいクラスターが生成しやすくなるという反応である（1~3 nm）。この反応は Brust-Schiffrin 法、あるいは単に Brust 法と呼ばれ、金と配位子の比率を変えたり、配位子の構造を変えることで粒子サイズを調節できることも明らかにされた。Brust 法は、再現性が良く、容易である点と、安定であるという点からチオレート保護 Au クラスターの合成に広く用いられている。この Brust 法以外にもチオレートクラスターの合成方法は、他にも知られている。例えば一度、ホスフィン配位子で保護した金クラスターを NaBH_4 還元法により調製しておき、チオレートで配位子交換する配位子交換法や、ポリマーで弱く保護した状態にチオールを加えることで、チオレート体に変換する方法も知られている（Figure 1-2）。

1-2-3. その他の合成法

気相合成⁸：レーザーアブレーションによってガス状の粒子を生成させガスで冷却する方法によってナノ粒子、クラスターを合成する方法。基本的には配位子がない、裸のクラスターである。

超音波法⁹：塩化金酸とシクロデキストリンを混合した状態で超音波を照射すると、ラジカルが生成して金の還元が起こり、粒子が生成するという報告例がある。

金属蒸発法（metal evaporation）^{10,11}：高真空下で金属化合物を加熱して、配位子を含む溶液中に金属化合物の蒸気を反応させることで配位子をもつクラスターの合成を行う。 $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{OH}$ や $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{SCN})_3$ はこの方法によって合成された（第 1 章参照）。

金属触媒を用いる方法¹²： $\text{Ti}(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$ を用いた単核錯体の還元から $[\text{Au}_{13}(\text{PPhMe}_2)_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ が比較的高収率で合成された。

他にもナノ粒子をエッチングさせ、その後電子顕微鏡や質量分析によって同定されたという研究もなされているが、核数の明確な規定はされていない。上述の合成法においても、単結晶の構造が決定された例というのは数例存在する程度である。

本研究では、明確な金コアの幾何構造が決定されたものを用い、基礎化学的知見を蓄積したうえで分子レベルでのクラスター設計を通じた新たな機能発現を期待しており、したがって、組成×構造についての情報を重要視している。過去に質量分析による同定が行われつつづけていたものが、後の単結晶単離および構造解析により、まったく異なる核数の金クラスターであったという事実が存在することからも、組成のみの議論ではなく、構造も含めたうえでの議論が重要である。それとともに、スペクトル分光法もクラスターの電子状態や構造について調べるには有効であると考えられる。

1-2-3. 本研究における合成法の分類

本研究では、クラスターの合成方法として、二つに大別した (Figure 1-3)。1つは、1966年に Malatesta らによって確立された方法で、金塩／金錯体の還元法で、金と配位子の比率によって得られるクラスターの核数がある程度決まるため、溶媒の溶解度の差を利用して目的の核数以外のクラスター種を除いたり、再結晶やゲル濾過によって単離する方法である¹³。この方法では、序章で述べた Brust 法や Turkevich 法も含まれるが、ホスフィン配位子をもつ金クラスターの例としては、 $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{I}_3$ や $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{PF}_6)_3$ が代表的である。

一方、ポスト合成法は、いったん形成させたクラスター種に対して、外部からの刺激や反応を与えることで、Au コアの成長／エッチング反応を通じて別のクラスターに変換するという合成方法である。

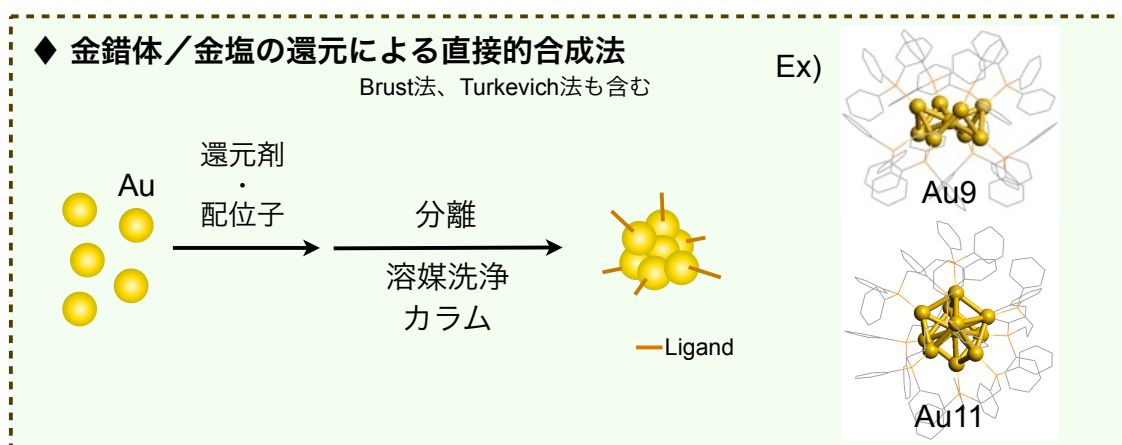


Figure 1-3-1. Illustration of schemes in conventional synthetic method and post synthetic method.

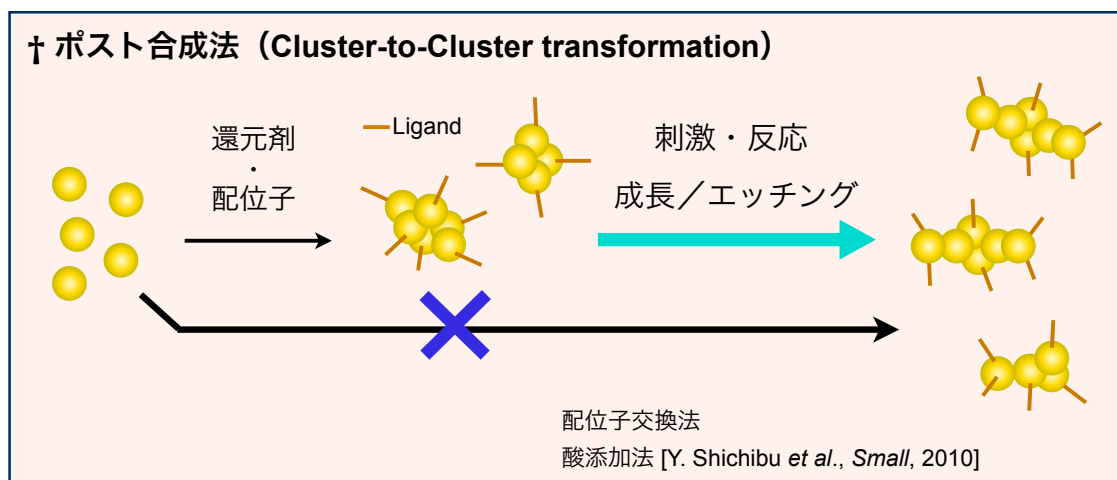


Figure 1-3-2. Illustration of schemes in conventional synthetic method and post synthetic method.

ポスト合成法の例として、 $[\text{Au}_9(\text{PAr}_3)_8]^{3+}$ を中心としたコアのエッチング、成長反応が挙げられる。Table 1-1 に代表的な例をまとめた。

Table 1-1. Growth and Etching reactions of Au:PR₃ cluster systems

Etching reaction	Reactant	Product	Ref
$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$	PPh_3	$[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$	14
$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$	$[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$	15
$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$	$[\text{RhCl}(\text{cyclooctene})_2]_2$	$[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$	16
$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$	dppp	$[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$, $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4]^{2+}$	17
$[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$	PMe_2Ph	$[\text{Au}_{11}(\text{PMe}_2\text{Ph})]^{3+}$	18
$[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$[\text{Au}_6(\text{PPhR}_2)_8]^{2+}$	19
Growth reaction	Reactant	Product	Ref
$[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$	$\text{Au}(\text{NO}_3)(\text{PPh}_3)$	$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$	20
$[\text{Au}_9(\text{PAr}_3)_8]^{3+}$	4-pyridinethiol in alkaline methanol	$\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(4\text{-pyS})_3$	21
$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$	$[\text{Au}_{11}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}]^{3+}$	$[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$, $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$	22
$[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]\text{Cl}$	Ethanethiol	$[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SEt})_5\text{Cl}_2]^{2+}$	23
$[(\text{AuPPh}_3)_3\text{NNR}_2]\text{BF}_4$	decomposition	$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$	24

1-3. 金クラスターの骨格構造

1-3-1. 金クラスターの骨格構造報告例

上述のようなクラスター合成法を通じて得られたクラスターの中で、結晶構造が報告されているものは案外少ない。それは、本質的に結晶化しないものや、不安定性により単結晶 X 線回折に十分な質が得られなかったため、あるいは解析が難解であったためだと考えられる。1980 年代初期に報告された単結晶 X 線構造は Au と P 原子のみの解析である場合が多かった。

1969 年に $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7(\text{SCN})_3]$ の結晶構造が初めて報告されて以来、オランダのグループや D.M.P.Mingos ら、Schmidbaur、Hoffman らを中心にして、異なる核数の Au クラスター

構造が X 線構造解析により明らかにされてきた。

次にその典型的な例を示した²⁵。($[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}]^+$)²², ($\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{I}_3$)²⁶ (Figure 1-6(e)), ($[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_3(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$)²⁷ (Figure 1-6 (d))、($[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$)²⁸ (Figure 1-6 (a-c)) , ($[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$)¹⁶, ($[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$)¹⁴, ($[\text{Au}_8\{\text{PC}_6\text{H}_2\text{Me}_3-1,3,5\}_3]^{2+}$)²⁹ (Figure 1-5) , ($[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$)³⁰, ($[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$)³¹ (Figure 1-4), ($[\text{Au}_5\text{L}''_3(\text{L}''-\text{H})]^{2+}$)³², ($[\text{Au}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu_3-\text{I})_2]$)

33

これらは、それぞれ多種多様な合成法によって得られたものであり、単核錯体を出発物質とする還元反応から合成されるものや、前駆体となるクラスターに対し、配位子を過剰に加えることで誘起される核数変化を使ったものもある。 $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]^+$ では上述の金属蒸発法を使って合成されている。下にこれらのうち代表的なもののダイアグラムを示した。

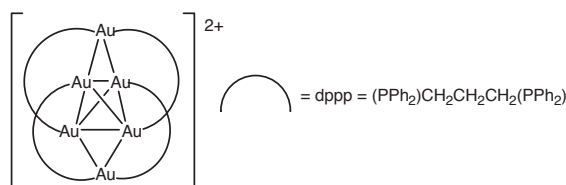


Figure 1-4. Structural diagram of hexanuclear gold cluster with ligand's bridge

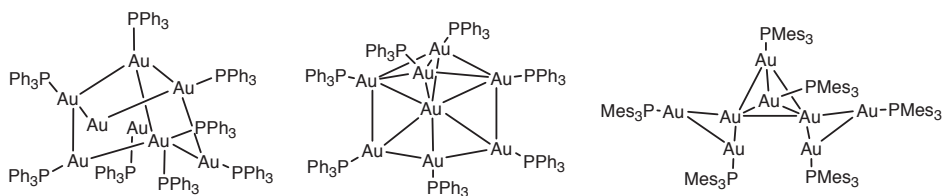


Figure 1-5. Au-P structural diagrams of octanuclear gold clusters with ligands

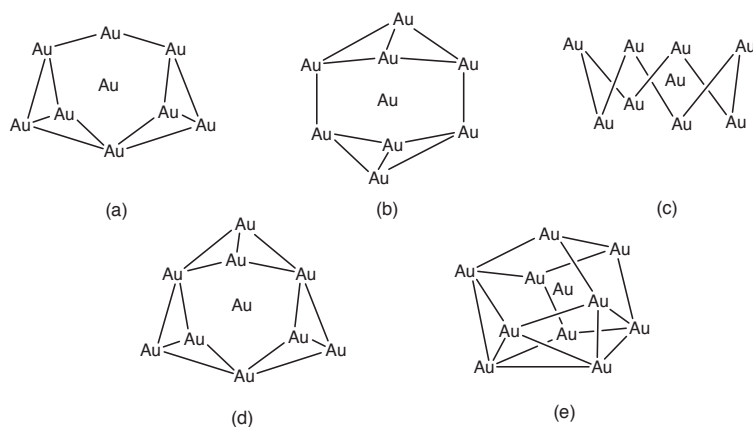


Figure 1-6. Au core structural diagrams of nonanuclear (a~c) and decanuclear (d), undeca nuclear (e) gold clusters

1980年代には、特にホスフィン配位サブナノクラスターの構造や基礎物性が多数報告されたものの、それ以降は目立った応用展開が見られなかった。これと対照的に、よりサイズの大きな金ナノ粒子、ナノクラスター系では、G. Schmid らによる Cubotahedron の Au_{55} クラスターの合成が 1981 年に報告され、効率的で単分散な金ナノ粒子の合成に興味が集まった。1994 年に Brust 法が発表以来、Au クラスター合成法開発への関心が再燃し、様々な研究者が合成法や誘導化についての報告をおこなった。2000 年代に入ると R. W. Murray らや、R. C. Jin らを中心としたグループにより、チオレート保護金クラスターの結晶構造が報告されてきた（序章参照）。そのなかで、ホスフィン配位金クラスターも徐々に新たな結晶構造が報告されるようになった。

2012年に報告された Au_{20} クラスター³⁴は、理論的に予想された四面体構造の Au_{20} とは異なり、ピリジル基をもつホスフィンが配位しており、 Au_{11} が二つ結合した構造をとっている。

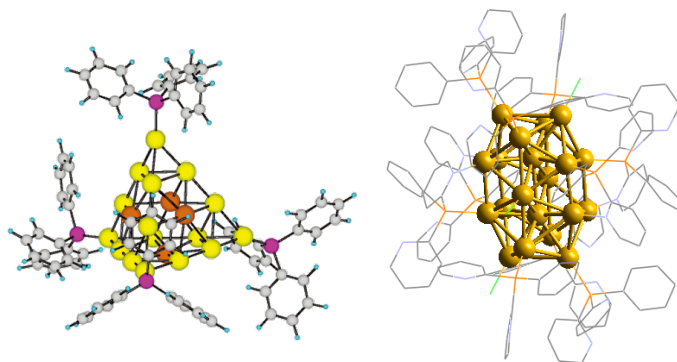


Figure 1-7. Structure of Au_{20} clusters. Left one is calculated structure but the right one is experimentally obtained structure. Ref [33]

Au_{14} クラスター³⁵は、 $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ が2つ融合したような構造をしており、 Au_{20} や Au_{22} ³⁶同様に単位骨格を持つ点で特徴的である。

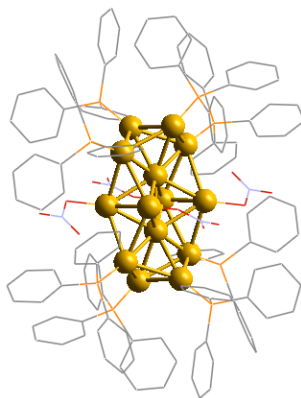


Figure 1-8. Crystal structure of $\text{Au}_{14}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ ref [35]

これらの中で、二座ホスフィンで架橋された $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ の結晶構造は唯一、他のどのクラスターにもない特徴を持っていた (Figure 1-6) ^{17a}。それは、四面体の両端に 1 つずつ金が配置しているもので、その末端の金には、2 つの P が配位しているという特徴的な非球状構造をとっていた。このような配位構造は類をみない。このクラスターは強い青色を呈するという点で興味深いクラスター種であった。しかしながら、この van der Velden らの報告以降、架橋配位子を使った合成は検討されていなかった。冒頭で述べたように、このような特異な色を呈する非球状クラスターを核にして、より大きな核数への成長が可能となれば従来のクラスター群とは全く異なる電子状態を示す非球状クラスターをボトムアップ的に生成することができると期待される。1-3 節の 1-3-1 では、このクラスターの成長反応について述べている。

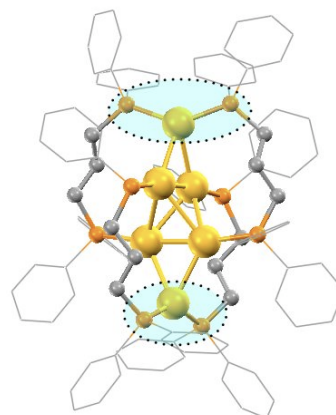


Figure 1-9. Cationic structure of $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$. Each edge-positioned gold atoms is coordinated by 2 P atoms, respectively

1-3-2. 酸に誘起された骨格変換 ～多分散混合系から単分散 Au_{13} クラスターの合成～

Y. Shichibu らは、2010 年の *Small* の論文において、二座ホスフィンで保護した Au_{13} クラスター ($[\text{Au}_{13}\text{L}'_5\text{Cl}_2]\text{Cl}_3$) の大量合成法を報告した³⁷。

これは、あらかじめ二座ホスフィン ($\text{L}' \equiv (\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)$) で架橋した 2 核錯体を NaBH_4 で還元することで、 Au_{13} 核を含む数種のクラスター核を生成させ、そこに濃塩酸を混入することで、単一組成の Au_{13} クラスターへと収斂 (しゅうれん) していくという反応を用いている。酸により、 Au-Au の相互作用を弱め、安定な 13 核への変換が起こると考えられている。従来の単座ホスフィン保護の Au_{13} 核クラスターの収率は少なく、この変換を

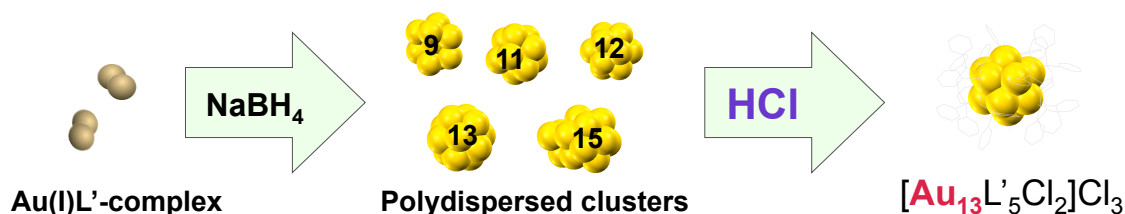


Figure 1-10. Acid-induced nuclearity convergence into Au_{13} cluster. First step, reduce $\text{Au}(\text{I})\text{L}'$ -complex with NaBH_4 , resulting in production of polydispersed clusters. At second step, add HCl (acid) to the mixture, then this step allows the mixture to convert into Au_{13} .

利用することで収率が大幅に改善し効率的合成が可能となっている (Yield ~70 %)。

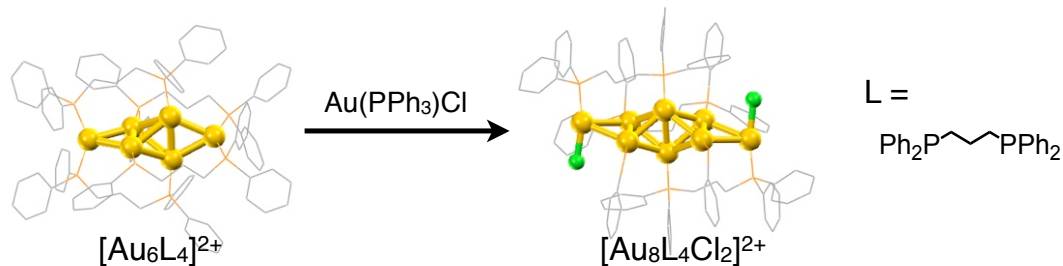
この合成法は他のタイプの配位子を用いても Au_{13} コアを選択的に生成させることを可能にした。例えばメチレン鎖が三つの L ($\equiv (\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)$) や、単座ホスフィンのトリオクチルホスフィン (POct) を用いた場合にも $[\text{Au}_{13}(\text{P})_8\text{Cl}_4]^+$ タイプの Au_{13} クラスターが生成される。

本研究では、上記の (step2) で示されるような Au コアの弱い相互作用を利用した、クラスターの骨格変換(ポスト合成法)に着目した。

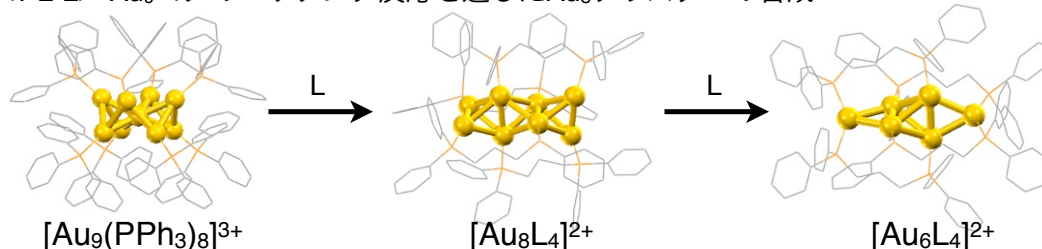
1-4 非球状サブナノ金クラスターの合成と同定

本節における非球状サブナノ Au クラスターの合成は次の簡易スキームで表される。

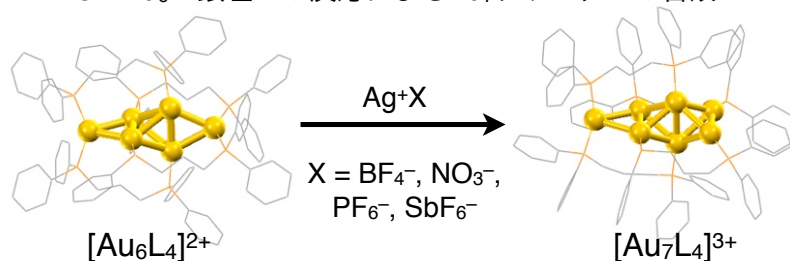
<1-2-1> Au₆コアの成長反応を利用したAu₈クラスターの合成



<1-2-2> Au₉コアのエッチング反応を通じたAu₈クラスターの合成



<1-2-3> Au₆と銀塩との反応によるAu₇クラスターの合成



<1-2-4> 2核金錯体の還元によるAu₁₁クラスターの直接的合成

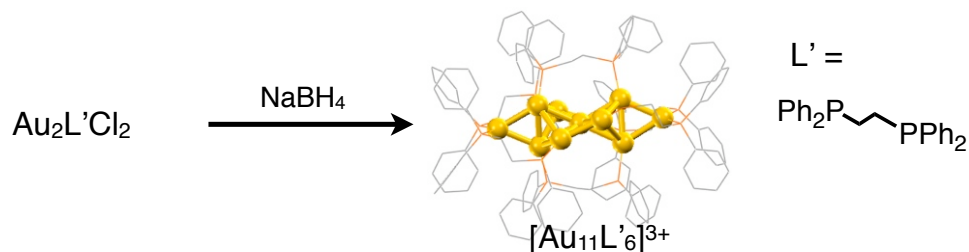


Figure 1-11. Facile synthetic schemes of diphosphine coordinated non-spherical Au clusters. The details are described in Section 1-2.

また、単離精製物の溶液吸収スペクトル、溶液 $^{31}P\{^1H\}$ -NMR のデータを 1-2 節末尾に示した (Figure 1-24)。

1-4-1. Au_6 のコア成長反応を通じた $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ の合成³⁸ ※1

2 座ホスフィンで保護された $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ を出発物質としてコアの成長反応について検討した。あらかじめ調製された $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ のメタノール溶液に対し、過剰量の単核錯体を加えると、 $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ の呈する青色が、ピンク色へと変化した。この現象を吸収スペクトルおよび ESI-MS によりモニタリングしたところ、吸収スペクトルではほぼ等吸収点を通過する変化であることが明らかとなり、質量分析においては、 $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ が主成分として観察され余計な副生成物が観察されなかったことから、 $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ からほとんど定量的に $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ への成長反応が起こったことがわかった (Figure 1-13)。

具体的には、 $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ が示す 586 nm の吸収帯が、 AuPPh_3Cl 錯体の添加後に徐々に減衰していき、それと交替して 509 nm の吸収帯が出現し、時間とともに増大した。単離精製物のモル吸光係数から概算した生成量の経時変化 (Figure 1-12. inset) は、約 5 時間経過後には完全に飽和した ($[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ の物質量に対し、99% の $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ 生成量)。

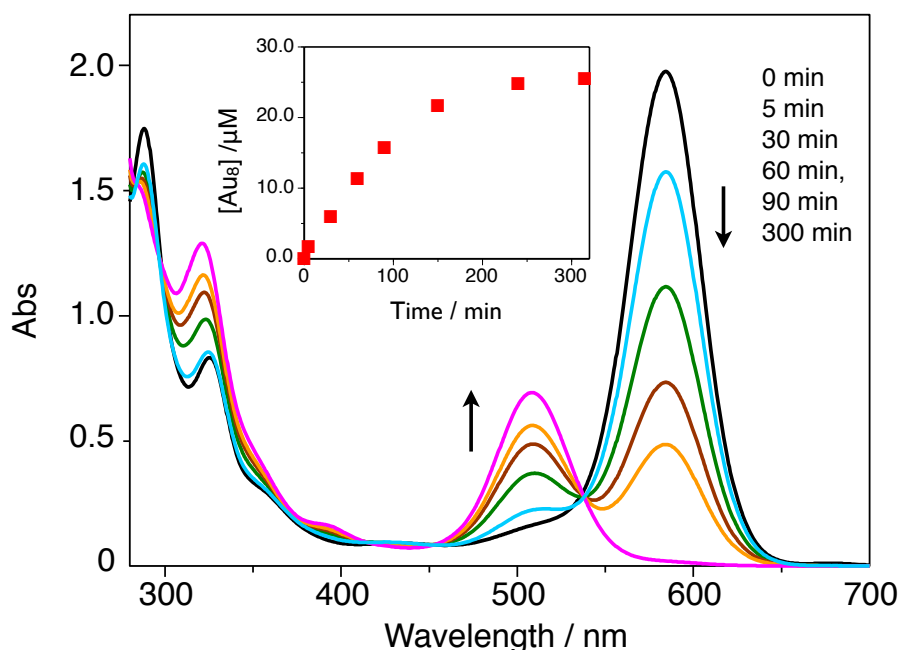


Figure 1-12. UV-vis spectral changes of $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ (25.6 μM) after addition of $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (20 mol eq.) in methanol at room temperature. Inset: Time course of the formation of $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ estimated from the ϵ values of authentic samples.

反応後の ESI-MS からは、加えた $[\text{AuPPh}_3]^+$ と主成分である $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ が観察されたことから、コアの成長反応は、1 : 2 の化学量論比で反応が進行し、 Au_6 に対して 2 つの Au 原子および 2 つの Cl^- が供給されたことが明らかとなった。またこの反応では、これ以上攪拌を続けると、509 nm の吸光度が少しずつ減衰していったことから、反応混合物の状態では不安定であることが示唆された。これは、加えた単核錯体から外れた PPh_3 配位子が長時間攪

拌することによって酸化されてホスフィンオキサイドが形成し、これがクラスターに対して破壊的に作用したためと考えられる。生成した $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ を単離するべく、反応 1 時間後にジエチルエーテルを加え、クラスターを沈殿させた。これを 0.2 μm の PTFE メンブレンフィルターを用いて、ダイヤフラムポンプにより吸引しながら別し、2-プロパノールとエーテルを用いて複数回洗浄した^{※2}。回収した固体をメタノールに溶解して、 NaPF_6 をクラスターに対して約 100 当量加え 30 分程度攪拌することで、カウンターアニオンの交換反応を行った。カウンターアニオンの種類によってクラスターカチオンの溶解性が変わることがわかっており、 PF_6^- 塩にするとメタノールやエタノールなどのアルコール系の溶媒に溶解しにくくなる。その結果 NaPF_6 の添加後、しばらくすると溶液が濁ってきて、クラスター塩の沈殿が生じた。この沈殿をふたたびメンブレンフィルターにて別してアルコール系の溶媒で洗浄したのち、ジクロロメタンに溶解した。再結晶はジクロロメタンに溶解したクラスターに対して貧溶媒であるジエチルエーテルの蒸気拡散法により行った（体積比 $\approx 1:3$ ）。このとき、ジクロロメタンに溶解しにくい場合は、少量のアセトニトリルを加えると良く溶解する。結晶は 12 時間～24 時間の間には析出しており、ピンク色のひし形角柱型であった。単結晶 X 線構造解析の結果、辺共有した四面体の両端に 2 つの金原子が配置し、Cl がトランス型に配置された幾何構造をとることが明らかになった。また、ESI-MS、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR から溶液中でもこの骨格構造が保持されていることが示された（Figure 1-13, Figure 1-24）。さらにこのような骨格構造は、理論的に予想された構造や、部分構造を含めて初めての例であった。構造の詳細については次節で議論する。この結晶の溶液吸収スペクトルは、509 nm に一本の吸収帯を示し、509 nm 励起光に対し 600 nm での発光応答を示す。

この反応は、単核錯体が Cl を持つ場合に起こり、非配位性の NO_3 をもつ $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ では $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ が合成されなかった。また、単核錯体、二核錯体を還元することで直接的に合成する反応経路についても検討を行ったが、球状の $[\text{Au}_{11}\text{L}_5]^{3+}$ が優先的に生成し、目的の Au8 クラスター種は効率的に得られないことがわかった。

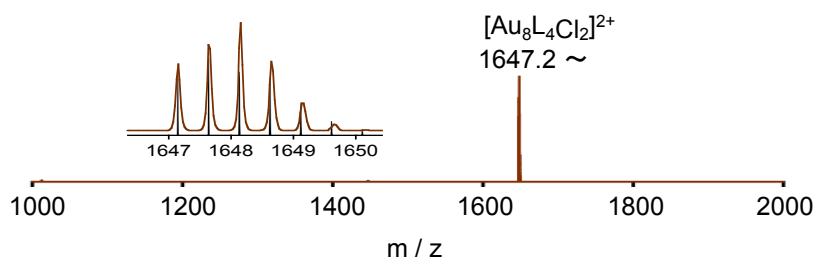


Figure 1-13. ESI-MS of monodisperse $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ in MeCN. The isotopic pattern is shown in inset.

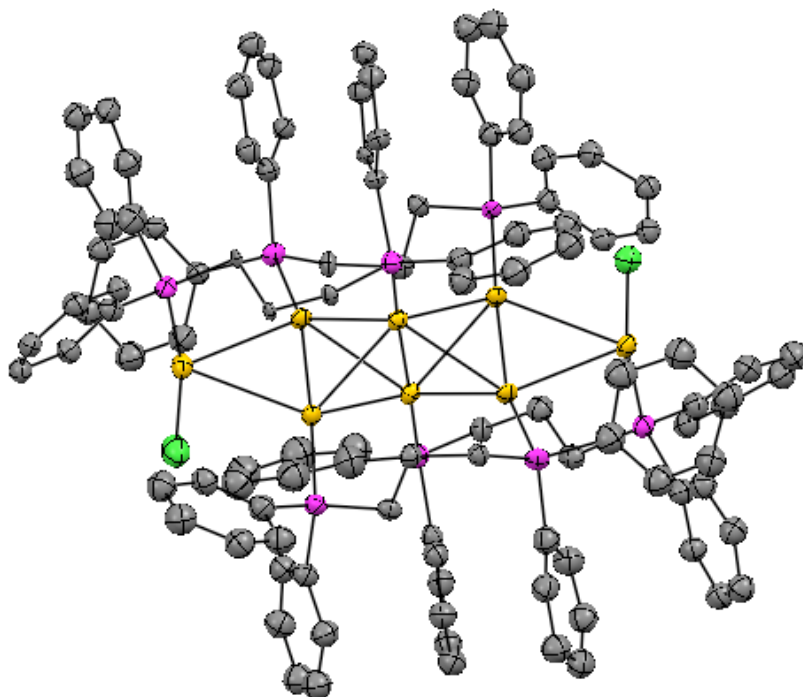
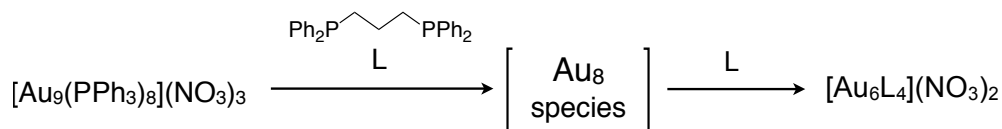


Figure 1-14. ORTEP structure of $[\text{Au}_6\text{L}_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$. Hydrogen atoms, counter anions and solvent molecule are omitted for clarity.

※1 $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+} + \text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ がリーズナブルであるが、 $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ に対して酸を添加することでもコアの成長反応が起きることが分かっている。その場合、モル吸光係数から概算した反応物：生成物 (**Au6** : **Au8Cl₂**) = 3 : 2 であることが反応時の吸収スペクトルのモニタリングから明らかとなっている。

※2 2-プロパノールは PTFE メンブレンフィルターを通過しにくい。そのため、ジエチルエーテルを通過させた直後に 2-プロパノールを通じると、その後の濾過操作がスムーズに行える。これは水や水との混合溶媒を通す際も同様で、一度アルコール系の溶媒などでメンブレンの孔をなじませると濾過がうまくいくようだ。

1-4-2. Au₉のエッチング反応を通じた[Au₈L₄](NO₃)₂、[Au₆L₄](NO₃)₂の合成



Scheme 1-15. Synthetic route of Au₈ cluster species as an intermediate during the ligand exchange reaction of [Au₉(PAr₃)₈]³⁺ with L.

興味深いことに、コアのエッチング反応を通じて同じ核数の Au₈ クラスターが得られた。[Au₉(PPh₃)₈](NO₃)₃ に対して二座ホスフィンである dppp (dppp = PPh₂(CH₂)₃PPh₂, 本論文では L と略記している) を添加することで配位子交換反応を行った。1981 年に van der Velden らがこの反応を用いて [Au₆L₄](NO₃)₂ の合成を報告した。仮に量論的に反応が進行し、Au₉ の PPh₃ 配位子が L に完全に置き換わって [Au₆L₄]²⁺ を形成するために必要な L の量はクラスターに対して 4 当量で十分であるはずだが、この Au₆ の合成においては 20 モル当量の L が添加されていた。そこで、配位子の当量数を制御して反応を検討した。[Au₉(PPh₃)₈]³⁺ のジクロロメタン溶液 (2.5 mM) に対して 6 モル当量の L のジクロロメタン溶液を 30 mM の濃度で加えたところ、Au₉ が呈する褐色から、Au₆ の青色に変化する途中に赤色に変化する現象が観察された。補色の関係から、単純に Au₉ と Au₆ のみの反応であれば黄色と青の加法混色となるはずで赤色は呈しないと考えられることから、別のクラスター種が生成していることが示唆された。吸収スペクトルのモニタリングによると、[Au₉(PPh₃)₈]³⁺ が示す 445 nm の吸収帯が反応開始直後にはほとんど消失し、代わりに 520 nm と 580 nm 付近に 2 つの吸収帯が現れた。520 nm の吸収帯は時間が経過するにつれ減衰していき、一方 580 nm の吸収帯は増大していった。580 nm の吸収帯は [Au₆L₄]²⁺ のものであるが、不明な 520 nm は別のクラスター種であることが示唆された。同様に ESI-MS によるモニタリングを行った結果、反応開始 15 分で [Au₈L₄]²⁺ (m/z ≈ 1612)、[Au₈L_x(PPh₃)_y]²⁺ ([Au₈L(PPh₃)₅], m/z 1650 ; [Au₈L₂(PPh₃)₄], m/z 1725 ; and [Au₈L(PPh₃)₆]²⁺, m/z 1781)、そして [Au₆L₄]²⁺ (m/z ≈ 1415) に帰属されるシグナルが観察された。30 分後には Au₈ クラスター種に由来したシグナルは減衰し、[Au₆L₄]²⁺ のシグナルが相対的に増加した。反応 7 時間後には、Au₆ 由来のシグナルが単独で観察された。これを吸収スペクトルと対応させると、反応開始直後に見られた 520 nm の吸収帯は、Au₈ クラスター種に起因するものであるということが支持された。従ってこの反応においては、反応初期に Au₈ クラスターの生成が起こるが、最終的に Au₆ クラスターへの変換が起こることがわかった。これらの結果から、Au₈ が生成しても L と継続的に反応することによってコアのエッチングが進行したため、Au₆ が最終的な生成物として観察

されたと考えられた (Scheme 1-15)。したがって、反応初期に系中に存在する過剰な配位子 L を除去することで中間体である Au_8 クラスター種の単離が可能であると考えられた。 Au_6 の合成と同様に、反応開始 15 分の溶液を再沈殿の要領でトルエン中に滴加した^{※1}。5 分程度静置すると沈殿が熟成され全体的に濁る。これをメンブレンフィルターによってろ別した。フィルター上の固体をトルエンとジエチルエーテルにより複数回洗浄した。得られた沈殿は吸収スペクトルにおいて 520 nm、586 nm に吸収帯を示した。

さらに、回収された固体をジクロロメタンに溶解し、ジエチルエーテルの蒸気拡散法により再結晶を行うと、細いプレート状の黒紫色結晶が得られる。アセトンで洗浄しこの結晶を単離した^{※2}。この結晶は 520 nm に可視域の極大吸収、590 nm 付近にブロードなショルダーピーク、304 nm に特徴的な鋭い吸収帯を示した。この単離されたクラスターに L を

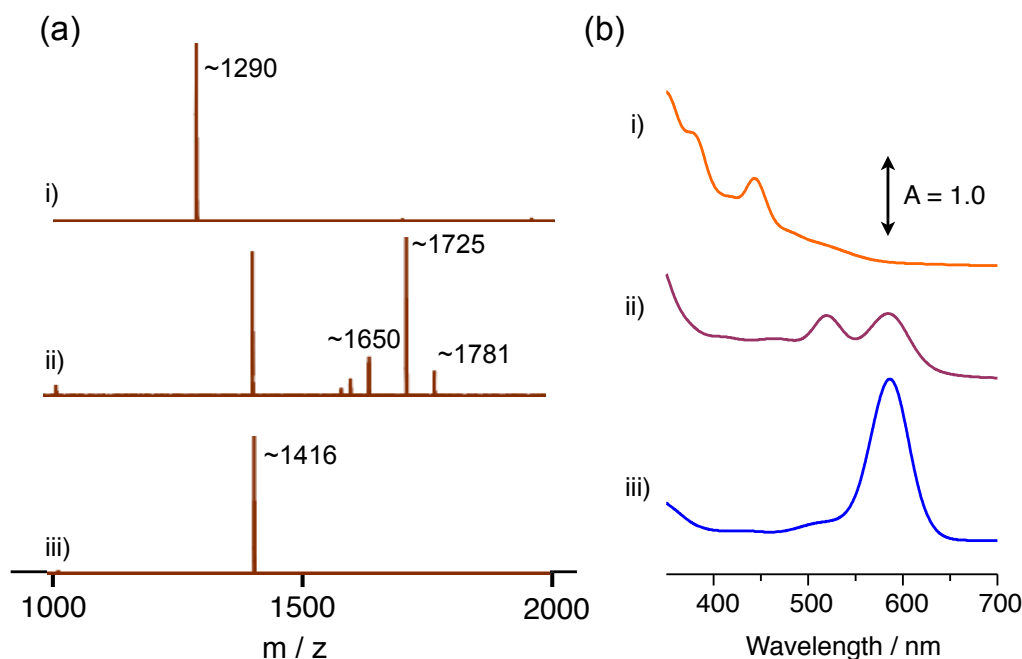


Figure 1-16. (a) ESI-MS and (b) UV-vis monitoring of the reaction of $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ with L in dichloromethane. (i) $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$; (ii) the reaction mixture after 15 min; and (iii) after 7 h

加えると Au_6 が生成したことが吸収スペクトルから確認されたことから、上記配位子交換反応における中間体として存在していることがわかった。また単結晶 X 線構造解析により、辺共有の四面体が 3 つ連結した構造をとる $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ であるということが明らかにされた。前節の $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ とは核数は同じだが幾何構造が異なり、こちらも新規構造であるが、理論計算により、 Au_{20} のコアの部分構造であることが予想されていた。こうした連結四面体骨格がベースとなり、より多数の構成金属原子をもつクラスター種ができることで、クラスター全体に異方性が現れ、双極子効果に起因した相互作用や赤外光に対する新

たな特性が発現するかもしれない。

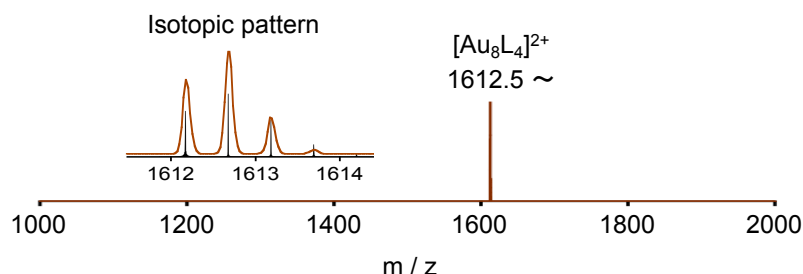


Figure 1-17. ESI-MS of $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ solution in CH_2Cl_2 . A set of signals at ≈ 1612.5 (m/z) was found. The isotopic pattern showed good agreement with simulation.

※1 超音波により攪拌しつつLの添加を行うと、迅速に反応が進行する。1分程度経過すると Au_8 クラスター種が主生成成分として得られ、単離収率も2倍近く向上することが予備的にわかっている。合成時間短縮、収率向上の課題はいずれのクラスターにおいても残された課題である。

※2 再結晶後の状態では反応中、および再結晶中に生成した $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ や $[\text{Au}_{11}\text{L}_5](\text{NO}_3)_3$ の結晶/沈殿も混在していることがほとんどであり、得られた結晶および結晶性沈殿を、アセトンを使用して丁寧に洗浄することで、 $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ を綺麗に単離することができる。 $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ の結晶のアセトンに対する溶解速度が非常に遅いためこの分離が可能になっている。長時間静置してしまうと若干の分解をとまなう。 Au_6 が多めに生成してしまい、結晶および結晶性沈殿に混入した場合はアセトンを加えて超音波を照射して別する作業を徹底することで除去することができる。

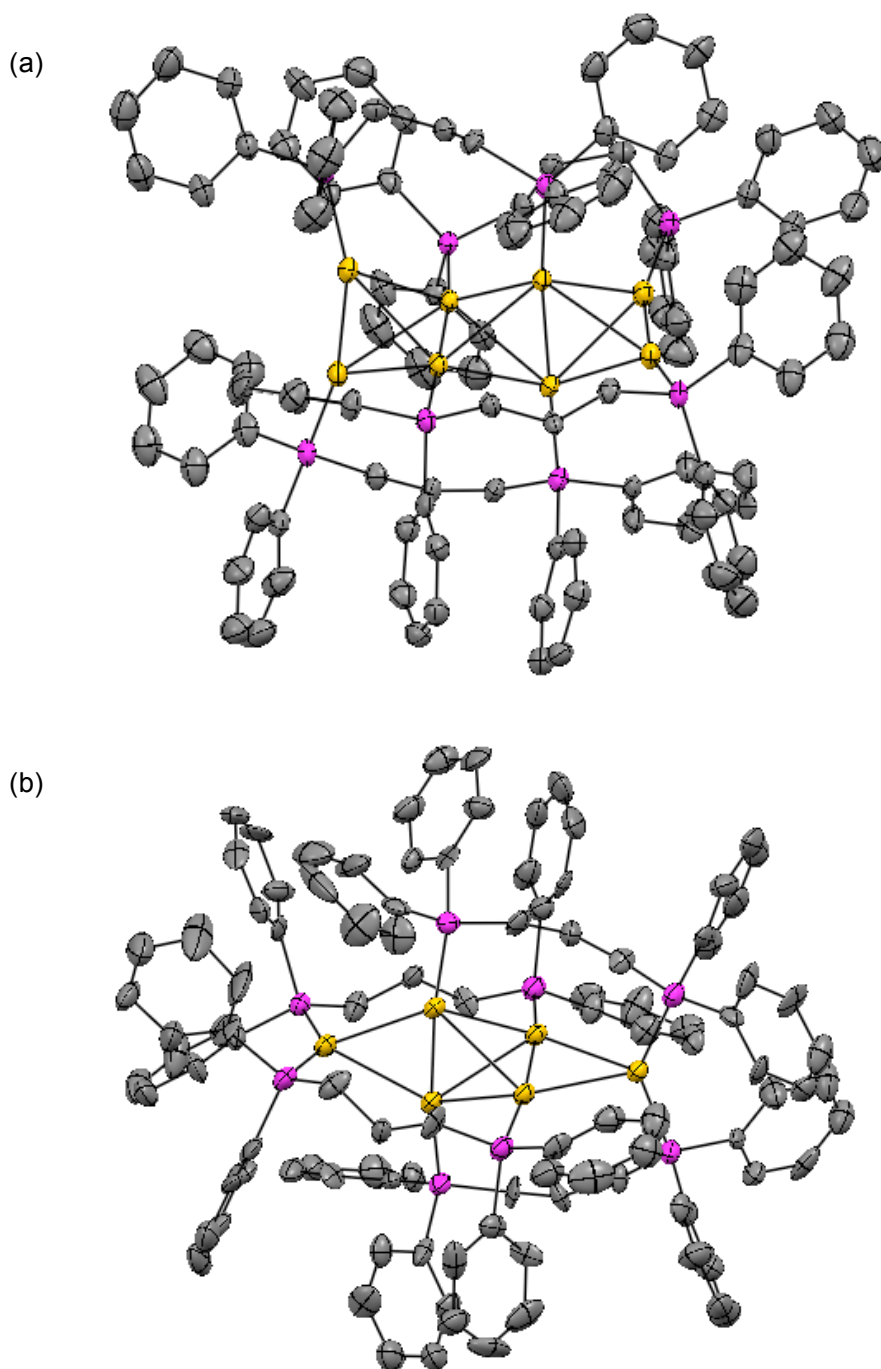


Figure 1-18. ORTEP structure of (a) $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ and (b) $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$. Hydrogen atoms, counter anions and solvent molecule are omitted for clarity.

1-4-3. Au₆と銀塩との反応を通じた Au₇ クラスターの合成³⁹

[Au₆L₄](NO₃)₂ のメタノール溶液と種々の金属塩を反応させたところ、銀塩に対しては特異な吸収スペクトルの変化が観察された^{*1}。具体的には 25 μM の Au₆ メタノール溶液に対して、2.0 モル当量の AgBF₄ メタノール溶液を添加した。添加後直ちに反応が起こり、溶液の色は青色から赤紫色へと変化した。この赤紫色溶液の ESI-MS から [Au₇L₄]³⁺ が主成分であることが示唆された。

カウンターアニオンの影響を無視するために、Au₆ のカウンターアニオン交換を行った。400 μM の Au₆ メタノール溶液に、NaBF₄ をクラスターにたいして過剰に加え、エーテルを加え、クラスターを沈殿させた。これをろ別して水で洗浄し、ダイヤフラムポンプにて 2 分程度吸引脱水した。ここで、メタノールへの溶解度が著しく落ち、溶解性が変化したことから、カウンターアニオンの交換が起きたと判断した^{*1}。

続いてジクロロメタンに溶解させ、脱溶媒し乾固した。次にこれをメタノールに溶解し、5 mol eq. の AgBF₄ を加えた。吸収スペクトルでその変化前後を調べたところ、Au₆ の 586 nm の極大吸収は、554 nm の極大吸収に変化し、吸光度は大幅に現象した（この反応はジクロロメタン中でも起こるが、反応が銀塩の当量数に敏感に依存して Au₇ の生成量に変化し、その後の精製操作によって容易に変化してしまうため、メタノール系が一番良好であった）。メタノール中で反応後、エーテルによりクラスター成分を沈殿させ、ろ別した。水で洗浄し、ジクロロメタンに溶解させたあと、脱溶媒し乾固させた。この固体は、Au₆ と異なり、メタノールに溶解しやすく、再結晶はメタノールとジエチルエーテルから、蒸気拡散法により行った。24 時間後には結晶が析出しており^{*2}、極細いプレート状（針状に近い）の褐色の結晶が得られた。この結晶の単結晶 X 線構造解析の結果から、辺を共有した四面体二量体の端に金が 1 つ結合した [Au₆L₄]²⁺、[Au₈L₄Cl₂]²⁺ の結晶構造と類似した配座をとっていることが明らかとなった^{*3}。これも新規骨格構造である。また、再結晶サンプルの ESI-MS では m/z ≈ 1009.1 に一本のシグナルが観察された。その同位体パターンは、[Au₇L₄]³⁺ としてシミュレーションしたものとよく一致した。³¹P-NMR では、5 本のシグナルを与えたが、41.6 ppm にみられるシグナルは、二核錯体のような低核数の化学種に相当しているということが経験的な知見として得られており、したがってその他の、強度比が 1 : 1 : 1 : 1 のシグナルは Au₇ クラスターによるものだと考えられた。この Au₇ は Au₈ からの変換反応でも生成されることが分かっており、精製の難しさを解決するための別の合成方法として期待される。

各種クラスターの NMR データは Figure. 1-24 に記した。

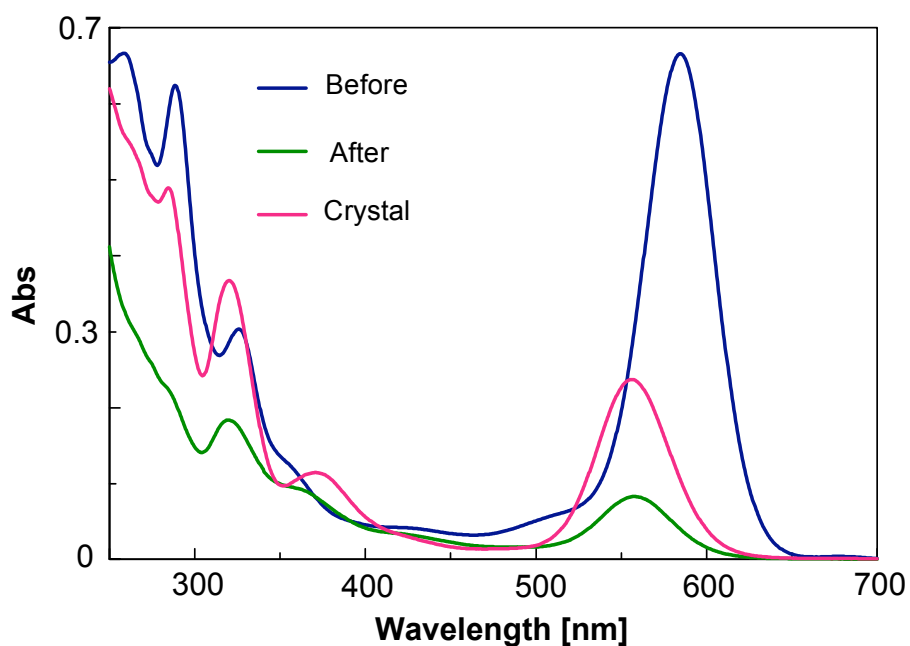


Figure 1-19. UV-vis absorption spectra of before (blue) and after (green) the reaction of $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ with Ag^+ . The spectrum for crystal of $[\text{Au}_7\text{L}_4](\text{BF}_4)_3$ is shown with pink line as a reference.

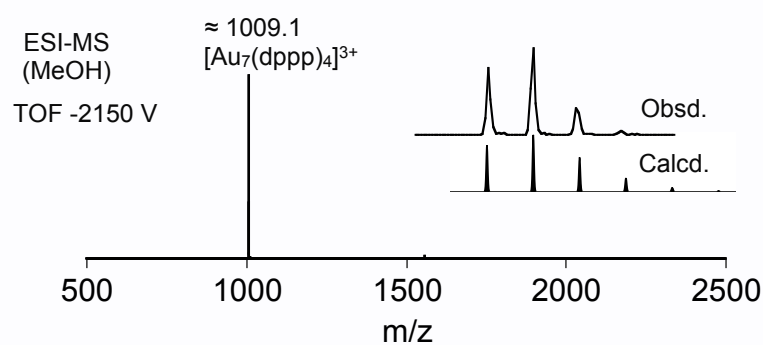


Figure 1-20. ESI-MS of crystal of $[\text{Au}_7\text{L}_4](\text{BF}_4)_3$ in methanol. The set of signals was found at ≈ 1009.1 m/z.

※1 パラジウム、ニッケル、白金塩においてもスペクトルの変化は現れるが、球状の M-Au_{12} 型のクラスターに変換されることが質量分析や NMR の結果からわかっている。非球状クラスターに着目しているため、ここでは扱わない。

※2 しばらく時間を置く事で綺麗な結晶ができるようである。結晶化前のサンプルと結晶化後のサンプルの差スペクトルからは、 $[\text{Au}_{11}\text{L}_5]^{3+}$ に類似した吸収スペクトルが観察された。

※3 生成法に関しては高い精度で再現が可能である。しかし、単離精製法には難儀が残る。カウンターアニオンによって安定性が異なり、 NO_3^- のアニオン種が多く存在するような条件、例えば $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ を出発原料として AgNO_3 を添加することで、同様に Au_7 クラスター種が生成するが、脱溶媒の際に分解あるいは粒子の成長が起こり、吸収スペクトルが大きく変化してしまう。出発原料の $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ から完全に NO_3 のない条件にして BF_4^- にすることが望まれるが、カウンターの交換をしても、再結晶プロセスで変化することもあるようである。

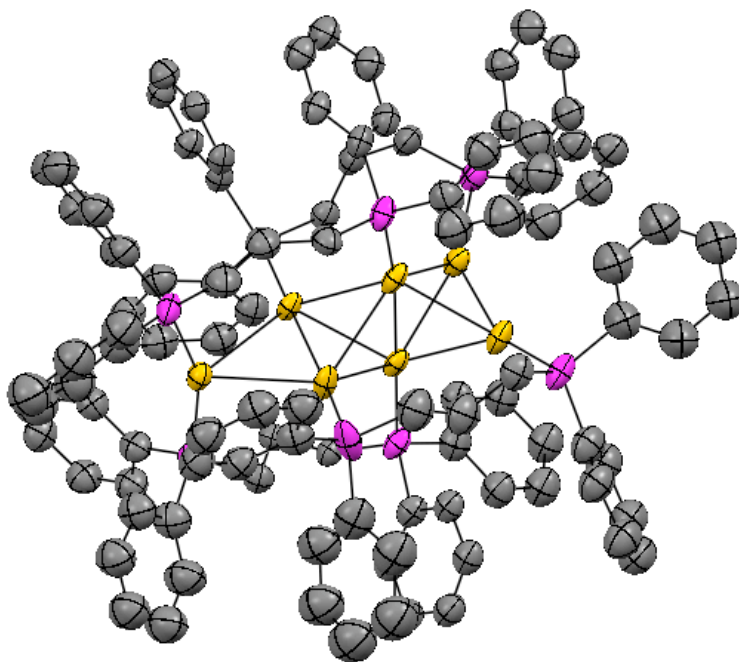


Figure 1-21. The ORTEP structure of $[\text{Au}_7\text{L}_4](\text{BF}_4)_3$. The counter anion, hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity.

1-4-4. 二核金錯体の還元による $[\text{Au}_{11}\text{L}'_6]^{3+}$ の直接的合成⁴⁰

$[\text{Au}_2\text{L}'_2]^{2+}$ ($\text{L}' = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) を還元することで、 $[\text{Au}_{13}\text{L}'_5\text{Cl}_2]^{3+}$ の副生成物として $[\text{Au}_{11}\text{L}'_6]^{3+}$ が得られる。 $[\text{Au}_{13}\text{L}'_5\text{Cl}_2]^{3+}$ の合成時には、 Au_{13} 由来の吸収帯が360 nmと490 nmに見られ、反応初期段階では、630 nm付近に特徴的な吸収帯が現れる。この吸収帯を示すのは、のちに単離精製することで得られる $[\text{Au}_{11}\text{L}'_6]^{3+}$ である。 Au_2Cl_2 のエタノール溶液 (2.7 mM) 75 mLに対して、2モル当量の NaBH_4 のエタノール溶液5 mLを加え、0°Cで撹拌した。 $[\text{Au}_{13}\text{L}'_5\text{Cl}_2]^{3+}$ が同時に生成し室温では、680 nmの吸収帯は消えてしまうが、低温で反応させることで $[\text{Au}_{11}\text{L}'_6]^{3+}$ クラスター種が比較的安定に生成しやすい条件になる。1時間撹拌後、過剰量の NaSbF_6 を反応溶液に加え、アセトン/エタノール (1:4, v/v) 混合溶液を反応系に加えて混合した^{※1}。 Au_{11} クラスター種が選択的に沈殿し、生じた沈殿をメンブレンフィルターによりこれをろ別して、エタノールで数回洗浄した。その固体をジクロロメタンに溶解させ、エタノールを1:1の体積比になるように混合した。溶媒をゆっくりと蒸発させることで再結晶を行ったところ、褐色の沈殿・結晶が得られた。単結晶X線構造解析を行った結果、二十面体ベースの球状 Au_{11} ではなく、 Au_9 バタフライ骨格 (前章参照) の外側に2つのAuが結合した非球状構造をとることが明らかとなった。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR、ESI-MS、元素分析によって同定をおこなった。

また、このクラスターの合成は共同研究者である七分勇勝助教によって確立された。 Au_{11} クラスターは、球状クラスターのコアを有し、exo位Au原子をもつことから、二十面体ベースの球状クラスターと非球状クラスターの両方の特徴をもっている。参考論文2の記述にあるように、非球状クラスターの $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ を頂点を共有させて2量化した構造であると考ええると、電子構造も非球状クラスターのそれと対応すると考えられる。

※1 カウンターアニオン交換後のクラスターの溶解度の差を利用しているため、加えるアセトンの量も比較的重要であるようだ。

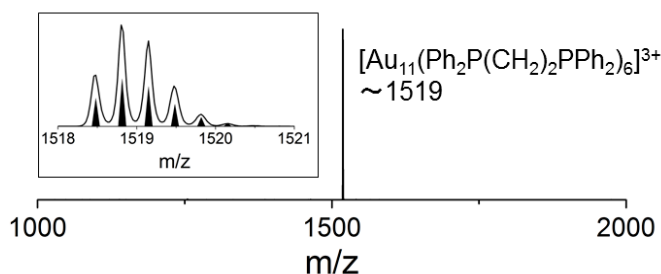


Figure 1-22. ESI-MS of crystal of $[\text{Au}_{11}\text{L}'_6](\text{BF}_4)_3$ in methanol. The set of signals was found at ≈ 1519.5 m/z. The insert figure shows isotopic pattern of the signals.

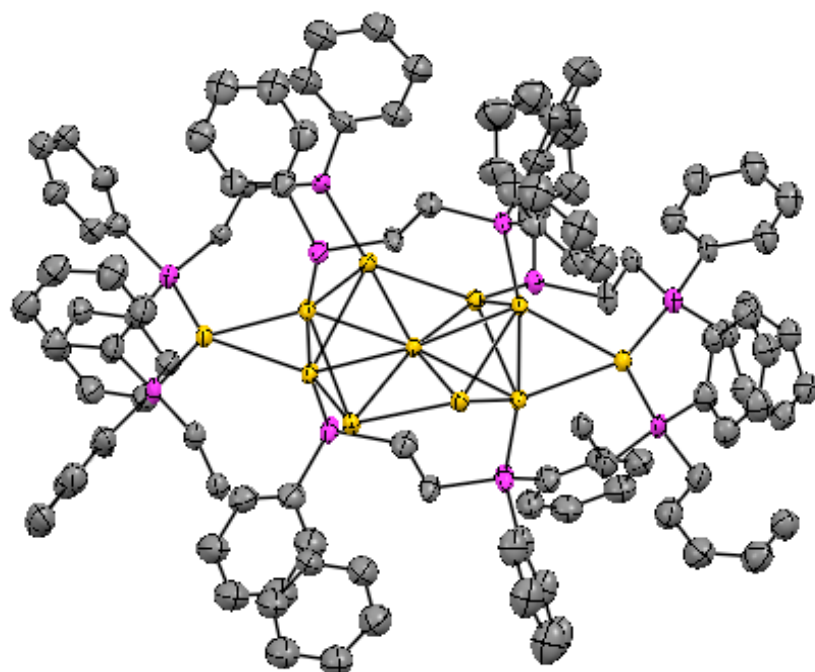


Figure 1-23. The ORTEP structure of $[\text{Au}_{11}\text{L}'_6](\text{SbF}_6)_3$. The counter anion, hydrogen atoms, solvent molecules and some phenyl rings are omitted for clarity.

各クラスターの $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMRスペクトルについて説明をまとめた。 ^{31}P -NMRの図には、それぞれのシグナルの積分強度を示した。また、Au-Pの構造を各スペクトルの横に示し、アルファベットPとシグナルを対応させた (Figure 1-21)。 ^{31}P -NMRを用いたクラスター構造の同定は、20年以上前から行われており、極低温のNMRを用いるなどして異性構造について調べられた例がいくつか存在する。この ^{31}P -NMRにより溶液中の構造を調べる論理は次の通りである。ホスフィン配位金クラスターでは、表面のAu原子に対して少なくとも1個のP原子が配位している。したがって、P原子の環境は、Au原子の骨格構造を反映して変化する。単結晶構造解析により得られた3次元構造から、等価なP原子と非等価なP原子を割り出し、低核錯体のP原子に由来したシグナルがより高磁場側に現れ、一般に金クラスター類のP原子のシグナルが比較的低磁場側に現れることから、クラスター中のP原子の環境を考慮して帰属をおこなった。

以下にそれぞれの帰属について記した。

<Au11> Figure 1-23にあるように、**Au11**は歪みのあるAu₉のバタフライ骨格+2つのexo Auを持つような骨格構造をしている。それぞれのexo Auには、2つのP原子が結合しており、コアとexo Auを配位子が架橋している。このような[Core + exo Au]構造は、**Au8Cl₂**、**Au7**、**Au6**においても見られる。この結晶構造では対称性を考慮してP原子の環境は3種類あり、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMRにおいて1:1:1の強度比で3本のシグナルが観察されたことから、溶液中 (室温) では結晶同様な骨格を保持しているということが考えられる。

<Au8Cl₂> **Au8Cl₂** は、辺を共有して2つ連結した四面体の両端に2 exo Au が配置されており、exo Au は、P 原子と Cl が結合している。P のみ架橋しているので、Cl 側は立体的な障壁が少ない。全体的にみると有機化学でいうところのトランス型の配座と表現できる。3種類のP原子の環境 (P1; exo-core、P2; core-exo、P3; core-core) が存在し、溶液 NMR (室温) において P1:P2:P3 = 1:2:1 の強度比となって良い一致を示した。

<Au8> そして Cl が結合していないタイプの **Au8** は、辺を共有した四面体が三つ連結しており、他の非球状クラスターのような exo Au atom を持たない。また、1つのAuには、1つのP原子が配位することになる。**Au8Cl₂**のexo AuをPで架橋されている側から四面体コア側にスライドするようにして変形させることで **Au8Cl₂** → **Au8** の骨格構造の変換が可能である。溶液 NMR は、2種類のP原子の環境をよく反映しており、2本のシグナルが1:1の強度比で観察された。

＜Au7＞ **Au7** は、辺を共有した 2 つの四面体に 1 つの *exo Au* が結合しており、これには 2 つの P 原子が結合している。**Au8** の端の金原子を 1 つ取り除いて、*exo Au* に P 原子が 2 つ結合させたような構造をしている。結晶化の再現に難航し、完全に単独の状態では溶液 NMR（室温）を測定できていないが、Au-P クラスタ由来のシグナルが現れる低磁場側に、それぞれ 4 種類の環境にある P 原子に由来した強度比 1 : 1 : 1 : 1 の 4 本のシグナル（P1; *exo-core1*, P2; *core1-exo*, P3; *core1-core2*, P4; *core2-core1*）が存在し、それと 2 核錯体などが示す高磁場側のシグナルが 1 本観察された。ただし **Au7** は溶液中で比較的不安定であり、たとえ単独であったとしても、溶解時に＜Au7+Au2＞などの不均一な解離をするのかもしれない。

＜Au6＞ 一方、**Au6**（1981年に van der Velden らが Au-P 構造を報告。本研究において配位子のベンゼン環まで、結晶構造がフルに解析された）は、四面体の両端に 2 つの *exo Au* を持ち、ともに P 原子が 2 つずつ結合している。溶液 NMR（室温）においても 2 種類の環境の P 原子に由来した強度比 1 : 1 の 2 本のシグナルが観察された。

以上のような帰属から、室温の溶液中でも骨格構造を保持していると考えられた。これは、溶液吸収スペクトルと固体吸収スペクトルに大きな差が見られなかったこととよく対応しており、この ^{31}P -NMR による評価法の妥当性を表している。

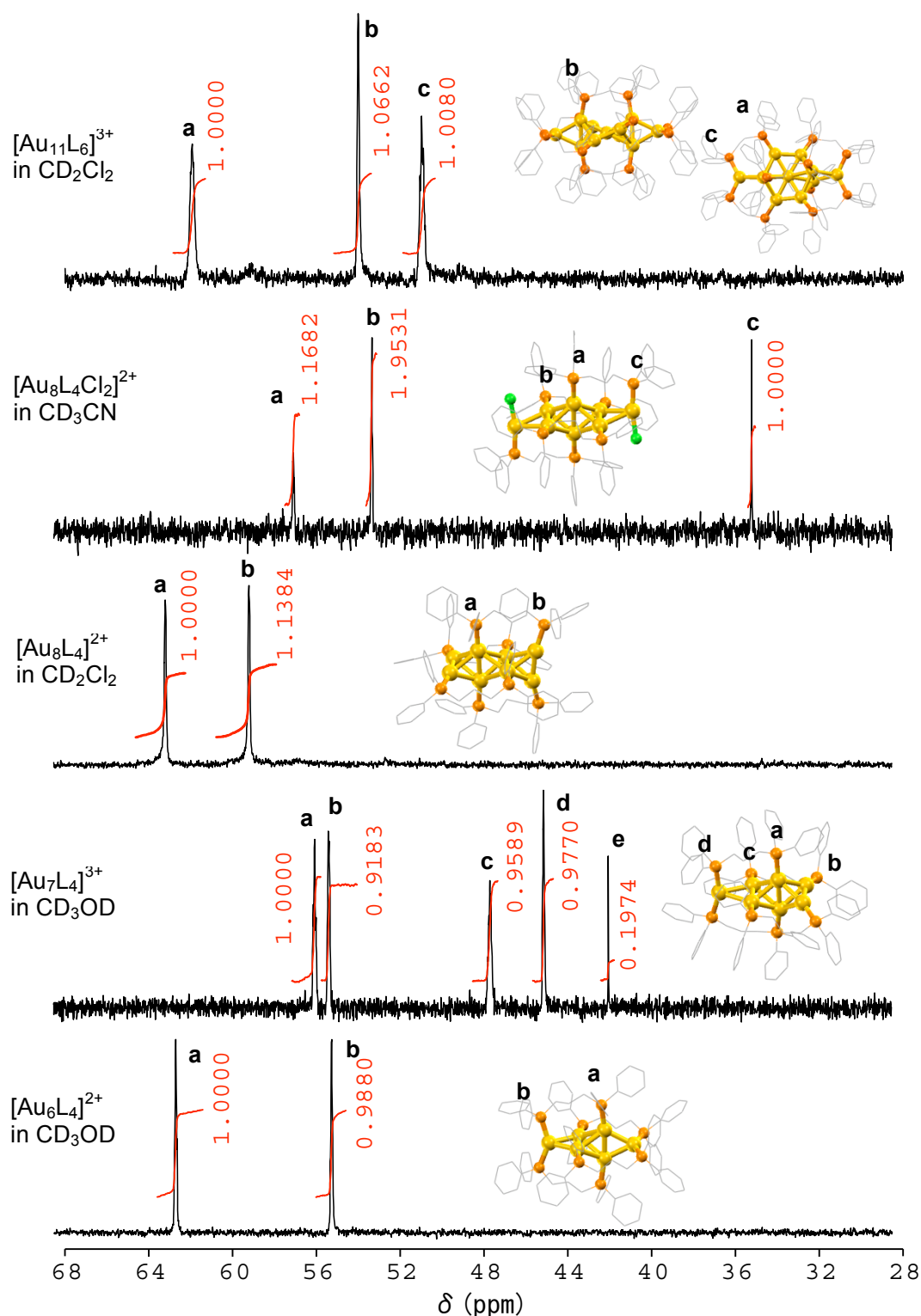


Figure 1-24. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra of non-spherical Au clusters ($[\text{Au}_{11}\text{L}_6]^{3+}$, $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$, $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$, $[\text{Au}_7\text{L}_4]^{3+}$, $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$). The integral lines and value were shown in red and the assignment of signals were depicted with the alphabet. The signal a in NMR spectrum of $[\text{Au}_7\text{L}_4]^{3+}$ could be assigned to smaller Au complex.

1-5. まとめと結論

ジホスフィンが配位した非球状クラスター**Au8Cl₂**、**Au8**、**Au7**、(**Au11**) を合成した。合成法には、それぞれクラスターからクラスターへの変換反応を利用する“ポスト合成法”を用いた。得られたクラスターは、ESI-MS、NMR、X-ray、元素分析 (Au7 を除く) によって同定した。いずれにおいても、モノホスフィンで保護された球状クラスターと異なる組成・構造を有することが明らかとなり、従来型球状クラスターとは別の類に属するクラスター類が得られた。この非球状クラスター類の発現によって、ボトムアップによる超分子クラスター構造体の構築、特異な電子的性質を利用したアプローチの幅が広がったといえる。

また吸収スペクトルや質量分析で丁寧に分析することによって、**Au8** のように準安定な中間体として存在するクラスター種を比較的効率よく単離可能であることが明らかになった。逆に金錯塩の還元による直接的合成法ではほとんど得られなかったことは、ポスト合成法を利用するメリットであるといえる。このようなポスト合成法を使い、ジホスフィンの構造規制を積極的に利用することで、配位子により安定化された準安定なクラスターをも合成&単離できると期待される。

1-6. 図録

本文中では詳しく触れなかった実験データについて、簡単な解説を加えて掲載した。

$[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ からの $[\text{Au}_7\text{L}_4]^{3+}$ への変換反応

1-2-3の末尾で述べたように、**Au7**は他の方法で生成することが可能であることが各種実験からわかっている。例えば、 $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ をメタノールに溶解し、3時間程度静置しておくと、自発的に $[\text{Au}_7\text{L}_4]^{3+}$ 由来の吸収スペクトルへと変化した。

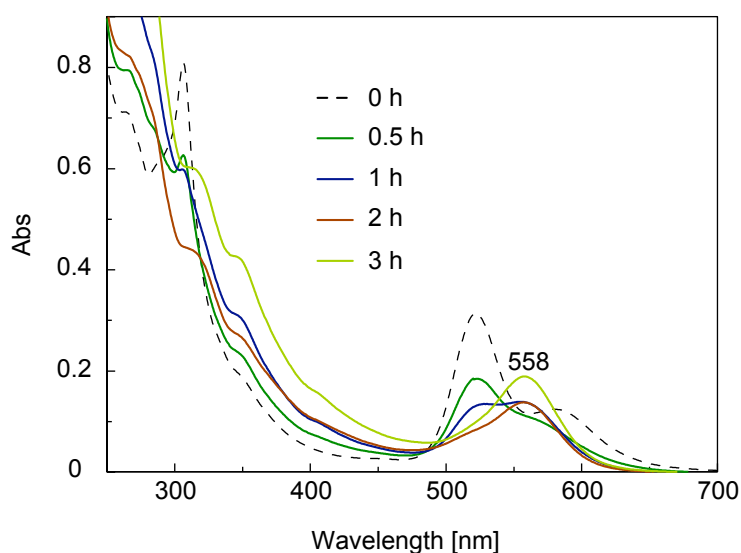


Figure 1-S1. UV-vis monitoring of the self-conversion of $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ in methanol under the aerobic condition. The cluster concentration was abt. $30\ \mu\text{M}$. Absorption maxima at 558 nm indicated the formation of Au_7 cluster species. This result also suggested the instability of $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ in methanol.

また、 $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ とメタノール／水混合溶媒＋光を用いることで、 Au_7 クラスター種の自発的な生成が起こることが予備的にわかっている。

Synthetic method of nonspherical Au clusters

* Synthesis of $[\text{Au}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$

$\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ in chloroform ($67\ \mu\text{mol}/1\ \text{mL}$) was added dropwise over $\sim 1\ \text{min}$ to a methanol solution of $[\text{Au}_6\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ (20 mg, $6.7\ \mu\text{mol}$) and the mixture was stirred at room temperature. After 60 min, diethyl ether (30 mL) was added to the reaction mixture, and the resulting solid was collected by filtration and washed with 2-propanol ($2\ \text{mL} \times 10$) to give $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ as a pinkish solid (19.3 mg, 83%). The $[\text{Au}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4\text{Cl}_2](\text{NO}_3)_2$ thus obtained was mixed with NaPF_6 (112

μmol) in methanol/ethanol (40 mL each). After 30 min, the resulting precipitate was collected by filtration and washed with ethanol ($2\text{ mL} \times 20$) to give crude $[\text{Au}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$. Crystals suitable for X-ray analysis were grown by vapor diffusion of ether into a solution of the cluster in dichloromethane. Elemental analysis: calcd (%) for $[\text{Au}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{C}_{108}\text{H}_{112}\text{Au}_8\text{O}_4\text{P}_{10}\text{F}_{12}$): C 35.46, H 3.09, Cl 1.94; found: C 35.49, H 3.14, Cl 1.79. No nitrogen was found.

*** Synthesis of $[\text{Au}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4](\text{NO}_3)_2$**

To a dichloromethane solution (10 mL) of $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ (**3**) (100.0 mg, 24.7 μmol) was added a dichloromethane solution (5 mL) of $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)$ (61.0 mg, 148 μmol), and the mixture was stirred at room temperature for 1 h. To this solution was added toluene (300 mL), and the resulting red precipitate was collected by filtration. Washing with toluene and ether gave crude $[\text{Au}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ as a purple solid (30.2 mg, 59%). Crystals suitable for X-ray analysis were grown by vapor diffusion of ether into a solution of the cluster in DCM. Elemental analysis: calcd (%) for $[\text{Au}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1.5}$ ($\text{C}_{109.5}\text{H}_{107}\text{Au}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{P}_8$): C 37.83, H 3.10, N 0.81, Cl 3.06; found: C 37.66, H 3.28, N 0.82, Cl 2.84.

*** Synthesis of $[\text{Au}_7(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4](\text{BF}_4)_3$**

Excess of NaBF_4 was added to solution of 400 μM $[\text{Au}_6(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ (11.4 mg in MeOH 10 mL). After standing for 5 min, added 20 mL of diethylether to cluster solution then filtered off and washed the residue with ether and water. The solid was dissolved in MeOH 10 mL (less soluble). 20 μL of 100 mM AgBF_4 in MeOH was added into the cluster solution in MeOH 10 mL, and then stirred. The solution color immediately changed from intense blue to bright reddish-purple. After 5 min., purple precipitation was observed by addition of 30 mL diethylether. The precipitation was filtered and washed with water and ether. Crystals suitable for X-ray analysis were grown by vapor diffusion of ether into a solution of the cluster in MeOH at room temperature. Needle-like reddish-brown crystal was obtained after 1 day (Yields: 8.2 mg, $\approx 65\%$). ESI-MS showed a set of signals at ≈ 1009.1 and the isotopic pattern was same as the result of calculation. Elemental analysis didn't show good agreement to calcd. CHN values. This method was less reproducibility.

*** Synthesis of $[\text{Au}_{11}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_6](\text{SbF}_6)_3$**

To an ethanolic solution (75 mL) of $\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\text{Cl}_2$ (172.7 mg, 200 μmol) was added an ethanolic solution (5 mL) of NaBH_4 (15.1 mg, 400 μmol), and the mixture was stirred at $0\text{ }^\circ\text{C}$. After 1 h, NaSbF_6 (excess) was added to the reaction mixture, which was then mixed with acetone (25 mL) / ethanol (100 mL). The resulting precipitate collected by filtration was washed with ethanol to give $[\text{Au}_{11}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_6](\text{SbF}_6)_3$ as a dark green solid (32.1 mg, 17%). Crystals suitable for X-ray analysis were grown from ethanol/dichloromethane (1:1). Elemental analysis: calcd (%) for $[\text{Au}_{11}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)_6](\text{SbF}_6)_3$ ($\text{C}_{156}\text{H}_{144}\text{Au}_{11}\text{F}_{18}\text{P}_{12}\text{Sb}_3$): C 35.59, H 2.76; found: C 35.46, H 2.99; no nitrogen and chloride were found.

1-7. 参考文献

1. R. Jin, Y. Zhu, and H. Qian, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 6584
2. Kevin P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, *32*, 237
3. (a) P. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2423-2427., (b) C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 687-692., (c) J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4321-4324
4. M. Walter, J. Akola, O. Lopez-acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, and H. Groenbeck, and H. Hakkinen, *PNAS*, **2008**, *105*, 9161
5. J. Turkevitch et al., *Disc. Faraday. Soc.*, **1951**, *11*, 55
6. G. Frens, *Colloid & Polymer Science* **1972**, *250*, 736
7. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.
8. J. Zhang, J. Du, B. Han, Z. Liu, T. Jiang, Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *118*, 1134
9. A. V. Bulgakov, O. F. Bobrenok, V. I. Kosyakov, I. Ozerov, W. Marine, M. Hedén, F. Rohmund, E. E. B. Campbell, *Physics of the Solid State*, **2002**, *44*, 617
10. J. W. A. Van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 146-151
11. F. A. Vollenbroek, D. C. P. Bouten, J. M. Trooster, J. P. van der Berg, J. J. Bour, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1345.
12. C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos and A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 201.
13. L. Naldini, F. Cariati, G. Simonetta and L. Malatesta, *Chem. Commun.*, **1966**, 647
14. F. A. Vollenbroek, W. P. Bosman, J. J. Bour, J. H. Noordik and P. T. Beurskens, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 387-388.
15. G. M. T. Cheetham, M. M. Harding, J. L. Haggitt, D. M. P. Mingos and H. R. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1000-1001
16. J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman and J. H. Noordik, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1913-1918
17. (a) J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom and J. H. Noordik, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 4321-4324, (b) Y. Kamei, Y. Shichibu and K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7442-7445
18. K. P. Hall and D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, *32*, 237-325
19. C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos and A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 687-692
20. F. A. Vollenbroek, J. J. Bour and J. W. A. van der Velden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1980**, *99*, 137-141
21. K. Nunokawa, S. Onaka, M. Ito, M. Horibe, T. Yonezawa, H. Nishihara, T. Ozeki, H.

-
- Chiba, S. Watase and M. Nakamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 638-642
22. C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos and A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 201.
23. Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7845-7847
24. V. Ramamoorthy, Z. Wu, Y. Yi and P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1526-1527
25. Laguna A. (ed.), "Modern Supramolecular Gold Chemistry", Wiley-VCH, 2008
26. J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. W. A. Velden, J. J. Bour, *J. Cryst. Spect. Res.* **1983**, 13, 373-379
27. A. Laguna, M. Laguna, M. C. Gimeno, P. G. Jones, *Organometallics* **1992**, 11, 2759-2760
28. C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 290-292.
29. Y. Yang, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6983-6984
30. J. W. A. Van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 146-151
31. J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 4321-4324
32. J. J. Bour, R. Pet, W. P. Bosman, J. H. Noordik, E. Section, V. Der Velden, P. Bosman, P. T. Beurskens, and M. Roseboom, *Inorg. Chem.*, **1983**, 20-23.
33. E. Zeller, H. Bernda, and H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1993**, 3203-3204.
34. X. Wan, Z. Lin, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14750
35. D. C. Benjamin, S. Gutrath, I. M. Oppel, O. Presly, I. Beljakov, V. Meded, W. Wenzel, *Angew. Chem. Int Ed.*, **2013**, 52, 3529
36. J. Chen, Q. Zhang, T. A. Bonaccorso, P. G. Willard, and L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 48, 1923
37. Y. Shichibu and K. Konishi, *Small*, **2010**, 2, 1217
38. Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7442
39. Unpublished results
40. Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7559

第2章

非球状サブナノ Au クラスターの 構造と光化学特性

2-1. 本章の概要

前章で同定された非球状サブナノクラスターの吸収・発光特性および構造について球状クラスターとの比較を行った。また、非球状クラスターのユニークな光吸収・発光特性についてまとめ、構造とスペクトル特性の対応を行い、[Core + exo]構造が非球状クラスターのユニークな吸収・発光特性をつくりだしていることが示唆された。

2-1 では金クラスター全般の吸収特性についてまとめ、背景としている。2-2 では非球状クラスターの構造についてまとめ、これらクラスターの構造上の類似性を見いだした。2-3 は構造とスペクトル特性との相関について、前節で得られたパラメータと構造上の特徴から議論した。

2-4 はサブナノクラスターの発光特性についてまとめた。吸収スペクトルとは、異なる様相を示している理由について構造特性からの解釈を行った。2-5 は結論となっている。2-6. は実験データの図録、2-7. は参考文献の全 7 節の構成となっている。

2-2. 金クラスターの可視光吸収特性

2-2-1. 金ナノ粒子における表面局在プラズモン共鳴吸収

金の黄金色は、ナノオーダーまで小さくすると赤色を呈するようになる。古代エジプト人や古代ギリシャにおいて装飾品としてすでにこの赤色が用いられていたと言われている

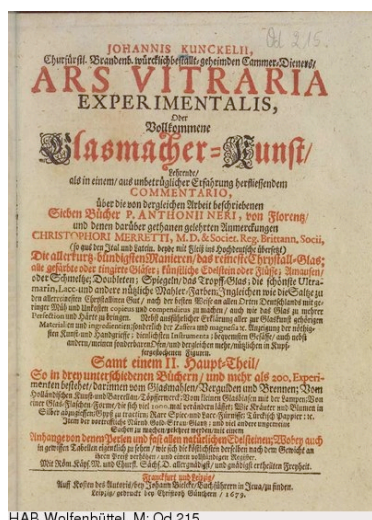


Figure 2-1. A picture of *Ars Vitraria Experimentalis, Oder Vollkommene Glasmacher-Kunst* written by J. Kunckel in 1679

(金に由来する色であるかなどについての知識があったかどうかなどは不明である)。金粒子が示す赤色は、1679 年に J. Kunckel が開発したルビー色のガラスの作り方を発表し、よく知られるようになった (Figure 2-1)。19 世紀から 20 世紀にかけて、M. Faraday¹および G. Mie²らによって、金属の微粒子が示す色について解明されてから、固体物理学者や表面科学者の表現を使って“プラズモン”共鳴という言葉が適用された。特に微粒子では粒子表面に局在する電子がプラズモンを引き起こすので、局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) と呼ばれる (以下では簡単のためプラズモン吸収やプラズモンと略す)。その後多数の研究者がこのプラズモン共鳴現象を研究対象としてきた結果、金ナノ粒子のサイ

ズとの相関や粒子の形によって共鳴波長が変化する現象などが観察されてきた³。金クラスターのサイズが 2 nm 以上のとき、表面に局在した電子は、入射した光の電場と相互作用してプラズモン共鳴吸収が起こる。この共鳴条件は表面の環境などに鋭敏に応答して変化するため、その光吸収波長 (共鳴周波数、共鳴振動数) に変化を生じる。また粒子サイズによって表面に存在する電子の数も変わってくるので、吸収の強さも変わる。例えば、粒子サイズが大きくなると、共鳴する d 電子が増えるので吸収強度は強くなり、波長は一般的には長くなる。また、粒子同士が近づくことによって、表面の誘電率の変化によって共鳴条件が変わり、結果として波長のシフトが起こる。このような性質を利用した応用例は今現在も増え続けている⁴。

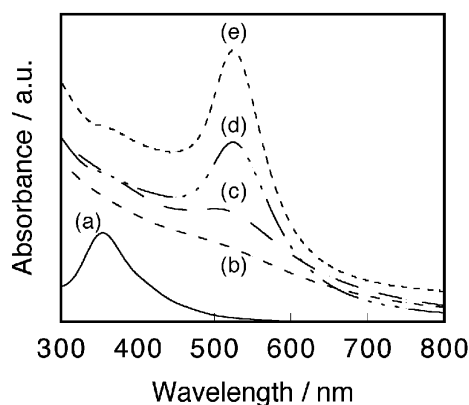


Figure 2-2. Size dependent Au plasmonic absorption spectra. (a) 1.5 (± 0.2) nm, (b) 3.4 (± 0.3) nm, (c) 5.4 (± 0.7) nm, (d) 6.8 (± 0.5) nm (e) 9.7 (± 0.9) nm (from ref [3]).

その一方で、粒子サイズが極限まで小さくなるとこのプラズモン吸収は弱くなり、2 nm 以下のクラスターサイズ（原子数 $< \approx 200$ ）では、プラズモン共鳴吸収を示さなくなることが知られている(Figure 2-2)。これは、サイズが小さくなることで電子構造が離散的になることに由来している。

2-2-2. 2 nm 以下の金クラスターの光吸収

金ナノ粒子やクラスターは、局在プラズモン共鳴吸収を示すか否かのサイズによって大きく分類することができる。さらに、1 nm～2 nm と ～1 nm の間のサイズで領域を分けられる。なぜなら、1 nm ～ 2 nm 程度のクラスターでは、プラズモンを示さず、離散的な電子構造をもつが、その吸収スペクトルは際立ったピークを示さず単調な形状をしている。例えば、Au₁₄₄、Au₆₇、Au₆₈、Au₅₅ はほとんど特徴的なピークを持たない。溶液の色も黒色から濃茶色を呈している。Figure 2-3 に Au₆₇ の例を示した(赤)⁵。

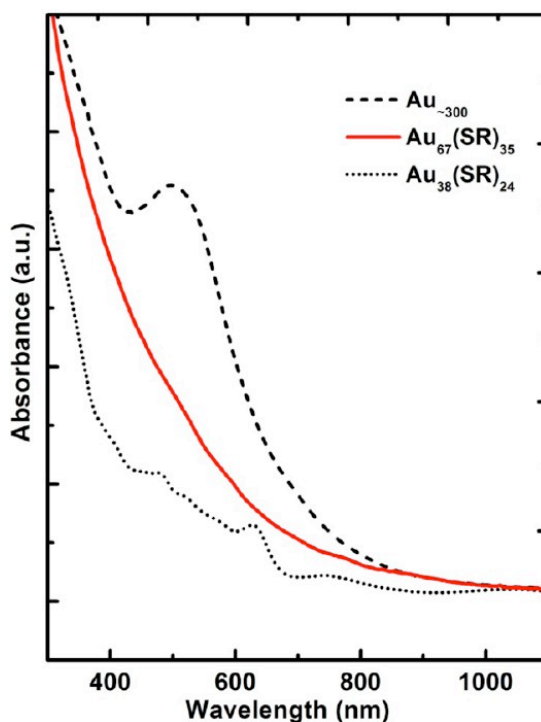


Figure 2-3. UV-vis absorption spectra of thiol protected Au₃₈ (small dotted), Au₆₇(red), Au_{~300} (dotted).

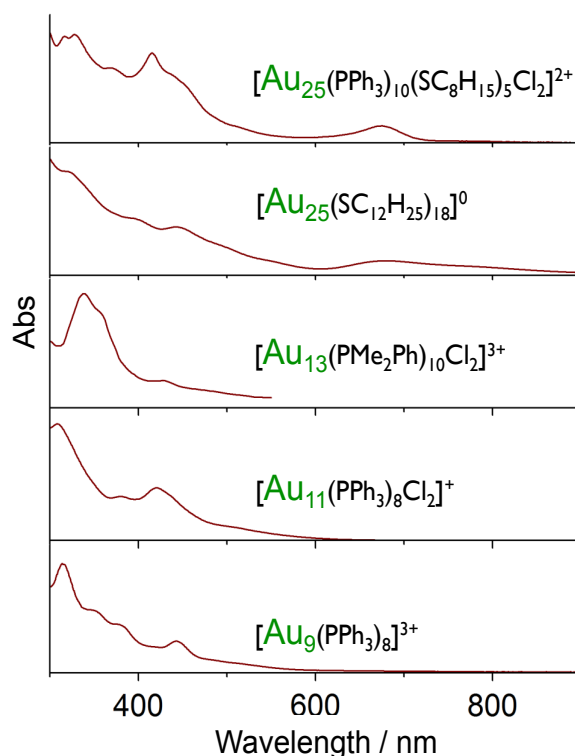


Figure 2-4. UV-vis absorption spectra of several small Au clusters.

しかし、これらのサイズをさらに小さくしていくと、それぞれに個性的なピークが現れる (Figure 2-4)。Figure 2-4 は Au コアの構成核数の順番に並べているが、わずか 2 つの金原子の違いであっても個々のクラスターに応じた特徴的なピークを示している。ここで重要なのは、これらのクラスター (X 線構造解析、質量分析等により同定されたもの) が示す吸収スペクトルは、長波長側からテーリングを示し、短波長側にいくにしたがって徐々に吸光度が大きくなるという傾向がみられるという点と、各クラスターがいわゆる”特性吸収帯”を持つという点である。テーリングのようなスペクトル形状は、より大きな Au_{144} 、 Au_{67} 、 Au_{68} 、 Au_{55} にもみられる形状であり、fcc 構造から誘起される構造やその部分構造を骨格としたクラスターの分光学的特徴であると考えられる。理論計算の結果からも、金属-金属間の電子遷移だけでなく、配位子からの電荷移動吸収も含まれており、複雑であるようだ。経験的に、個々のクラスターが示すスペクトル形状の特徴を理解することによって、スペクトルの特性吸収帯の位置から、系中のクラスターの核数を予想することもできる。しかしながら、特性吸収帯は核数によってその位置や全体のパターンは変わるものの、サイズ効果で説明されるような「核数とエネルギーの対応関係」はみられない。言い換えると、このサブナノの領域におけるクラスターの吸収スペクトルパターンはクラスターのサイズ (構成核数) よりもむしろ骨格構造に依存していると考えの方が都合が良い。

以上に述べてきたことから、サブナノサイズ領域のクラスターを研究対象とするにあたって、吸収スペクトル測定は、分光学的性質についての情報だけでなく、幾何構造の情報を含むような非常に重要な測定であると言える。本研究のあらゆる項目にて、吸収スペクトル測定を行っている。

2-2-3. 非球状サブナノ金クラスターの光吸収

Figure 2-4 には、ホスフィンが配位した Au_{13} , Au_{11} , Au_9 クラスターの吸収スペクトルが示してある。これらクラスターは中心に金原子をもち、全体的に球状のクラスター骨格を有している。20 面体 Au_{13} が頂点を共有して連結した構造の Au_{25} は球状クラスターが組み合っているため、吸収スペクトルも球状のそれと似ていて差し支えない。そして Au-S オリゴマーで包摂された Au_{25} (2 段目) は、中心に Au_{13} コアを有している点でその吸収スペクトルは他の球状クラスターと類似するはずである。

しかしその一方で、前章で合成法を示した Au_6 、 Au_7 、 Au_8 、 Au_{11} クラスターは大きく異なる吸収スペクトルを示した。以下では、その非球状クラスターの分光学的特性に着目し、球状のそれと比較を行った。非球状クラスターの吸収スペクトルをまとめたものを Figure 2-5 に示した。球状クラスターと同じく、おのこの核数・構造によって異なるスペクトルを示したが、その特徴は全く異なるものであった。代表的な球状クラスターの一例として、 $[\text{Au}_{11}\text{L}_5]^{3+}$ の吸収スペクトルも Figure 2-5 の最下部に掲載してあるが、これと比較しても可視域の吸収帯が明らかに孤立しており、特定波長の光を吸収した結果鮮やかな色を呈していることが図中のセルの写真からもわかる。球状クラスターに見られた "テーリング" がほとんどわからない程度まで小さく、250~400 nm の複数の吸収帯から孤立した吸収帯が可視域（ここでは 500~670 nm）に現れているという点とその吸収帯の吸光度が比較的大きい点は、これら非球状クラスターの分光学的特性を特徴づけている。さらに、同じ核数の非球状クラスターである $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ と $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ においてもそれぞれ異なる吸収スペクトルが得られたことは、特筆すべき点である。これらのことは、核数ではなく、構造や酸化状態など別のファクターが非球状クラスター群の光化学特性に絡んでいることを明示している。同様に、 Au_{11} 、 Au_{11}' クラスターでは、構造の違いによるスペクトル特性の違いを明らかにしている。

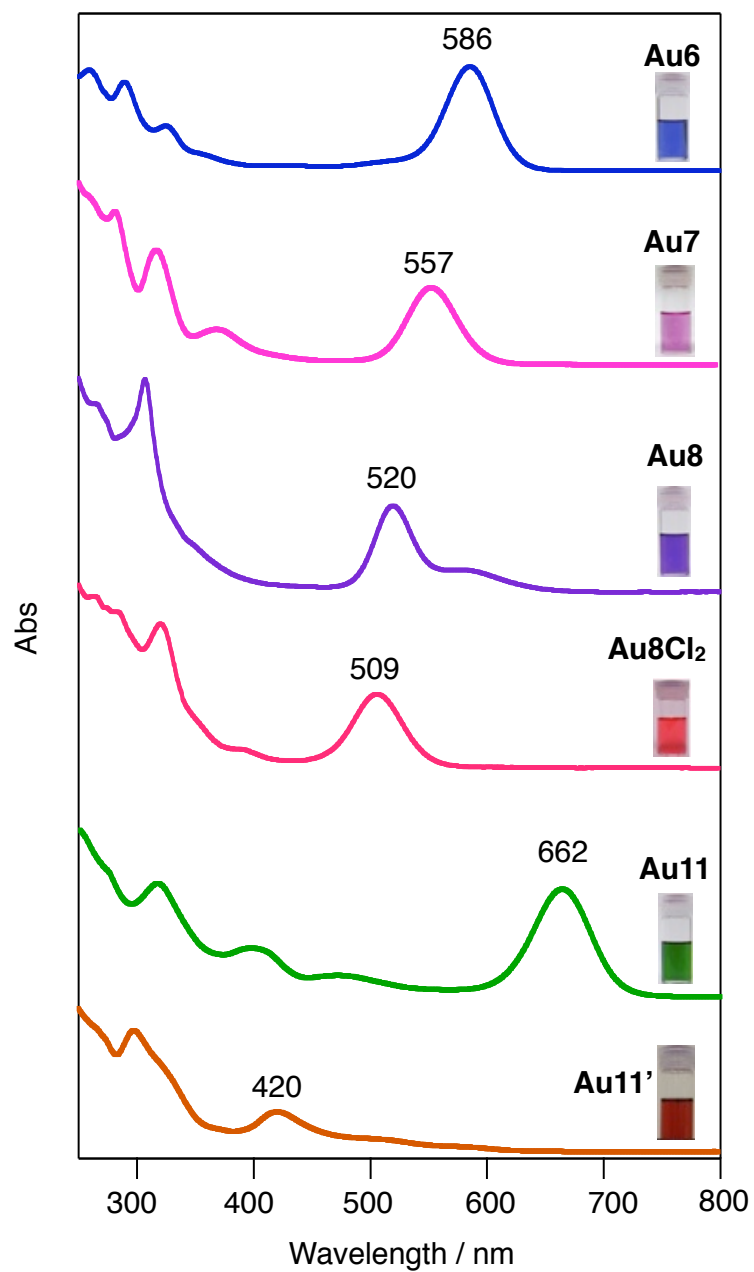


Figure 2-5. Absorption spectra of nonspherical small gold clusters. A spectrum of spherical Au11' (bottom) is shown as a reference.

2-3. 非球状クラスターの構造

前節で述べたように、非球状クラスターは球状クラスターとは異なる吸収スペクトルを示したことから、それが骨格構造の違いに帰結され则认为た。本節では、具体的な骨格構造にみられる共通した特徴に着目した。 $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ (**Au8**) と $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ (**Au8Cl₂**) の本質的な違いは、Auコアの酸化状態にある。両者ともに二価カチオンであるが、ホスフィンを中性配位子として考えると、Auコアの酸化数は前者が2+、後者はアニオン性配位子を2つもつのでコアは4+である。後にこの違いが重要になるが、ここではふれず後章にゆずる。

この酸化状態の違いの意味は、8個の金原子のうち、形式的に、2つあるいは4つが1+の酸化数をとっており、その他の6つあるいは4つの金原子は0価であるということである。他のクラスターについてみると、 $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ (**Au6**) は Au_6 が 2+ (2個が+1、4個が0)、 $[\text{Au}_7\text{L}_4]^{3+}$ (**Au7**) は Au_7 が 3+ (3個が+1、4個が0)、 $[\text{Au}_{11}\text{L}_6]^{3+}$ (**Au11**) は Au_{11} が 3+ (3個が+1、8個は0) の酸化状態にある。次章では $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ (**Au8**) と $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ (**Au8Cl₂**) の間の可逆性について述べてある。

下記骨格構造はいずれも類似してはいるが、それぞれに特徴的な要素がある。例えば、**Au11** では、コアの中心に金原子を持つ中心保持型であり、これは他のものには見られない。**Au8Cl₂** においては、P 以外の Cl 配位子を持っている点で特異的である。**Au8** は四面体三量体であるが、コアの外側に飛び出した *exo* 位の Au を持たない。**Au7** は **Au6** と **Au8** の中間のような構造をもち興味深い。また **Au6** は、2つの *exo* Au に対して P が 2つずつ結合しているため、**Au8Cl₂**、**Au8**、**Au7** と同じ配位子の数、つまり金原子の数よりも2つ多い8個の P 原子によってコア構造が形成されている (**Au7** は 8 個の P)。このような違いが、分光学的性質に影響を与えているはずである。

2-3-1. 二座ホスフィン配位非球状クラスターの構造

単結晶X線構造解析によって得られた**Au11**、**Au8Cl₂**、**Au8**、**Au7**、**Au6**のカチオン構造をFigure 2-6に示した。各構造のパラメーターは、Table 2-S1（2-6節）にまとめた。

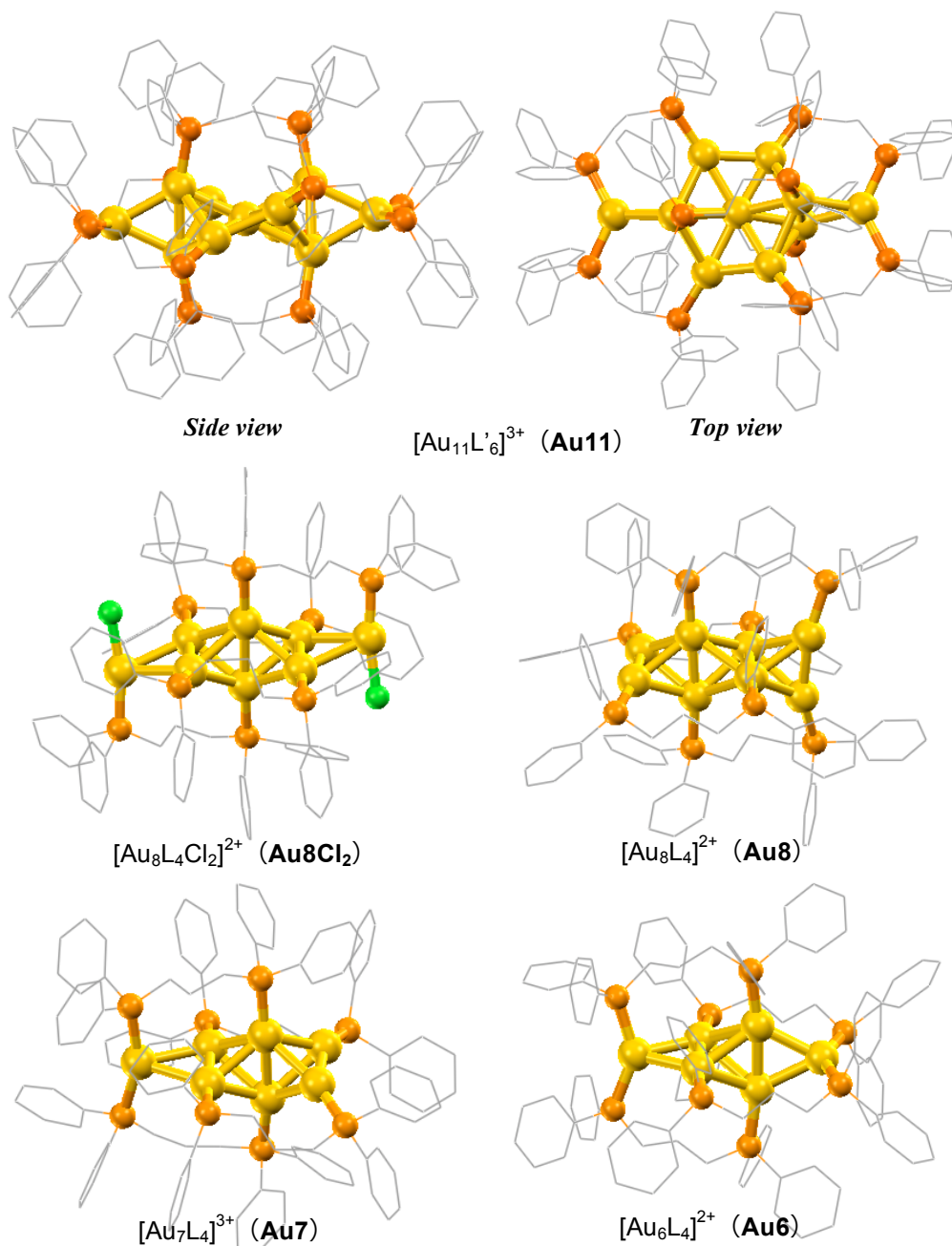


Figure 2-6. The cationic structures of non-spherical gold clusters. Hydrogen atoms were omitted for clarity. The abbreviations were denoted in the side of each formula.

2-3-2. 非球状クラスターと球状クラスター

この節は、非球状クラスターと球状クラスターの定義を明確にすることを目的とする。非球状クラスターは、四面体ユニットを複数持つもち、連結している。このような四面体ユニットで構成される例として、辺を共有した四面体2つで構成される $[\text{Au}_6(\text{PAr}_3)_6]^{2+}$ (**Au6'**)、が報告されている。それは非球状 **Au8** や **Au8Cl₂** のような辺共有の四面体を持つという構造的特徴を示すが、実質的には 2 回回転軸を 3 つ以上もつ比較的高い対称性を示し、中央の共有された辺の中心に擬似的なクラスターの中心を持っていると考えることもできる。本学位論文においては、これらを回転して得られる回転体が球形か球形ではないかによって球状クラスターと非球状クラスターを区別している。Figure 2-7 において、(b)は球状

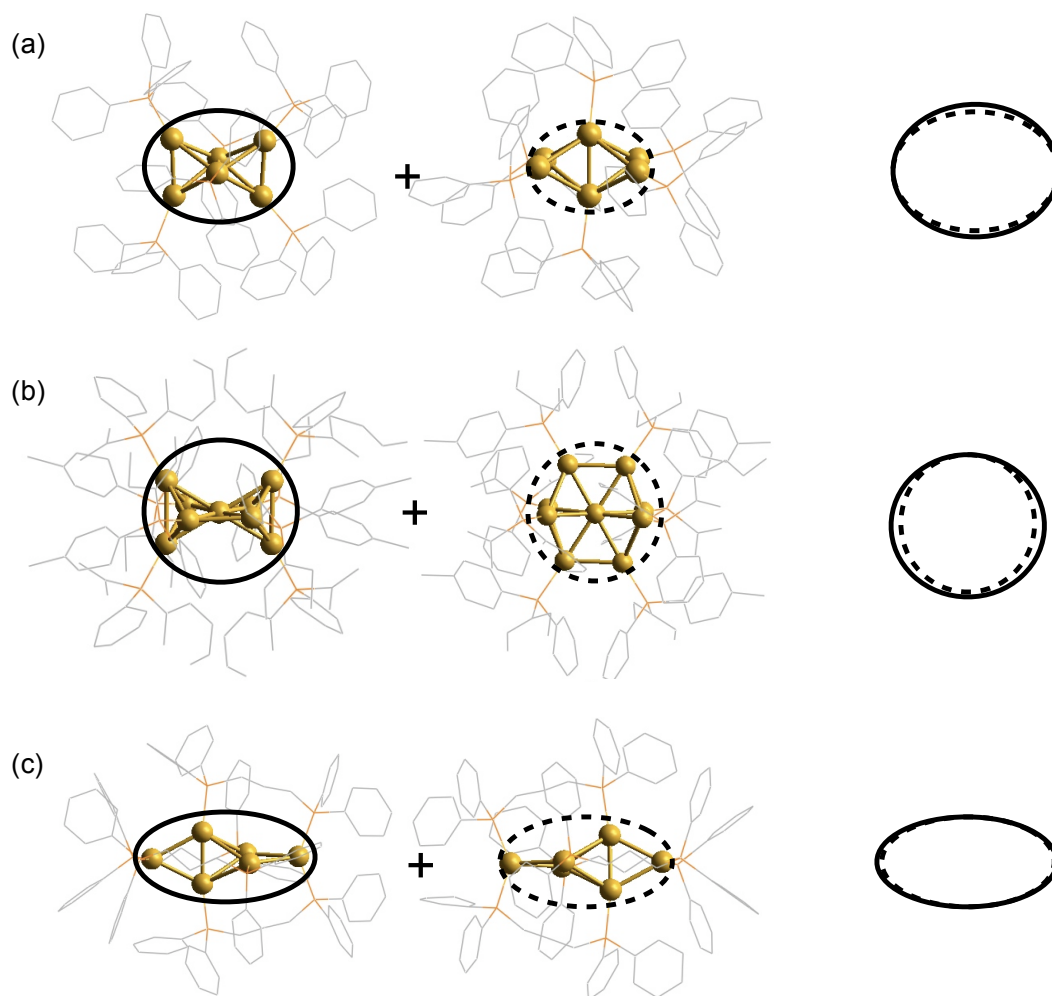


Figure 2-7. Bodies of rotation (solid and dotted lines) of typical spherical or nonspherical structures, (a) $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$, (b) $[\text{Au}_9(\text{P}(p\text{-tol})_3)_8]^{3+}$ and (c) $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$.

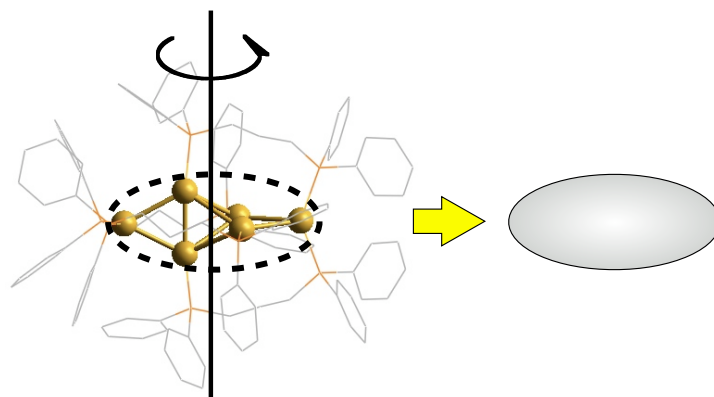


Figure 2-8. Bodies of rotation (right) of Au₆ cluster. Horizontal rotations with top and side views of the clusters were applied on Figure 2-7.

(c)は非球状である。一方、(a)は、球状と非球状の間のような構造である。

この形状についての洞察と対応するように、Figure 2-7(a)のクラスターの吸収スペクトルは、非球状構造を有したクラスターの吸収スペクトルのように、短波長側の吸収帯から切り離された領域に吸収帯を示している点で類似している (Figure 2-9, 赤は Bitetrahedron⁶の Au₆、黒が Octahedron^{7,8}の Au₆)。一方でひずんだ八面体構造の Au₆ クラスターは、単調な左上がりの吸収スペクトル形状を示している点から、球状クラスターと類似した電子構造をもつことが予想される。後述するが、**Au8** は四面体三量体構造をとっており、*exo* Au を持たない非球状クラスターである。この **Au8** と四面体二量体構造の Au₆ クラスターは、類縁構造をしており、両者ともに、強度の差こそあれど可視域の吸収帯にショルダーピークを有していることから、予想したように構造上の特徴は、そのクラスターが示す吸収スペクトルに反映されていると考えることができる。

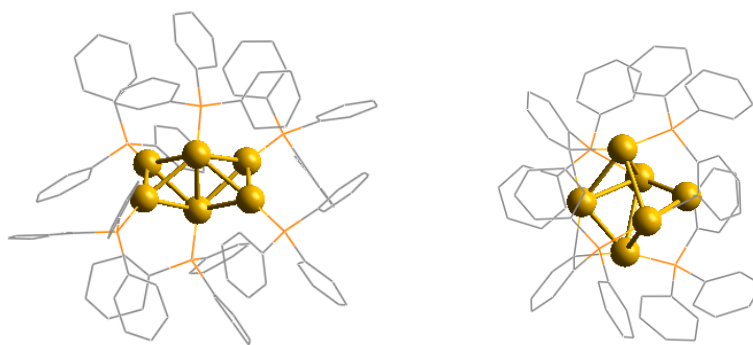


Figure 2-9. Cationic structures of bitetrahedral and distorted octahedral Au₆ clusters. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

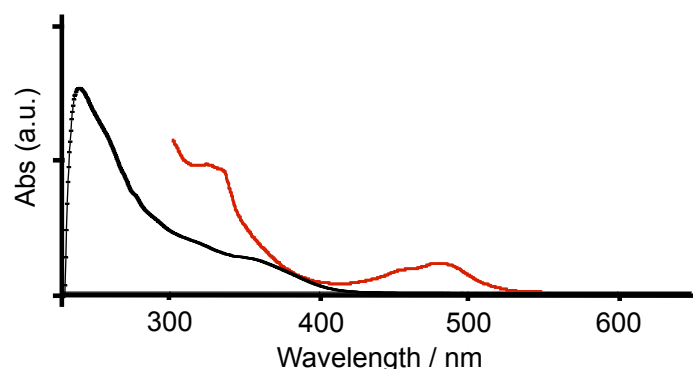


Figure 2-10. UV-vis absorption spectrum of bitetrahedral (red line) and distorted octahedral (black line) $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$ in CH_2Cl_2

2-4. 構造と分光特性の対応

一般的にナノ粒子の科学では、構成金属数に応じてある程度規則的に変化するはずであるが、非球状クラスター類が示す極大吸収は核数に依存していない。球状クラスターとの比較からも導かれたように、構成核数よりもむしろ、幾何構造に依存しているということが、非球状クラスター同士の比較においても適当な説明であると考えられる。つまり前節にて述べたように、非球状クラスターと球状クラスターの大きな分類の下に、非球状クラスターの中での分類もあるということになる。そしてその結果、吸収帯の現れる位置に違いが出てくることが容易に想像できる。たとえば、多面体 Core のみのクラスターは **Au8** だけである。これは、他のいずれもが示さないショルダーピークをもつことから、特異な電子構造をもつはずである。また、**Au8Cl₂** はホスフィンだけではなく、Cl を配位子として持っているため、ホスフィンのみの場合とは異なる電子構造を持つと考えられる。**Au7** は *exo* Au が 1 つであるので、他のクラスターの良い比較対象となる。

2013 年に Y. Shichibu らは、多面体で構成された[Core のみ]のクラスターと、*exo*-Au が結合した [Core + *exo*]型クラスターの光化学特性（電子特性）の違いが *exo*-Au による影響であることを、構造および吸収スペクトルと TD-DFT の計算から明らかにした。[Core-*exo*]タイプのクラスターとして $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ (**Au8Cl₂**) と $[\text{Au}_6\text{L}_4]^{2+}$ (**Au6**) と $[\text{Au}_{11}\text{L}'_6]^{3+}$ (**Au11**) を挙げている。特に理論計算によって得られた知見をまとめると、次の通りである ((1)~(4))。

一般的に[Core のみ]のクラスター ($[\text{Au}_6(\text{PAr}_3)_6]^{2+}$) では、金原子の電荷は負であり、ホスフィンの P が正電荷を帯びているということが知られているが⁹、(1) [Core-*exo*]タイプにお

いても中心の多面体 Core の Au は負の電荷をもつ。しかし *exo*-Au 原子はわずかに正になっているということが Mulliken の population 解析によって明らかにされた。(2) Cl 原子がついた *exo* Au をもつ **Au8Cl₂** でも、他の Cl を持たない **Au6**、**Au11** とほぼ同じ程度の電荷をもつ *exo* Au であったことから、Cl 配位子のイオンの影響よりも[Core + *exo*]の幾何構造によって電子構造に違いが出ていると考えられる。実際、Core-*exo* 間の距離は **Au8Cl₂** で比較的長くなっている。(3) フロントティアオービタルについての検討から、HOMOs と LUMOs は、Au コア全体に広がっていることがわかった (Au の 6 sp 軌道が 50%以上寄与, Figure 2-11)。また **Au6** と **Au11** はその分布が似ており、**Au8Cl₂** は大きく異なった。これは Cl の電子的な寄与によるものだと考えられている (しかし、Cl の 3p 軌道からは 30 %未満の寄与であるため、Core + *exo* 構造が支配的である点は変わらない)。(4) **Au11** は **Au6** が頂点を共有した二量体構造ともみることができ。同じ電子構造の足し合わせのようになり、低エネルギーバンドが出現した結果、吸収スペクトルにおいてもより低エネルギーの遷移に起因したバンドが現れた。*exo* 位の Au がクラスター全体の対称性の破れをもたらし、結果として低エネルギーバンドを出現させ、吸収スペクトル上で孤立した吸収バンドが観察されたと考えられた。

上の(2)については、**Au7** でも一致した。*exo* Au 原子を有し、すべてホスフィンで覆われている **Au7** コアの Core-*exo* の Au 原子間距離は、2.901, 2.949 Åであり、**Au11** および **Au6** と同じ程度、**Au8Cl₂** よりも短いという結果になった。吸収強度に関連していると考えられるが、**Au6** や **Au11** に比べてモル吸光係数が小さいのは、*exo* Au が1つのみであるためだと考えられる。一方、ホスフィンですべて覆われている **Au8** については、理論計算と実験結果が合わないため、不明な点が多いのが実情である。他の[Core + *exo*]タイプの構造から類推すると、正の電荷をもつ *exo* 位 Au に Au(0)または Au(-1)が結合して電荷が非局在化したものとも考えることもでき、その結果、ちょうど中間的なモル吸光係数をとることになったということが考えられる。

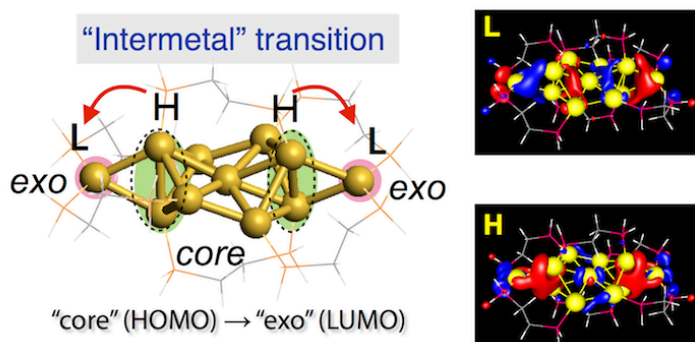


Figure 2-11. Schematic illustration of HOMO and LUMO of $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$

2-5. 非球状サブナノ金クラスターの発光特性

以上のような光吸収に対する議論を基にして、発光挙動についても述べる。金クラスターの発光挙動については光吸収挙動に比べて詳しいことが分かっていない。球状／非球状という分類だけでは説明がつかない部分が多くある。したがって、ここでは小さいサイズでの金クラスターの発光例と、非球状クラスターに見られる発光挙動とその傾向について述べるまでにとどめておく。

2-5-1. サブナノ金クラスターの発光特性

一般的に、金の相対論効果によって、一重項励起状態からの項間交差が素早くおきるために、金錯体などの金化合物からの発光は三重項からの燐光発光であるとされている。しかし、これまでにいくつかの金ナノ粒子では、ストークスシフトが短い発光を示すことがわかっている。これは、金の相対論効果を見捨てる結果であるため、電荷が非局在化したナノ粒子の電子構造が効果的に働いているものと考えられる。R. M. Dickson らが合成した PAMAM のデンドリマーで保護されて Au_8 ナノクラスター (MALDI-MS による同定のため構造は未知) は強い青色発光を示した (量子収率 42 %) ¹⁰。

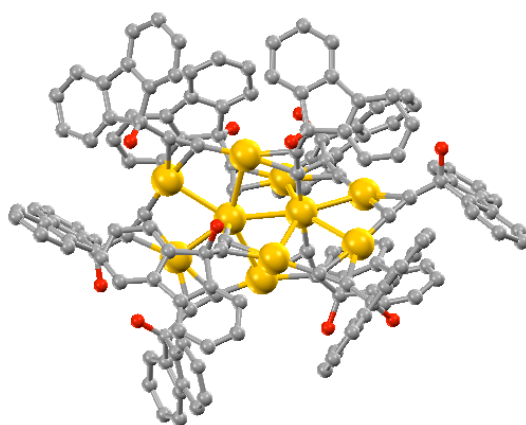


Figure 2-12. Core structure of **Au8'** without hydrogen atoms. Ref [12]

また彼らは、異なるサイズの粒子を合成し (Au_5 、 Au_8 、 Au_{13} 、 Au_{23} 、 Au_{31})、サイズの増大に伴って、発光波長も長波長側になることを明らかにした (385、455、510、766、866 nm の発光) ¹¹。そして Au_{23} や Au_{31} のように大きいサイズのもので、ストークスシフトが小さくなった。これは、大きいサイズのもので励起状態での電子密度のひずみが変わらないためだと考えられている。つまりこれは、核数が増えることによって粒子がより対称性の高い構造を有するようになり、励起状態時の構造変化が小さくなった結果失活が起こりにくくなったということが考えられる。

純粋に金原子のみからコアが構成されたホスフィン配位サブナノ金クラスターでは、こ

れまでに室温溶液中における発光挙動について報告されているものは少ない。I. O. Koshevoy らはアセチレン部位を有する架橋ホスフィン配位子でコア構造を制御した 8 核クラスター (**Au₈'**) では、溶液状態で溶液状態と固体状態で内部量子効率 100%の燐光を示すことを報告した (Figure 2-12) ¹²。注意しなければならない点は、これらの金の酸化数がすべて+1 のものであり、これまで議論してきた Au(I)と Au(0)が混合したクラスターとは異なるという点である。Au-Au 距離は 2.88 ~ 3.09 Åと、通常の間金クラスターとほとんどかわらない程度であった。こうした Au(I)クラスターは、アセチレンなどの電子求引的に働く配位子を有しているため、クラスター全体の電子的性質や構造が配位子によって比較的強く支配されていると考えられる。このクラスターが示す発光のストークスシフトは 100 nm 以下と短い、発光寿命が比較的長いのに加え、彼らが行った理論計算からは π -アルキニルへの電荷移動を伴う Au-Au 原子間の遷移が示唆され、燐光発光が支配的であることを示している。また、Au(I)と Au(0)をとともに含み、電荷は非局在かしていると考えられる二座ホスフィンで架橋した Au₁₃ クラスターは、近赤外域(360 nm 励起、735 nm に発光)に~6.2%の量子効率の溶液発光を示すことが Y. Shichibu らによって報告された¹³。この大きなストークスシフトを伴うブロードな発光帯は燐光発光に由来しているものと考えられる。

一方、Biicosahedral 構造の Au₂₅ クラスターの報告では、非常に速い緩和時間での発光が知られている¹⁴。この発光は 10^{-5} 以下の量子効率であり、非常に低い。Au₁₃ コアを Au(I)-チオレートが囲んだ Au₂₅ クラスターでも 10^{-3} 程度の量子効率であるが、ともに発光寿命が数 μ s と短い。この短い発光寿命はこれらの Au₂₅ に由来した発光は、あきらかに燐光ではなく、いわゆる蛍光発光に近い形で起こっているということが考えられる。

2-5-2. 非球状サブナノ金クラスター類の発光特性

第 1 章で合成された **Au6**、**Au7**、**Au8Cl₂** において発光挙動が観察された。**Au11** については長波長側の検出器の感度に不確かさがある領域で発光しているようであった。**Au11** 以外の上記 3 つのクラスターについての発光スペクトルをまとめた (Figure 2-13)。励起波長

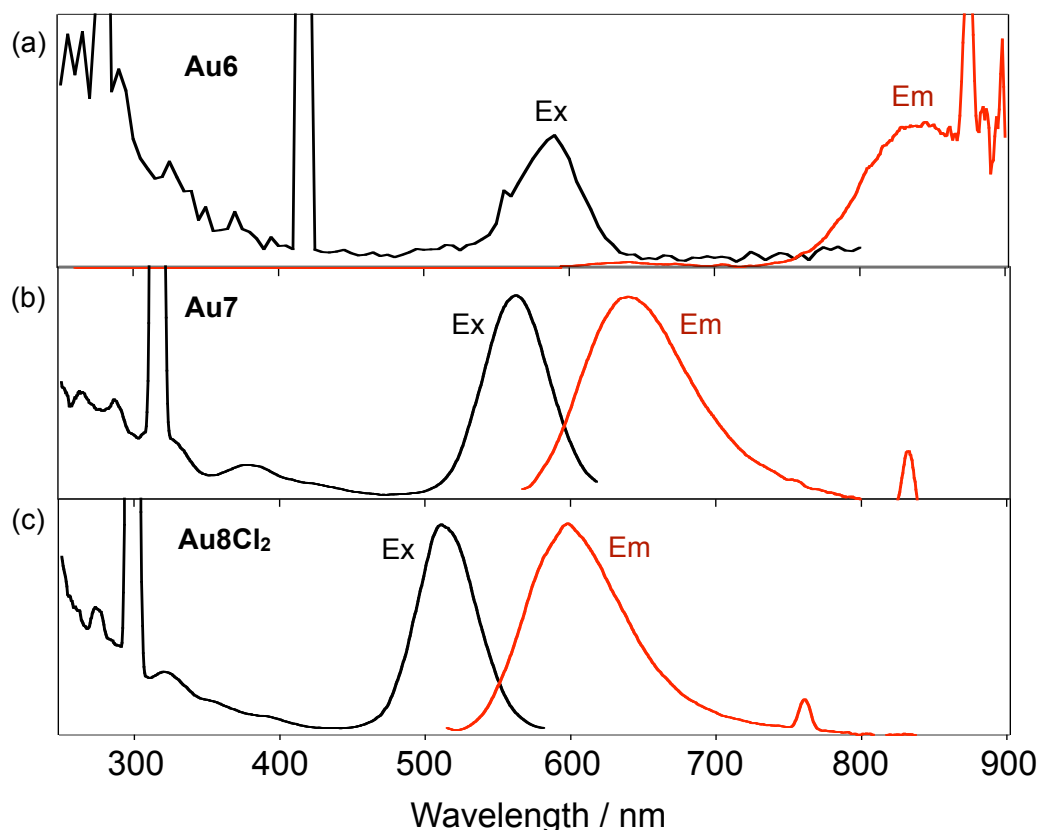


Figure 2-13. Excitation and Emission spectra of (a) **Au6** in MeCN, (b) **Au7** in DCM, (c) **Au8Cl₂** in MeCN at room temperature. The excitation wavelength was each $\lambda_{\max}$.

は、各クラスターの吸収スペクトル上の可視吸収極大波長である (**Au6**: 586 nm、**Au7**: 557 nm、**Au8Cl₂**: 509 nm、**Au11**: 662 nm)。それぞれの発光波長はそれぞれ **Au6**: 640 nm (very weak)、837 nm、**Au7**: 637 nm、**Au8Cl₂**: 599 nm、**Au11**: ~870 nm であった。これらの発光帯は 100 nm 以内のストークスシフト ($\Delta\lambda_s$ (**Au6**): 55 nm、251 nm、 $\Delta\lambda_s$ (**Au7**): 80 nm、 $\Delta\lambda_s$ (**Au8Cl₂**): 90 nm、 $\Delta\lambda_s$ (**Au11**): ~210 nm) を示している点で、一重項励起状態からの発光であるということが示唆される。**Au6** と **Au11** は比較的シフトが大きい、これは理論計算からも支持されており¹⁵、両クラスターの LUMO 準位は **Au8Cl₂** に比べて低エネルギーである (Figure 2-13, from Ref [14])。

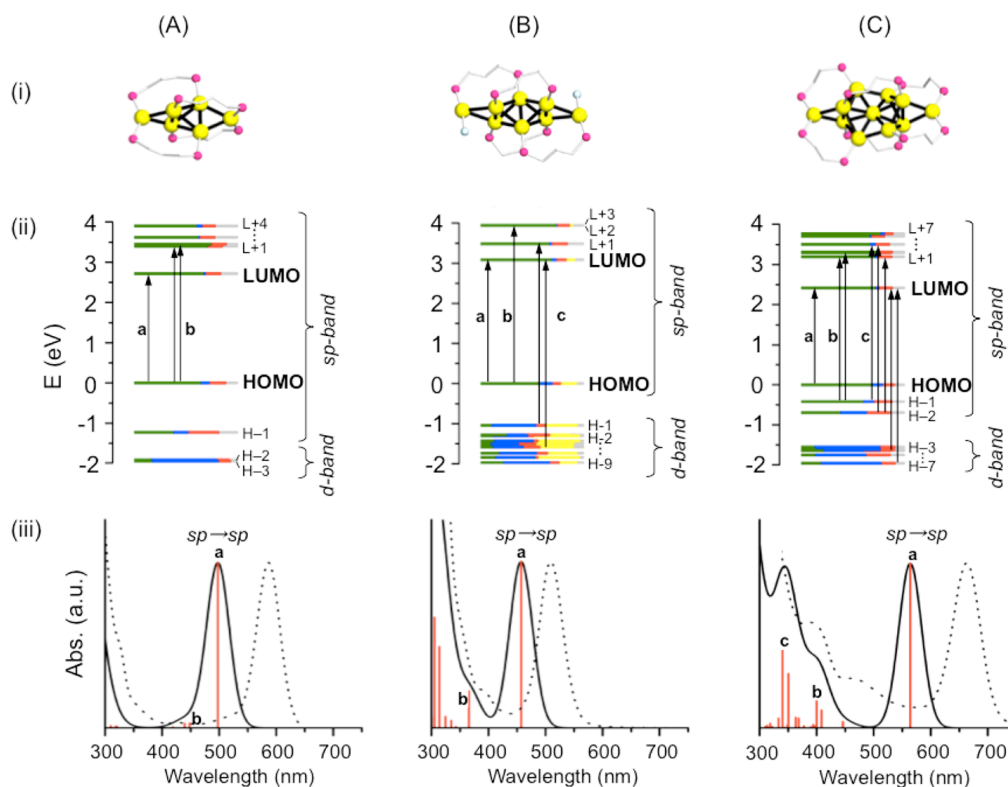


Figure 2-13 (from ref [14]). (i) Geometric structures of (A) $[\text{Au}_6(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}_2)_4]^{2+}$, (B) $[\text{Au}_8(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}_2)_4\text{Cl}_2]^{2+}$, (C) $[\text{Au}_{11}(\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2)_6]^{3+}$ and (ii) Kohn-Sham (KS) orbital energy level diagrams. (iii) Theoretical absorption spectra (solid lines) and experimental spectra (dotted lines). Each KS orbital energy is relative to the HOMO energy and is drawn to indicate the relative contributions (line lengths with color labels) of the atomic orbitals of Au (6sp) in green, Au (5d) in blue, P (3p) in red, Cl (3p) in yellow, and others in gray.

また、Tritetrahedron の **Au8** は 600 nm 付近に極めて弱い発光を示すが（濃厚溶液で観察される）、**Au8Cl₂** と比較しても明らかに小さく、無視できる程度である。この違いは、おそらく[Core-exo]タイプの構造であるか否かに起因していると考えられる。言い換えると、発光が観測される条件は[Core + exo]タイプの励起状態の電子構造が鍵となっていることが予想される。

また、**Au6** のみ 2 つの発光体が観察されたことは興味深い。当研究室にて、MeOH と水の混合溶媒系では発光強度の比率が変化して可視域の発光が増大することもわかっている。このように構造や周辺環境によって発光挙動についての変化も現れることが明らかとなり、今後、励起構造についての研究や発光特性を利用したスイッチング材料に向けた展開も期待される。

2-6. 結論

非球状サブナノ金クラスター骨格構造は、配位子で架橋することにより立体的に制御された結果、コアの外側の *exo* 位に Au が結合した[Core + *exo*]タイプの構造が **Au11**、**Au8Cl₂**、**Au7**、**Au6** の単結晶 X 線結晶構造解析から得られた。このような[Core + *exo*] タイプでは、従来の球状クラスターに適用可能なある核数にて安定化をうけるという電子則が当てはまらない。これは、電子構造が球状のそれと異なるものであり、球状タイプとは別の属性として分類可能であることを支持している。吸収スペクトルについては、Y. Shichibu らが行った **Au11**、**Au8Cl₂**、**Au6** の吸収スペクトルの違いの解釈を基にして、*exo* 位 Au の数と、配位原子の違いにより説明された。**Au8Cl₂** の *exo* Au に異種金属 (Ag, Pd, Pt etc.) を導入したり、交換することで、電子構造を大きく変えることができると考えられる。このような電子状態のチューニングは、今後、球状金クラスター類を含め、興味をもたれる課題となってくるはずである。

Table 2-S1. Structural parameter of subnano-clusters and information of absorption bands

Entry	Cluster	Geometry	Core-exo (Å)	Core-Core (Å)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Solvent	ϵ (M ⁻¹ • cm ⁻¹)
1	[Au ₆ L ₄](NO ₃) ₂	tetrahedron +2 exo	2.790-2.815	2.609-2.971	586	DCM	8.9 × 10 ⁴
2	[Au ₇ L ₄](BF ₄) ₃	bitetrahedron +exo	2.901, 2.949	2.652-2.878	557	MeOH	2.5 × 10 ⁴
3	[Au ₈ L ₄](NO ₃) ₂	tritetrahedron	–	2.607-2.854	521	DCM	3.0 × 10 ⁴
4	[Au ₈ L ₄ Cl ₂](PF ₆) ₂	bitetrahedron +2 exo	3.072, 3.053	2.779-2.872	509	DCM	2.7 × 10 ⁴
5	[Au ₁₁ L ₆](SbF ₆) ₃	butterflyAu ⁹ +2 exo	2.778-2.826	2.629-2.971	663	DCM	8.9 × 10 ⁴
6	[Au ₆ (PPh ₃) ₆](BF ₄) ₂	bitetrahedron	–	2.71-3.05	476	DCM	–
7	[Au ₆ (PPh ₃) ₆](BF ₄) ₂	octahedron	–	–	364	DCM	0.6 × 10 ⁴
8	[Au ₁₁ (PMe ₂ Ph) ₁₀](BPh ₄) ₃	deficient icosahedron	–	–	422	DCM	2.2 × 10 ⁴

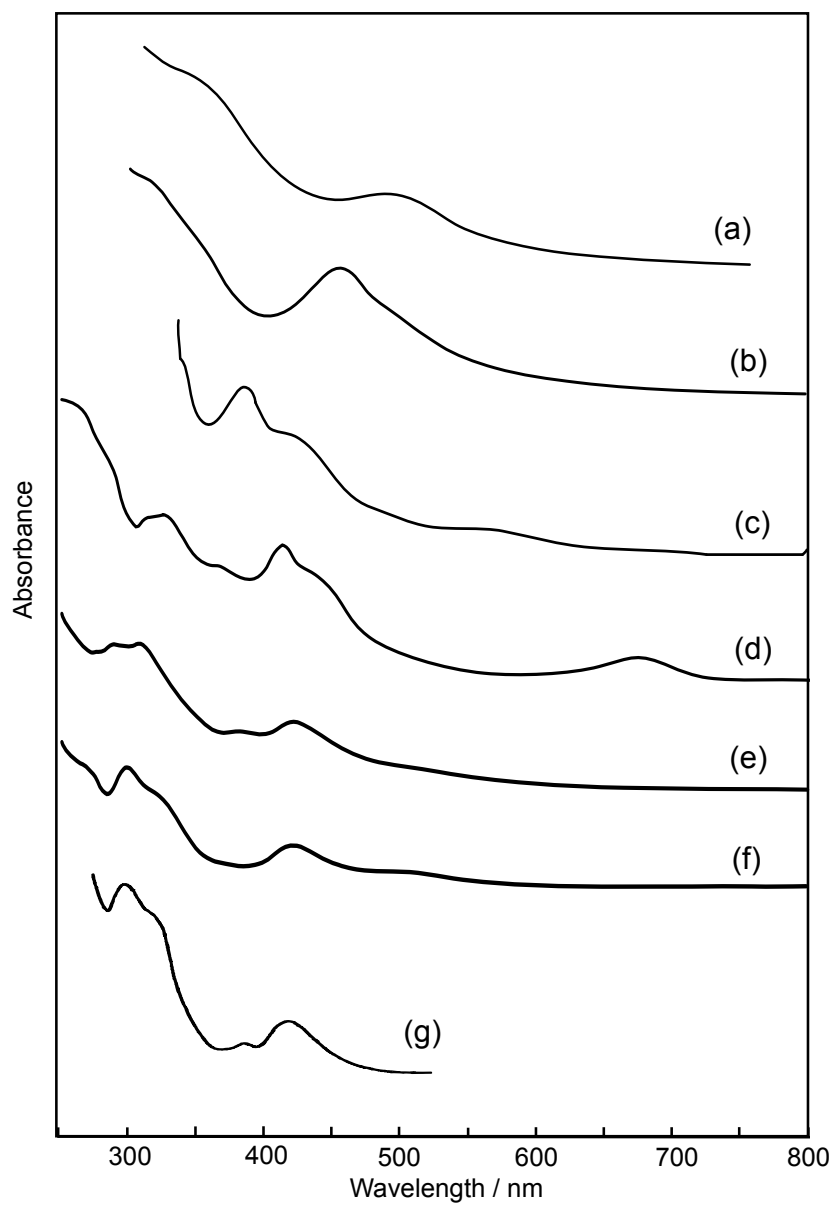
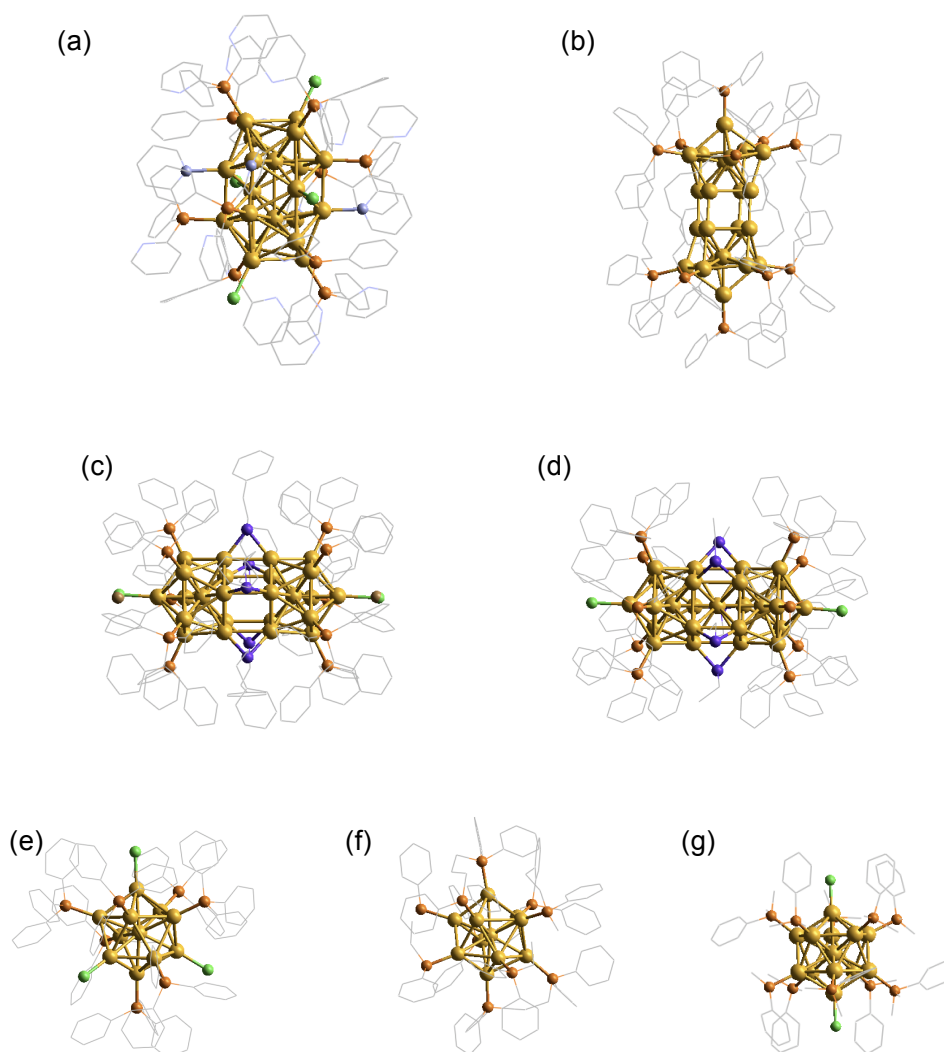


Figure 2-S1. Absorption spectra of several phosphine-stabilized gold clusters. (a) $[\text{Au}_{20}(\text{P}(\text{Phpy}_2)_3)_{10}\text{Cl}_4]^{2+}$ in DCM, (b) $[\text{Au}_{22}(\text{dppo})_6]^{2+}$ in DCM, (c) $[\text{Au}_{24}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{R})_5\text{Cl}_2]^+$ in DCM, (d) $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SEt})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ in CHCl_3 , (e) $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ (*experimental*), (f) $[\text{Au}_{11}(\text{dppp})_5]^{3+}$, (g) $[\text{Au}_{13}(\text{PPhMe}_2)_{10}]^{3+}$



(a) は 6 つの頂点を共有した Au_{11} の二量体構造、(b) は 4 つの頂点を共有した Au_{11} の二量

Figure 2-S2. Cationic structures of phosphine-stabilized gold clusters.

(a) $[\text{Au}_{20}(\text{P}(\text{Phpy}_2)_3)_{10}\text{Cl}_4]^{2+}$, (b) $[\text{Au}_{22}(\text{dppo})_6]^{2+}$, (c) $[\text{Au}_{24}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{R})_5\text{Cl}_2]^+$, (d) $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SEt})_5\text{Cl}_2]^{2+}$, (e) $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$, (f) $[\text{Au}_{11}(\text{dppp})_5]^{3+}$, (g) $[\text{Au}_{13}(\text{PPh}_2\text{Me})_{10}]^{3+}$

体構造、(c) は 5 つの頂点を共有し、中心の原子を除去した Au_{13} の二量体構造、(d) (c)の中心金原子をもつ構造、(e) ユニット骨格の Au_{11} 、(f) 二座ホスフィン配位（配位原子がすべて P）の Au_{11} 、(g) ユニット骨格の Au_{13} である。これらの構造と吸収スペクトルを対応させると、本章の非球状 **Au11** でも予想されたように、 Au_{11} や Au_{13} がそれぞれお互いに融合した構造のクラスターでは、より低エネルギーの吸収バンドが現れている^{16,17,18,19,20,21,22}。

Table 2-S2. Electronic absorption and photoluminescence spectral data of crystallographically characterized centered PGCs and related clusters.^a

<i>N</i>	Cluster formula	Solvent	Abs bands [nm] ^b	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	PL λ_{em} [nm] ^c
8	[Au ₈ (PPh ₃) ₈](BF ₄) ₂	MeOH	460 412 370	<i>nd</i>	<i>nd</i>
9	[Au ₉ (PPh ₃) ₈](NO ₃) ₂	MeOH	443 375 352 314	1.6 × 10 ⁴ (443 nm)	NP
9	[Au ₉ (P{ <i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ }) ₃] ₈ (BF ₄) ₃	DCM	456 379 342 316	1.6 × 10 ⁴ (456 nm)	<i>nd</i>
11	[Au ₁₁ (PPh ₃) ₈ Cl ₂] ^e	MeOH	~500 (sh) 421 380 308	4.0 × 10 ⁴ (421 nm)	NP
11	[Au ₁₁ (dppp) ₅](NO ₃) ₃	DCM	~500 (sh) 425 370 301	<i>nd</i>	NP
11	[Au ₁₁ (PMePh ₂) ₁₀](BPh ₄) ₃ ^e	DCM	422 374, 298	2.2 × 10 ⁴ (422 nm)	<i>nd</i>
11	[Au ₁₁ (PMePh ₂) ₁₀](CB) ₃	DCM	425 378 302	3.8 × 10 ⁴ (425 nm)	<i>nd</i>
11	[Au ₁₁ (PMe ₂ Ph) ₁₀](BPh ₄) ₃ ^e	DCM	412, 368, 293	3.0 × 10 ⁴ (412nm)	<i>nd</i>
13	[Au ₁₃ (PMe ₂ Ph) ₁₀ Cl ₂](PF ₆) ₃	DCM	428 338	1.0 × 10 ⁵ (338 nm)	<i>nd</i>
13	[Au ₁₃ (PMePh ₂) ₈ Cl ₄](CB) ^e	DCM	425 (sh) 341	1.2 × 10 ⁵ (341 nm)	<i>nd</i>
13	[Au ₁₃ (dppe) ₅ Cl ₂] ^e	MeCN	493 359 304	9.3 × 10 ⁴ (359 nm)	766
13	[Au ₁₃ (dppp) ₄ Cl ₄] ^e	MeCN	430 340	<i>nd</i>	~780
20	[Au ₂₀ (PPh{4-Py}) ₂) ₁₀ Cl ₄] ^e	DCM	493 344(sh)	<i>nd</i>	<i>nd</i>
22	Au ₂₂ (dppo) ₆	DCM	456	<i>nd</i>	~700
24	[Au ₂₄ (PPh ₃) ₁₀ (SC ₂ H ₄ Ph) ₅ X ₂] ⁺	DCM	560 383	<i>nd</i>	~818 ^f
25	[Au ₂₅ (PPh ₃) ₁₀ (SEt) ₅ Cl ₂] ²⁺	DCM	670, 415	<i>nd</i>	~1000

^a NP: no photoluminescence; *nd*: no data given. ^b Shown for the bands at > 290 nm.

^c Excitation at lowest-energy absorption band. ^d CB: C₂B₉H₁₂. ^e Not identified by single crystal X-ray diffraction but the purity was checked by mass spectral and/or elemental analyses. ^f λ_{ex} = 500 nm.

2-8. 参考文献

1. M. Faraday, *Trans. Phil. Trans. Roy. Soc.* **1857**, 147, 145
2. T. Wriedt, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, **2008**, 109, 1543
3. T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu, M. Miyake, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1699
4. Y. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Nature*, **2002**, 297, 1536
5. P. R. Nimmala, B. Yoon, R. L. Whetten, U. Landman, and A. Dass, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 504–17.
6. C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, and A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1986**, 687
7. Pierluigi Bellon, Mario Manassero, and Mirella Sansoni, Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1973**, 2423
8. E. S. Smirnova, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 9023-9026.
9. (a) L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1977**, 74, 5235, (b) M. Walter, J. Skols, O. L. Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, Hannu Häkkinen, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2008**, 105, 9157
10. J. Zheng, J. T. Petty, R. M. Dickson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7780
11. J. Zheng, P. R. Nicovich, and R. M. Dickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 409
12. I. O. Koshevoy, Y. Chang, A. J. Karttunen, S. I. Selivanov, M. Haukka, T. Pakkanen, S. P. Tunik, and P. Chou, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7392
13. Y. Shichibu and K. Konishi, *Small*, **2010**, 2, 1220
14. M. Y. Sfeir, H. Qian, K. Nobusada, and R. Jin, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 6200
15. Y. Shichibu, k. Konishi, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6570
16. X. Wan, Z. Lin, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 135, 14750
17. J. Chen, Q. F. Zhang, T. A. Bonaccorso, P. G. Williard and L. S. Wang, *J Am Chem Soc*, **2014**, 136, 92-95.
18. A. Das, T. Li, K. Nobusada, Q. Zeng, N. Rosi and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20286-20289
19. Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7845-7847
20. S. G. Benjamin, E. Ulli, W. Yutian, S. Ulrich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2006.
21. J. M. M. Smits, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens, *J. Cryst. Spect. Res.* **1983**, 13, 355-363
22. C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. Ehite, L. K. Bell, D. M. P. Mingos and A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 201-202

第3章

Au_8 クラスターの酸化還元挙動

3-1. 本章の概要

Au₈ の溶液中での酸化還元異性化について、均一系での化学反応、不均一系での電気化学反応により検討を加えた。非球状八核クラスターが二種類の異性体構造をもつこと、それらの吸収・発光特性に違いが見られることに焦点を当て、溶液中での酸化還元によって可逆に変換できることを明らかにした ($[\text{Au}_8^{2+}] \rightleftharpoons [\text{Au}_8^{4+}]$)。さらにこれを電気化学測定により詳しく調べたところ、サイクリックボルタンメトリーでは両クラスターは異なるボルタモグラム特性を示すが、ともに比較的大きなポテンシャルギャップを示す可逆な酸化還元波を示すことがわかった。 *in situ* の吸収スペクトル測定からは、これらの酸化還元波が $[\text{Au}_8^{2+}] \rightleftharpoons [\text{Au}_8^{4+}]$ に帰属されることが明らかになった。配位性アニオン種である Cl⁻ の滴定実験、他のクラスターとの比較により、ボルタモグラムにおいて見られるエネルギーギャップが本質的な $[\text{Au}_8^{2+}]$ および $[\text{Au}_8^{4+}]$ の酸化還元電位に由来していることを見いだした。

3-2 は、これまでの金クラスターにおける酸化還元挙動はどのようなものか、電気化学による検討はどれだけされているのかという観点から、背景をまとめた。3-3 は本研究において得られた結果である。均一系での Au₈ クラスターの酸化還元反応、異性化について記した。第 1 章、第 2 章でふれた $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ 、 $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ は異なる酸化数の Au コアをもち、それが化学的に可逆なものであることを均一系での Cl 添加、還元剤による還元処理について、ESI-MS や UV-vis で調べることでより明らかにした。続く 3-4 は、不均一系での酸化還元挙動について電気化学的に調べた。1 および 2 のサイクリックボルタンメトリーは、Au₈ コアの酸化還元は可逆であることを示したが、~700 mV のエネルギー的なギャップを伴うものだった。これは、中心を持たない Au コアの異性化にともなう異性化エネルギーが反映されたものであることが推測された。3-5 は本章の結論とし、今後の展望まで示した。3-6 には 3-3、3-4 でふれなかった電気化学測定の実験データを掲載してある。簡単な解説を脚注に示してある。3-7 は参考文献とし、全 7 節から構成した。

3-2. 金クラスターと酸化還元

金の酸化数は-1 から+5 までとりうるが、現実には金の化合物は+1、0、+3 の状態をとっているものがほとんどである。とくに Au-P 錯体においては金の酸化数のほとんどは+1 価である^{1, 2}。

クラスターの合成においては、1 価 Au 錯体を還元剤により還元することで 0 価 Au を生成させる。その結果 0 価 Au が原料の+1 価 Au と反応して 2 核、3 核...と核数を増やしていくと考えられる³。前章までにみてきたクラスターが、例えば[Au₉(PPh₃)₈]³⁺のようにカチオン性を帯びているものの、核数とその電荷が対応しないことから、クラスター中には+1 価 Au と 0 価 Au が混在していることは容易に想像できる。質量分析においては、配位子も含めた状態でカチオンとして観察されるため、形式的な酸化数を予測するに過ぎないが、少なくとも現時点では+3 価や-1 価であることが明白と考えられる観測結果は得られていない（クラスター中の Au 原子の酸化数の情報を得るために X 線光電子スペクトル (XPS) 測定を検討したが、残念ながら、環境科学院に設置されている装置の測定においては Au クラスターの使用前後の色が大きく変化してしまい、適当な結果が得られなかった）。

このようなことから、金クラスターの酸化還元は、クラスター中に存在する金原子の酸化数の変化に基づくはずである。しかしながら、実際にはクラスター中の電荷はある金属原子に局在せず、非局在化しているということが理論計算などから推測されており⁴、明確な区別をすることができない。したがって、金属クラスターを一種の電荷容量（複数の電荷）をもったキャパシタのようにとらえることで説明がつけられると考えられる。これは金属クラスター全般に言えることであり、それらの酸化還元特性について電気化学的に調べられてきた。特に、R. L. Whetten、B. M. Quinn、R. W. Murray や S. Chen らによって異なるサイズの金クラスターについての酸化還元特性に関する研究がなされてきた⁵。Quinn らは、粒子径が 3 ~ 4 nm よりも大きい場合に、同心球の静電キャパシタモデルを適用することができることを提唱した。例えば、金属コアと表面配位子を含んだクラスターの粒径半径をそれぞれ r 、 $(r + d)$ として、表面配位子の誘電率、自由空間の透磁率、金属コアの表面積をそれぞれ ϵ 、 ϵ_0 、 A としたとき、クラスターの電気容量 C およびクラスター電荷が Z から $Z-1$ へと変化する電位は次の 2 つの式で示される。なお E_{pzc} は、クラスターが中

$$C = A \frac{\epsilon \epsilon_0}{r} + \frac{r+d}{d} = 4\pi \epsilon \epsilon_0 \frac{d}{r} (r+d) \quad (3-1)$$

$$E_{Z, Z-1}^0 = E_{pzc} + \frac{(Z-1/2)e}{C} \quad (3-2)$$

性状態にある電位をさす。

Z から 1 電子移動に要するエネルギーは、等間隔で表される。Au₁₄₇ クラスター、Au₅₅ クラスター（構造未知）の微分パルスボルタンメトリーの結果は、上式を支持する。

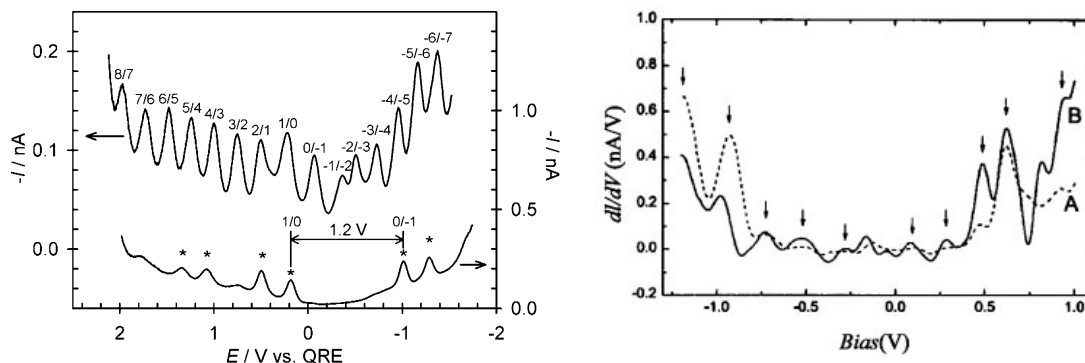


Figure 3-1. Results of Differential Pulse Voltammetry of Au₁₄₇ (left top), Au₃₈ (left bottom) and Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ from ref [8], [12].

この現象は、クラスターの電気容量が小さいために、量子化された電気二重層 (Quantized Double-Layer charging, QDL) の充電放電を起こすということを意味していると考えられている。一方、クラスターのサイズが小さくなると電子構造が離散的になり、エネルギー間隔が広がっていき、Figure 3-1 の左図下に示した Au₃₈ のボルタモグラムのように、あるところでエネルギー的なギャップが観察される。これは、吸収スペクトルの吸収端エネルギーと良い一致を示すことから HOMO-LUMO ギャップに相当すると言われている¹³。つまり Au₃₈ クラスターは、よりサイズの大きいクラスターのように極小さいキャパシタとしての振る舞いは示さず、その代わりに "Molecular-like" な酸化還元挙動を示すということを強く示唆している。上述のギャップが観察されるのは 75 個の金原子以下の場合であるとされている。S. Cheng らは、CdTe などの半導体性ナノ粒子においてもこのような等間隔の酸化還元波が観察されることを報告しており、QDL の概念の妥当性が保証されている。

さらに、それ以下のサイズにおいては、金属錯体や有機分子のような酸化還元挙動に比較的近い電気化学応答を示すことが報告された。例えば、Au₂₅ クラスターにおいては、[Au₂₅SR₁₂]^{0/-1}、および [Au₂₅SR₁₂]^{1+/0} の酸化還元波が見られる。また、単座ホスフィンが配位した Au₉ クラスターは、もともとが 3+ のカチオンであるが、還元電位にて 2 電子移動を含む可逆な還元が起こる。この還元プロセスは骨格構造の変換を伴い、X 線構造解析により Au コアの幾何構造について報告がある^{6,7}。これらの結果から、75 個以下の金クラスターと単純な金属錯体との酸化還元挙動にはどういった違いがあるのだろうかという疑問がわく。しかしながら、金属錯体とクラスターとの境界について議論されている例はなく、サブナノ金クラスターの参加還元挙動については、30 年近く前のホスフィン-金クラスターの報告

例を含め数例が存在する程度である^{※1}。

本研究では、酸化数の異なる非球状 Au_8 クラスターをテンプレートとして、その酸化還元反応と、電気化学測定を行った。

※1 次節

3-3. 均一系での Au_8 クラスターの酸化還元挙動

第1章において $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ (**1** · $(\text{NO}_3)_2$) および $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ (**2** · $(\text{PF}_6)_2$) の合成について述べた。これらは、ESI-MS においては両者ともに $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ および $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ の二価のカチオンとして観察される。ホスフィンはニュートラルであると考え、これらは酸化還元異性体であることがわかる。したがって、前者については Au_8 コアが $2+$ 、後者は Au_8 コアが $4+$ となる。また前者は、[Tritetrahedron]骨格、後者は[Bitetrahedron + two exo-Au]骨格と大きく異なる骨格構造をとることから、その電子状態が大きく違うことが予想される。これと良い一致を示すようにそれぞれ単離物の吸収スペクトルを比較すると可視域の HOMO-LUMO にもとづく電子遷移に大きな違いが現れる。同じ核数のサブナノ金クラスターにおいて、酸化還元異性化をはっきりと示す例は、 Au_9 クラスター以外にはほとんど全く知られていない。したがって、 Au_8 クラスターの可逆性の有無について調べた。

1 のメタノール溶液 ($25 \mu\text{M}$) に対して大気下で NEt_4Cl を 2 モル当量加えパスツールピペットを用いて静かに攪拌したあと静置し、滴加前後の吸収スペクトル変化を調べた。

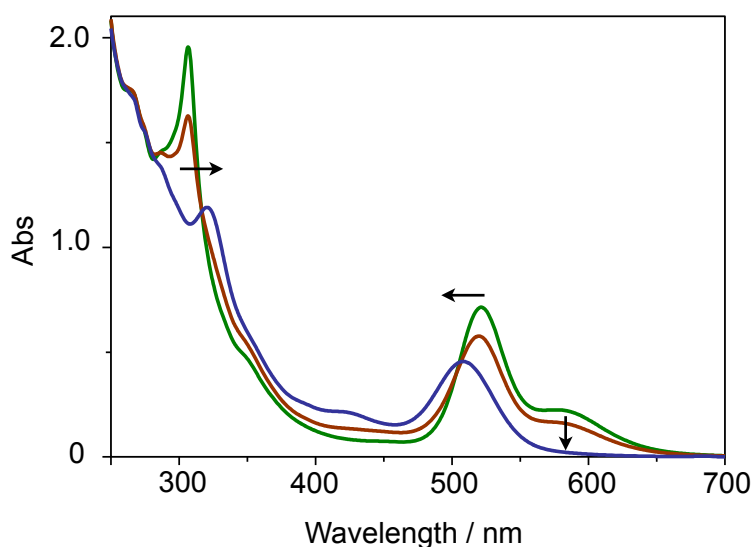


Figure 3-2. UV-visible absorption spectra of **1** in MeOH ($25 \mu\text{M}$, 4 mL) before (green) and after the addition of NEt_4Cl in MeOH (2 moleq. / $10 \mu\text{L}$) (10min, red; 1 h, blue) at r.t. under aerobic condition.

その結果、滴加 1 時間後には **1** の 520 nm の吸収帯が 509 nm の吸収帯へと見かけ上シフトし、590 nm のショルダーピークが消失した (Figure 3-2)。

一方、**2** のジクロロメタン溶液 (52 μ M) に還元剤である NaBH_4 を 1.2 モル当量加えると吸収スペクトルの可視極大波長が 509 から 520 nm にシフトし、590 nm のショルダーピークが現れ、これが **1** 単独のスペクトルと類似している。また生成物の同定は、ESI-MS の結果とこれらの吸収スペクトルとの対応により行った (Figure 3-3)。 NaBH_4 を加えた時に、同時に Au_6 も生成してしまい、ESI-MS ではそれが観察されていると考えられる。

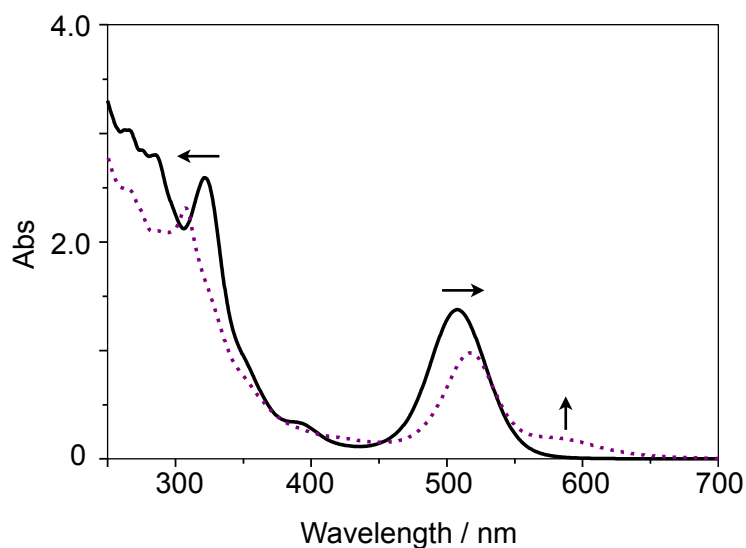


Figure 3-3. UV-visible absorption spectra of **2** in CH_2Cl_2 (52 μ M, 3 mL) before (solid) and after (dotted) the addition of NaBH_4 in EtOH (1.2 moleq. / 6 μ L) at r.t.

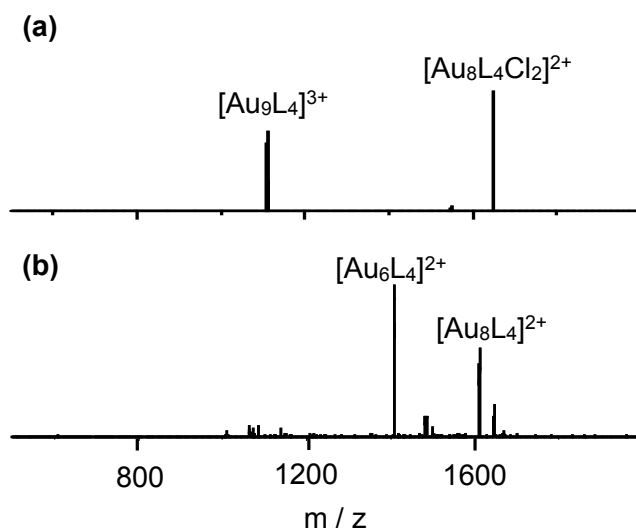


Figure 3-4. ESI-MS of (a) the purified sample after addition of the NEt_4Cl to **1** in MeOH and (b) **2** after the reduction by NaBH_4 in CH_2Cl_2 . The TOF value was -2150 V, the rate of syringe pump = 240 $\mu\text{L/h}$

3-4. Au₈クラスターのボルタンメトリーと分光電気化学測定

3-4-1. セル構成、測定条件

各種電気化学測定において、三極式セルを構成した。作用極には白金ディスク電極を用いた。規定の内径から算出された電極表面積は 2.01 cm^2 である。参照極には、Ag/Ag⁺電極（内部液0.3 M Tetrabutylammonium hexafluorophosphate, TBAPF₆と略記、アセトニトリル溶液）を用いた。対極には白金線をコイル状に巻き、作用極面積よりも表面積が大きくなるように電解液に浸した。作用極は、ダイヤモンドペーストで荒研磨したあと、アルミナペーストにより細かく研磨し、蒸留水中で超音波照射を行い、続いてミリQ水で洗い乾燥させた。使用頻度が高いときには、各種有機溶媒により洗浄を行うだけでなく、その後王水を使用して洗浄し表面の汚れの除去を行い、電極表面を清浄に保つようにした。対極についても同様に有機溶媒で洗浄したあと、濃硝酸に浸すか、王水で軽くゆすぎ、蒸留水等で洗浄を行った。電解質はTBA塩（TBABF₄, TBAPF₆, TBACF₃SO₄*¹）を用いた。使用前にはメタノール／ジエチルエーテルから -18°C にて2回以上再結晶し、フィルターで回収したものをクラッシュしたのち、 60°C 加熱&減圧条件下で乾燥させてから用いた。誘電率の高い（溶液抵抗が小さい）DMFを使用する場合は0.1 Mに、誘電率が低い（溶液抵抗が大きい）CH₂Cl₂を用いる場合は0.3 Mになるよう調製した。電解液は最初の測定開始前に、15分ほど攪拌しながら窒素バブリングを施し、各測定間のインターバルには攪拌を行った。測定は室温下で行い窒素ガスをフローした状態で行った。

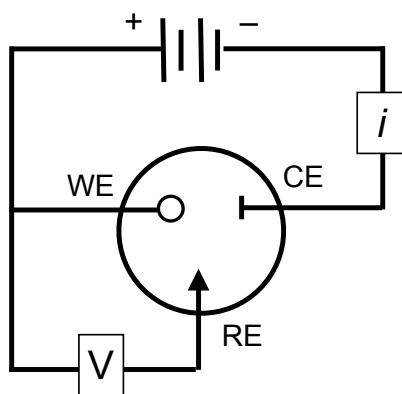


Figure 3-5. Electrochemical cell diagram in voltammetric measurements.

また本章においては、IUPACが推奨している電位軸のとり方を採用している。右側は酸化反応が起こる電位方向、左側は還元反応が起こる電位方向になっており、原点から右が正で、左が負となるよう記録されるAnodic positiveの軸としている⁸。したがって以降の節において、貴な方向と表記した場合は酸化が起こる（右）方向、卑な方向と表記した場合

は還元が起こる（左）方向を表す。さらに、電位はフェロセンの酸化還元電位を基準電位として採用した。測定終了後に少量のフェロセンを系内に混合し、そのCVを測定することで毎測定時のフェロセンの酸化還元電位を調べた。

分光電気化学測定は、0.5 mmの光路長の石英セルを用意し、作用極にPtメッシュ、参照極には Ag^+/Ag 電極、対極にPtロッドを用いて小さい3極式セルを組んだ。窒素ガスを軽くフローして室温下で測定した。

※1 TBA・ Cl^- , PF_6^- , CF_3SO_4^- 塩は、再結晶を1度だけ行ったものを用いた。

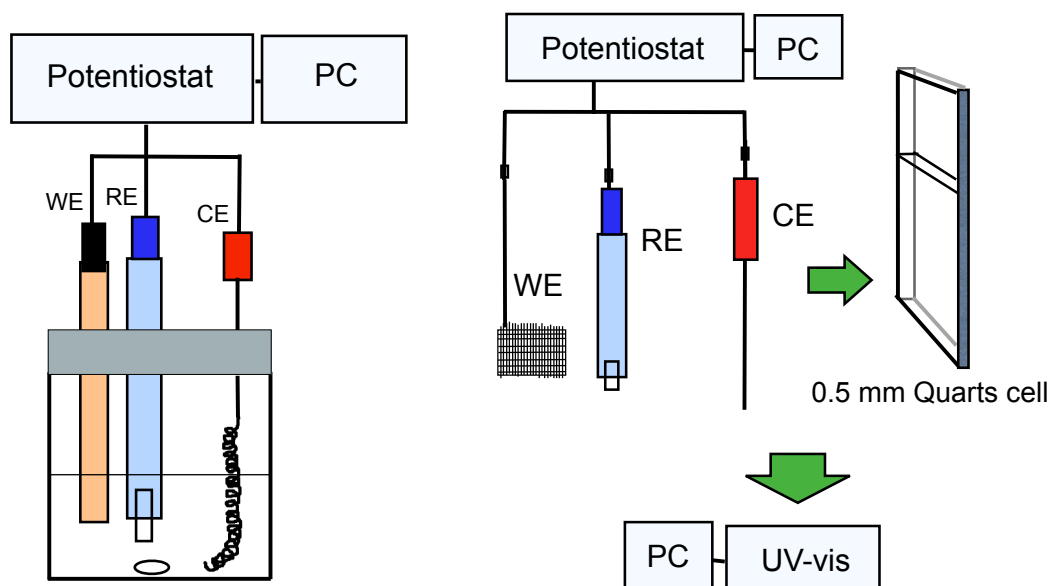


Figure 3-6. Cartoon showing the configuration of the electrodes during measurements of voltammetry (Left) and Spectroelectrochemistry (SEC, Right).

3-4-2. $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ 及び $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ の Cyclic Voltammetry (CV)

$[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ (**1**)、 $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ (**2**) の溶液中での酸化還元挙動については前節で述べた。この現象の本質はAuコアの酸化還元にあり、配位子を無視してコアのみの形式的な酸化数を用いて表した $[\text{Au}_8^{2+}] \rightleftharpoons [\text{Au}_8^{4+}]$ によって表すことができる。このような均一系での化学変換について、その詳細を電気化学的に調べることは、**1**および**2**の酸化還元特性を調べる上でも興味深い。そこで、電気化学測定と吸収スペクトル測定を行った。

1および**2**のCV測定はスキャン速度0.1 V/s、0.1 M TBABF₄ DMF溶液中、室温で行った。またバックグラウンドのサイクルにおいてピークが見られない範囲内で測定を行った。攪拌後10秒程度静置し、オープンサーキットポテンシャル (−0.65 V vs. Fc⁺/Fc) から、貴な方向に走査した場合に、**1**は−0.23 Vに1つの酸化ピークを示した。折り返した後の電位走査では−1.25 V、−1.53 Vに2つの還元ピークが観察された。一方、**2**を先に卑な方向に走査して、折り返して貴な方向に走査した場合、−1.41 Vに1つの還元ピークと、−0.50 V、−0.29 Vに2つの酸化ピークが観察された。

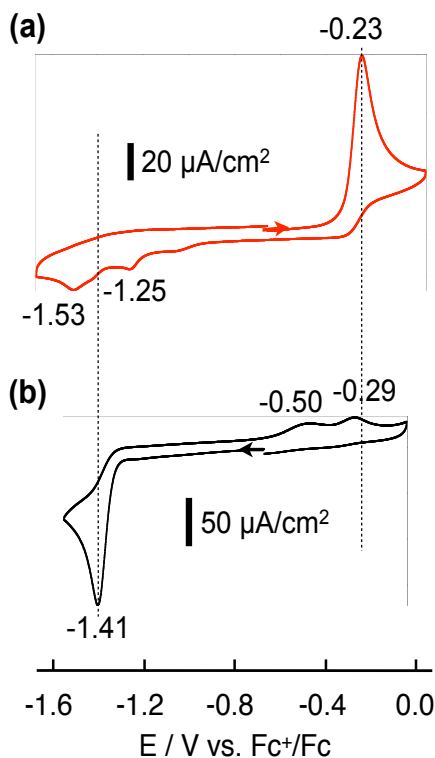


Figure 3-7. Cyclic Voltammograms of (a) **1** and (b) **2** in 0.1 M TBABF₄ DMF solution. The cluster concentration was 800 μM in 5 mL in both case. Scan direction was represented by arrows.

3-4-3. $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ および $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_2$ の分光電気化学測定 (SEC)

2つのCVパターンは異なるパターンを示したが、分光電気化学測定からは、それらの酸化還元波が、Au₈クラスター種の間の酸化還元に基づいていることが明らかにされた。**1**は電解液中で520 nmの吸収帯と590 nm付近のショルダーピークを示す。一方で**2**は電解液中で510 nmに一本の吸収帯を示す。−0.23 Vでの電解を行うと、590 nmのショルダーピークが消え、520 nmの吸収帯が512 nmにシフトし、8分後には**2**の吸収スペクトルとほぼ一致した。これは、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ の生成を意味していると考えられる。逆の挙動が、続く−1.60 Vでの電解においても見られた。すなわち、590 nmのショルダーピークが再び現れ、512 nmのピークが520 nmへシフトした結果、**1**と類似したスペクトルとなった。したがって $[\text{Au}_8^{4+}]$ が還元され、

$[\text{Au}_8^{2+}]$ が生成したと考えられる。**1**と**2**の結晶構造に関する検討において、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ は tritetrahedral構造をとり、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ は bitetrahedral骨格に2つの *exo*-Auが結合した構造をとることは第1章で述べた。したがって、上の酸化還元プロセスは、2電子移動を伴う、 Au_8 骨格の可逆な異性化現象を含むものと考えられる。

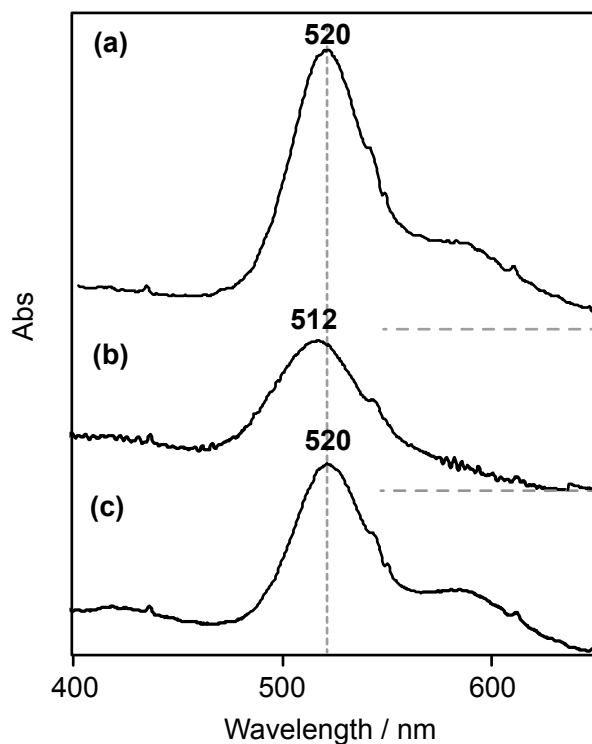


Figure 3-8. Cyclic Voltammograms of (a) **1** and (b) **2** in 0.1 M TBABF₄ DMF solution. The cluster concentration was 800 μM in 5 mL in both case. Scan direction was represented by arrows.

Table 3-1. Summary of the peak potentials on the CV data in this section

Entry	Condition	E_{pa} / V	E_{pc} / V
1 and 2			
1	1	$-0.23s$	$-1.25w, -1.53w$
2	2	$-0.47w, -0.24w$	$-1.36s$
.....			
Titration of Cl^- to 1			
3	0 eq.	-	-
4	1 eq.	$-0.53w$	-1.43
5	2 eq.	$-0.57w$	-1.43
6	3 eq.	-0.58	-1.43
7	4 eq.	-0.58	-1.43
.....			
Titration of Cl^- to 2			
8	0 eq.	$-0.47w$	$-1.36s$
9	1 eq.	$-0.48w$	$-1.37s$
10	2 eq.	$-0.48w$	$-1.37s$
11	3 eq.	$-0.49w$	$-1.38s$
12	4 eq.	$-0.51w$	$-1.38s$
.....			
Anion effect			
13	TBAPF ₆	$-0.25s$	$-1.28w, -1.55w$
14	TBABF ₄	$-0.25s$	$-1.26w, -1.52w$
15	TBACF ₃ SO ₄	$-0.24s$	$-1.26w, -1.52w$

w: weak current wave, s: sharp current wave

3-4-4. ボルタンメトリーにおける1と2の違い

3-3-3 で述べた Au_8 の化学的な可逆性は、サイクリックボルタンメトリーにおいて、15 回サイクルさせた後でも、**1** と **2** の CV パターンがほとんど電流のロスなしに維持されたことから明らかであった。これらの CV パターンの特徴として、(i) それぞれの酸化ピークと還元ピーク電位が比較的大きく離れており、電気化学的に不可逆なプロセスである。(ii) それぞれのボルタモグラムにおいて、酸化ピークと還元ピークは電流値が大きく異なって観察された。(iii) **1** の酸化還元ピークパターンと、**2** の酸化還元ピークパターンは互いに異なるものであった（化学的な可逆性が完全であれば、ピークパターンを示しておかしくないはず）。

例えば(ii)に関して、**1** の酸化ピークと還元ピークの電流値の違いは、電極表面上での拡散の影響から考えることができる。**1** の電気化学的酸化で生成する酸化種の電極近辺での濃度が、折り返しスキャンにより戻ってくる間 ($-1.0 \sim -0.3 \text{ V}$) に減少し、結果として引き続く還元プロセスに寄与する酸化種の量が相対的に少なくなったものと思われる。実際、スキャン速度を 0.02 V/s まで遅くした場合には、還元ピークはほとんど観察されなかった。逆の傾向が **2** において観察され、還元ピークでの電流値 ($110 \mu\text{A}$) は、その後酸化した時の電流値よりもはるかに大きいものであった。

(iii) について詳しく述べると、**1** を酸化して生成させた $[\text{Au}_8^{4+}]$ を還元した場合には -1.23 V そして -1.58 V に観察され逐次的な 1 電子ずつの還元プロセスが示唆されるのに対して、**2** を直接還元した時には、**1** からスタートした場合に観察された 2 つの還元ピークの間には単一の還元ピークが観察された (-1.41 V)。一方、**1** を直接酸化した時には、単一の酸化ピークが -0.28 V に現れるのに対して、**2** を還元後に酸化した時には 2 つのピークが現れ (-0.46 V , 0.23)、その時の高電位側のピークは、**1** でみられたピークに近い電位を示した。

3-4-5. Cl^- の滴定

先に述べたように、これらの酸化還元プロセスはいずれも、 $[\text{Au}_8^{2+}]$ と $[\text{Au}_8^{4+}]$ の間の相互変換に由来しているはずであるから、上記の「不一致」は **1** と **2** の違いに起因するものと考えられる。つまり **2** ($[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$) の還元により放出される Cl^- アニオンが酸化還元プロセスにおいて重要な役割を果たしていると考えられる。

こうした均一系の反応を含む電極反応プロセスについての研究には、CV 法は有力なツールとしての役割を果たす^{9, 10}。

そこで、 Cl^- アニオンの存在下での CV による酸化還元挙動を調べた。Fig. 3-2 に示すように、**1** の酸化とそれに続く還元過程を 1 モル当量の TBACl の存在下で行ったところ、 -0.5 V

付近において新たな酸化波の立ち上がりが観察された。それとともに -0.23 V 付近の酸化ピークの減少が観察された。2, 3, 4 モル当量と Cl^- の濃度が増加するにしたがって、 -0.23 V のピークが減衰し、代わって、 -0.5 V 付近のピークの成長が見られた。これらの挙動から、 Cl^- の $[\text{Au}_8^{2+}]$ との配位的相互作用が Au コアの酸化を容易にして、酸化電位を低下させるものと考えられる。

ここで、考えられる電極反応プロセスを Scheme 3-1 によって示した。単独の **1** の電極反応は Scheme 3-1. (c) に示したような $[\text{Au}_8^{2+}]$ から $[\text{Au}_8^{4+}]$ への酸化、続く還元においては、(a), (b) で表された、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ から $[\text{Au}_8^{3+}]$ 、 $[\text{Au}_8^{2+}]$ への 1 段階還元プロセスが観察された。 Cl^- を 1 当量加えると、(c), (d) で示したように、 Au_8 コアと Cl^- の相互作用を通じて得られた $[\text{Au}_8^{2+}\text{Cl}_x]$ の酸化、そしてバルク中に豊富に存在し拡散層中にもより多く存在すると考えられる $[\text{Au}_8^{2+}]$ の酸化プロセスが観察された。

一方、還元ピークについてみると、1 モル当量の Cl^- の添加によって、 Cl^- がいない場合に見られた 2 つのピークが一緒になり 1 本のピークとして観察され、その電位は **2** の還元ピークと同程度であった。これは、 Cl^- がいない場合に一電子ずつの還元プロセスが起こったのとは対照的に、 Cl^- と相互作用する場合にはワンステップでの 2 電子移動が起こったことを示しており、酸化プロセスでメインに生成した非 Cl 付加型 $[\text{Au}_8^{4+}]$ は作用極の近傍に存在する Cl と錯形成した上で、還元されたものと思われる。つまり Cl^- を加えた場合の還元反応では、Scheme 3-1 の (e), (f) によって示したように、 Cl^- が配位相互作用した結果の化学種 $[\text{Au}_8^{4+}\text{Cl}_x]$ が一気に還元され、 Cl が脱離するというプロセスを意味していると考えられる。なお上記プロセスにおいては Cl の配位数は不明であるため、 $[\text{Au}_8^{4+}\text{Cl}_x]$ あるいは $[\text{Au}_8^{2+}\text{Cl}_x]$ のように記した。

興味深いことに、クラスター濃度よりも少ない量の Cl 濃度の存在下でも、単一の還元ピークが観察された。これは、 Cl が触媒的に作用したことを示唆している。すなわち、 Cl 付加型の $[\text{Au}_8^{4+}]$ が還元された後に放出された Cl^- イオンが、非 Cl 付加型 $[\text{Au}_8^{4+}]$ と再度電極近辺で結合し、還元されると考えられる。実際、配位力がほとんどない $\text{TBACF}_3\text{SO}_4$ 、 TBAPF_6 を用いた場合には、 TBABF_4 を使ったときとほぼ同じボルタモグラムの示した。

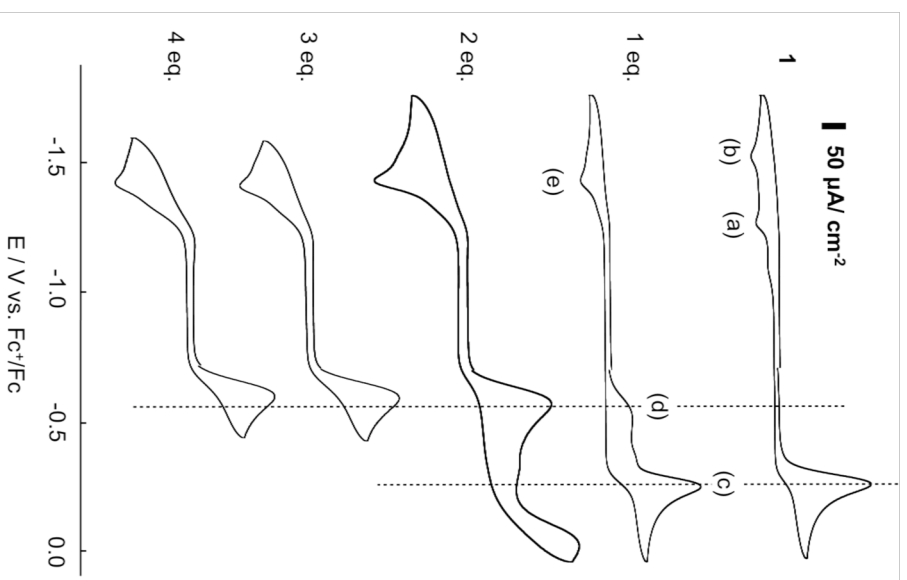
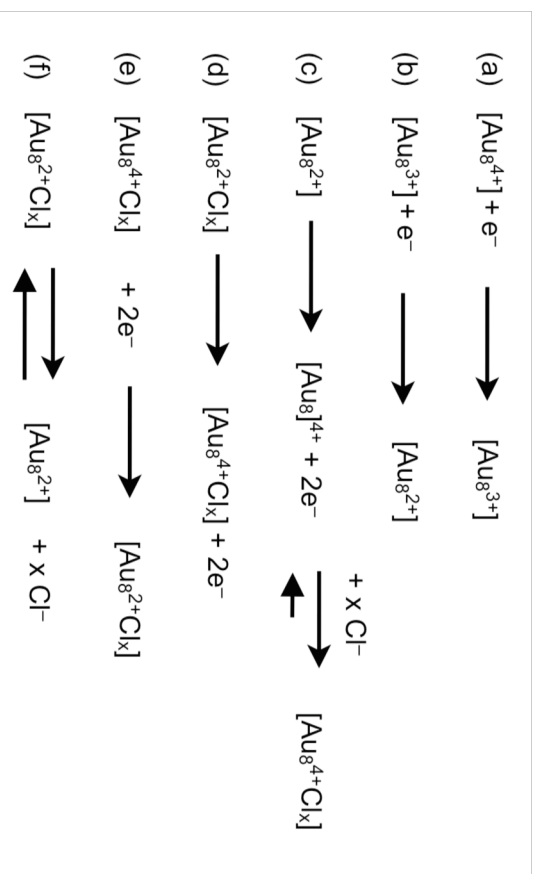


Figure 3-9. Titration of TBACl in DMF to the cluster solution.



Scheme 3-1. Inferred scheme of the electrode reaction processes described in Figure 3-1. As seen in the main body, Phosphine ligand are omitted in these formulas

3-4-6. 他の Au クラスターとの比較

小さいサイズのAuクラスターの電気化学を調べられてきた例にはAu₂₅クラスターやAu₁₁クラスター、Au₉クラスターがある¹¹。これらはいずれもAu₃₈やAu₆₇、Au₁₄₇が示すようなQuantized double layer chargingとは異なる、“Molecule-like”なボルタモグラムを示すことがわかっている。特にAu₉クラスターについては、還元電位において電解後のX線結晶構造解析によるAuコア構造についての報告が30年前になされており、3価カチオンが示す、20面体ベースのバタフライ型骨格から、1価カチオンのキュービク型に近いコア構造への変換が起こるとされている。これは、本系において良いテンプレートとなると考えられたが、溶液中での構造変化についてはあまり詳しく調べられておらず、吸収スペクトルについての情報が欠落していたため、Au₉のCVおよびSECについて検討したところ、Figure 3-4に示したような電気化学的に可逆なボルタモグラム ($\Delta E_p \approx 137$ V) において、2電子還元の還元ピーク電位での電解の結果、Au₉に特徴的な443 nmの吸収帯が消失し、比較的なだらかなスペクトル形状への変化が観察された。

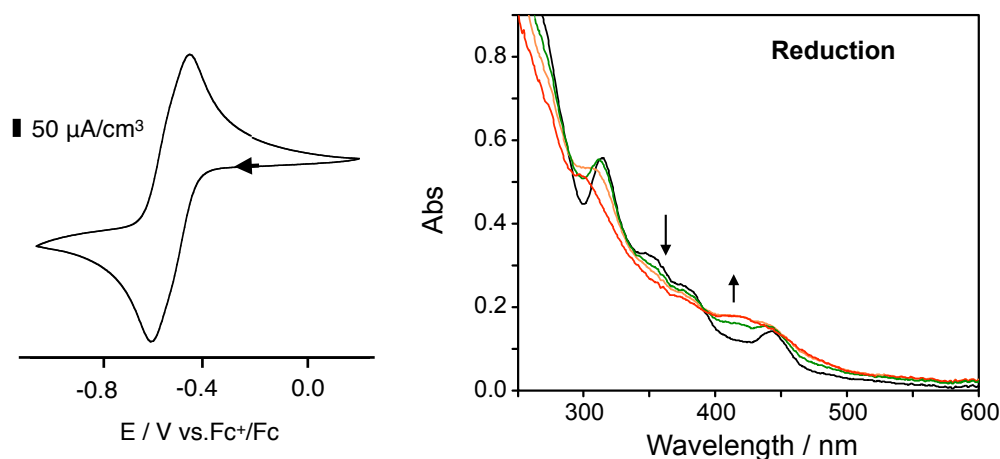


Figure 3-10. CV (left) and absorption spectra of electrolysis of $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ at the reduction potential (-0.65 V). The first spectrum and the last spectrum are shown by black and red line, respectively.

しかし、全体的な傾向としてはそれほど大きく変化せず、短波長側にいくにしたがって吸光度が増大する、一般的な球状Auクラスターのスペクトル形状と類似したものであった。これは、Au₉に限らず20面体ベースの球状クラスターにおいては中心金原子が電子構造を支配しており（例えばAu₁₃において中心の金属原子が変わるとスペクトル形状などに大きな変化が現れる、序章、第1章参照）、Au₉の還元によっても中心保持型のコア骨格を形成していることに起因していると考えられる。すなわち、1価のAu₉のX線構造においても中心は失われず、その周りの8個の金原子のコンフォメーション（配座）が変化しており、

電荷自体は変化したもの、大きな電子構造の変化がなく、結果的に吸収スペクトルでも球状クラスター全般にみられる左上がりのスペクトル形状が観察されたと考えられる。

また以上のように、酸化還元後の電子構造の違いという点では、Au₂₅についても大きくは変化がないようである。実際に電気化学的にAu₂₅クラスター種の酸化還元挙動と吸収スペクトルを対応させた報告例では、酸化還元後に大きく変化しておらず、別々に単離したとされるX線構造においても、Au₁₃コアを取り囲むAu-Sオリゴマー部分の変化が起こるが、顕著な変化というものは報告されていない。上記のことから、本系における特徴的なことは、Au₈クラスターが中心金原子を持たない非球状クラスターであり、そのコア構造の変化（異性化）によって、電子構造が大きく変化するという点にある。さらに、この電子構造の変化が、異性化に要するエネルギーを高めた結果、ボルタモグラムにおいて700 mVのポテンシャルギャップが観察されたと考えられる。

このようなエネルギー的なギャップをボルタモグラム上で示す例は、均一系の外圏型の反応を伴う系において見られる。プ

ロトン移動反応¹²や、単分子錯体¹³や超分子系の中心金属原子が、酸化還元によって異なる配位様式をとるようになり、それに伴い配位子を含めた全体の構造の変化を引き起こすといった系で見られる。例えば、イミダゾール系のアームとキノリン系のアームをもつ銅-カリックスアレーン超分子錯体は、中心のCu原子の酸化数が変化することで、イミダゾール部分が配位するか、キノリン部分が配位するかでカリックスアレーン部分も含めた構造変換を引き起こし、ボルタモグラム上で、酸化ピークと還元ピークの間のギャップが広くなるという現象が観察されたと考えら

れる¹⁴。これらは異性化にともなう化学的な構造変化であり、すなわちReorganisationプロセスであり、ボルタモグラムで観察されたギャップはReorganisationエネルギーを反映しているものと考えられている。Au₈においても、このReorganisationプロセスがボルタモグラム上に現れていると考えられる。

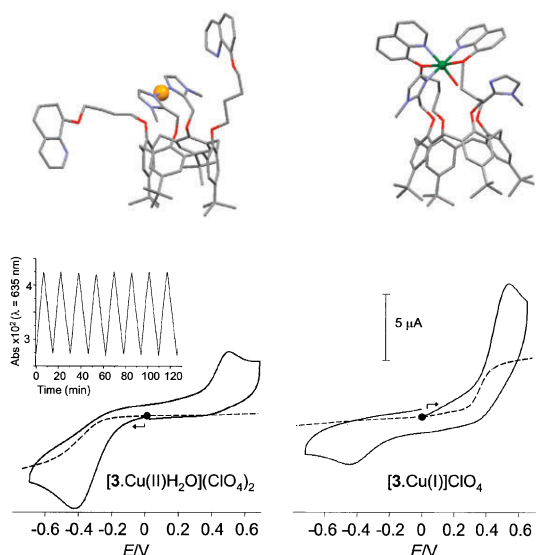


Figure. 3-11. Crystal structures of Cu(II) complex (top left) and Cu(I) complex (top right). Hydrogen and anions were omitted for clarity. CV (solid line) and RDE (dashed line) of Cu(II) complex (bottom left) and Cu(I) complex (bottom right). The insert line explains absorbance change in the potential sweep cycles. (Ref14)

3-5. 結論

2種類の Au_8 クラスターが化学的の可逆性が、均一系での酸化還元、不均一系(電極反応)での酸化還元によって示された。電気化学による検討では、**1**、**2**のボルタモグラムパターンに違いが見られ、この違いは**1**と**2**の違いに結びつけられたことから、それぞれの本質的な酸化還元電位が大きく異なるということに帰結する。酸化体還元体の間に大きいエネルギー的なギャップを持つような性質は、データストレージへ向けた分子メモリとしての機能を想起させる^{15,16,17}。例えば、構造情報ないしは吸収・発光などの分光学的情報をスイッチングできれば、1, 2電子レベルの電子移動に由来したメモリ・スイッチ材料への展開が見えてくる。偶然にも、 Au_8^{2+} は発光を示さず、 Au_8^{4+} は600 nmのオレンジ色発光を示すというON-OFFの性質を持つ。この特徴を活かして発光のON-OFF現象を自在にコントロールすることができるようなセンシング系の構築も有望である。さらに、エネルギーギャップが、構造変換に要するエネルギーにも置き換えられることから、分子メカニクス、分子モーターなどへの展開の可能性もある¹⁸。

以上のことから、本研究では予備的にフィルム電極の作製についても予備的に行った。この電極は、インジウムスズ酸化物 (ITO) をコートした導電性ガラス上に金クラスターをデポジットさせて作製したものである。フィルム作製方法についての検討が必要であるが、このような簡易電極における電気化学的な酸化還元についての探査は、エレクトロクロミズムを想定した上で重要である。

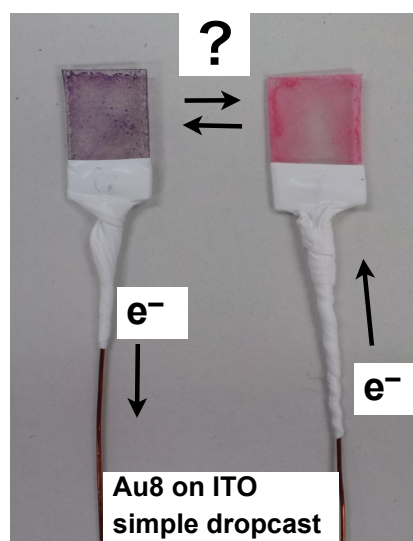


Figure 3-12. Simple thin-film electrode with coating gold clusters on ITO coating glass. Two Au_8 clusters were deposited on the ITO by simple dropcasting method.

3-6. 図録

本文中では詳しく触れなかった実験データについて、短い解説を加えたものを載せた。

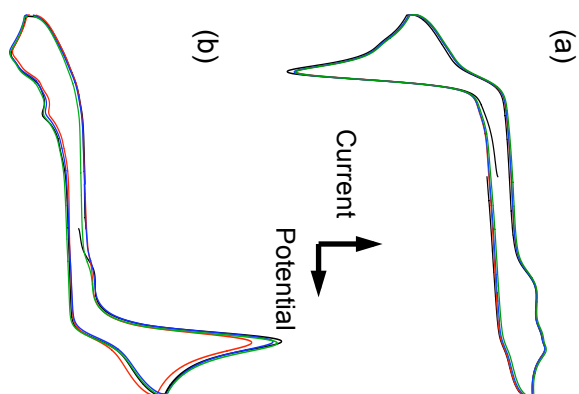


Figure 3-S1. CVs of **1** (a) and **2** (b) after 1 st, 5 th, 10 th and 15 th cycles. The first voltammogram showed the highest current in both case but almost no change was observed after 15 cycles. This suggested that the cluster species didn't show significant decompositions in this potential region and implied that those redox waves were associated with the chemical reversibility of the redox species.

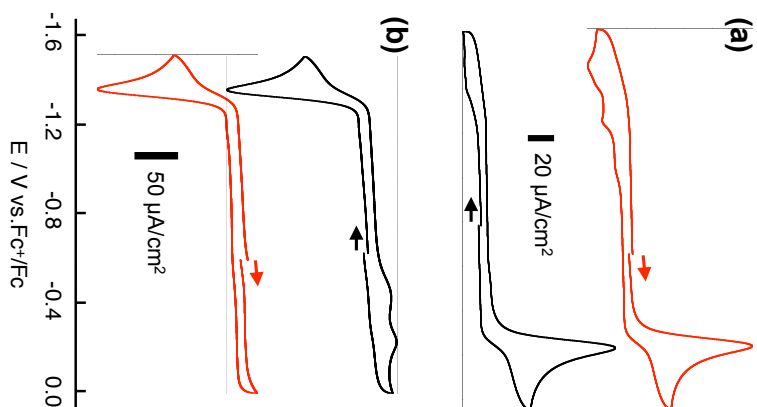


Figure. 3-S2. Cyclic Voltammograms of (a) **1** and (b) **2** in the electrolyte solution. Scan direction and the start potentials were represented by arrows. For (a), first negative scan didn't show any distinct peaks whereas the 2nd cycle after through the oxidation peak showed significant two reduction peaks. Contrary behavior was observed in CV of **2**

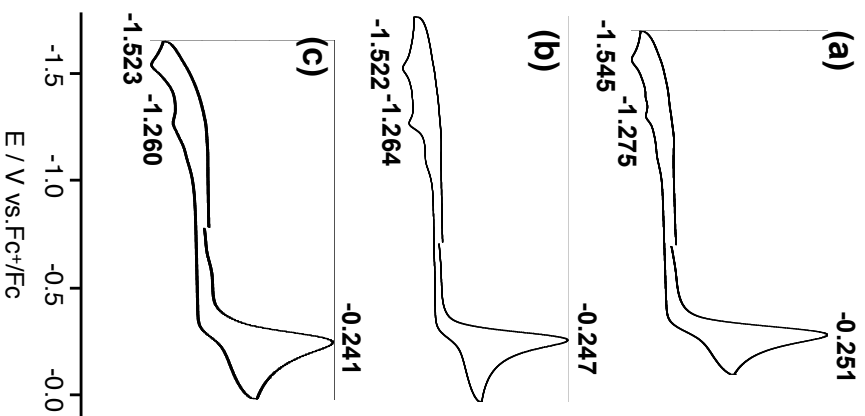


Figure 3-S3. CVs of **1** in various electrolyte solution. Tetrabutylammonium salts of (a) PF_6^- , (b) BF_4^- , (c) CF_3SO_3^- were used as electrolytes. The scan rate was 0.1 V/s. This figure shows that redox peaks are not affected by the non-coordinative anion species.

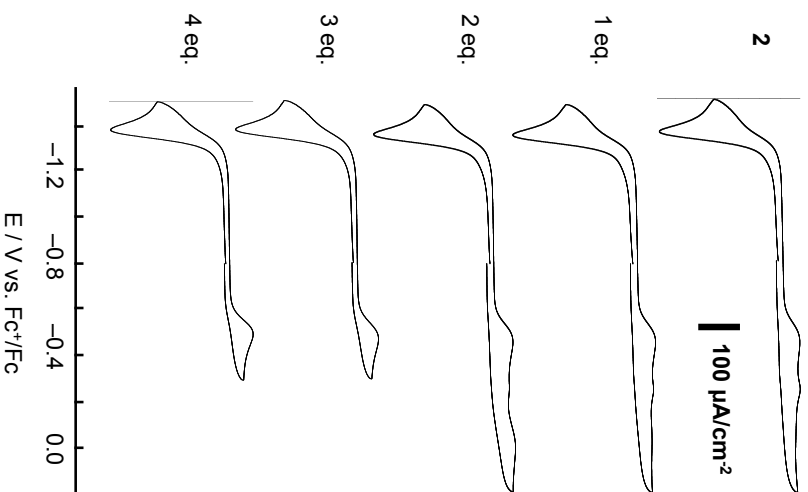


Figure 3-S4. Titration of TBACl to **2** solution. The voltammograms were not affected by the addition of chloride. While further oxidation peak was observed at $\approx +0.05$ V when more than 2 eq. of chloride was added, the peak could indicate the decomposition or oxidation of chloride because the oxidation peak did change by scanning for several cycles.

3-7. 参考文献

1. S. Link and M. A. El-Sayed *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 8410-8426
2. Laguna A. (ed.), "Modern Supramolecular Gold Chemistry", Wiley-VCH, 2008
3. R. Philip, P. Chantharasupawong, H. Qian, R. Jin, and J. Thomas, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4661-4667
4. Y. Shichibu and K. Konishi, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 6570-6575.
5. (a) M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, and R. L. Whetten, *Science*, **1997**, *5647*, 3706-3712., (c) Takami Shimizu, Toshiharu Teranishi, Satoshi Hasegawa, and Mikio Miyake, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2719-2724, (d) Smith, B. A.; Zhang, J. Z.; Giebel, U.; Schmid, G. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 139-144, (e) M. Walter, J. Akola, O. Lopez-acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, and H. Gro, *PNAS*, **2008**, *105*, 9157-9162
6. J. G. M. van der Linden, M. L. H. Paulissen, and J. E. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 1903
7. J. W. A. van der Velden, J. J. Baur, W. P. Bosman, J. H. Noordik, and Paul T. Beurskens, *Recl. Trav. Pays-Bas*, **1982**, *103*, 13
8. Segrio trasatti, *Pure and Appl. Chem.*, **1986**, *58*, 955
9. D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Peterson, M. J. Kelly, *J. Edu. Chem.*, **1983**, *60*, 290
10. P. T. Kissinger, *J. Edu. Chem.*, **1983**, *60*, 702
11. K. Nunokawa, S. Onaka, M. Ito, M. Horibe, T. Yonezawa, H. Nishihara, T. Ozeki, H. Chiba, S. Watase, M. Nakamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 638-642
12. J.-M. Savéant, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 7718.
13. A. Tomita and M. Sano, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5825-5830
14. J. W. Canary, S. Mortezaei, and J. Liang, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 5850
15. U. Darbost, V. Penin, E. Jeanneau, C. Félix, F. Vocanson, C. Bucher, G. Royal, and I. Bonnamour, *Chem. Commun.*, **2009**, *1*, 6774-6.
16. F. Durola, J.-P. Sauvage, and O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1748-1759.
17. M. Sano and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 705-709
18. M. M. Sartin, A. J. Boydston, B. L. Pagenkopf, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10163-10170.

第4章

Au_8 クラスターの誘導化

4-1. 本章の概要

本章では、前章までの知見をもとにして、Au₈の二つの配位活性サイトを利用した誘導化について述べている。

4-2 はクラスターの誘導化によって期待される効果、戦略も含め誘導化の必要性について記した。4-3 は本研究における結果となっている。第三章で明らかになった[Au₈²⁺]→[Au₈⁴⁺]の酸化反応を伴う Cl⁻の求核付加を拡張して、他のハライドやチオレート、アセチリドの導入を行った。この異種配位子の導入は、Cl 付加体の配位子交換反応からでは効率的におこらなかったことは注記すべき点である。単結晶 X 線構造解析によってそれらの配位子が位置特異的に導入されたことを明らかにした。

Au₈ クラスターの誘導化について異なる配位子の Au コアへの導入方法をまとめた。ハライド、チオレート、アセチリドの 3 種類の配位子の導入について記した。4-4 では、X 線構造・分光学的性質の面からまとめた。チオレート型では硫黄原子に結合したアルキル基、アリール基がクラスター長軸方向に沿って遠ざかるように配向しているのに対し、アセチリド型は、C≡C 結合が長軸と垂直方向に配向した構造をもっていることがわかった。他の種類の配位子も導入可能であるが、いずれも[Core+exo]タイプの[Au₈⁴⁺]骨格構造を保持した状態で導入されたため、配位子の立体的な影響やイオンの影響は、骨格構造を著しく変えるほどには寄与しないということを明らかにした。しかしながら、この配位サイトにおける配位子の摂動から、結合距離、角度などのわずかな構造の変化が吸収スペクトルや発光スペクトルに影響を与えることを示した。4-5 を結論とした。4-6 は本文中で触れなかった実験データの簡易説明を付した図録である。4-7 は参考文献となっている。全 7 節で構成した。

4-2. 誘導化の方向性（戦略）

金ナノ粒子を用いた、バイオイメージング、発光プローブ、化学センシング、ドラッグデリバリーシステム、そして電子デバイスへの応用がなされているが^{1,2,3,4,5}、これらの機能展開を模索していくためには、積極的に粒子の集合現象を引き起こすような配位子設計や、粒子同士を結合させるリンカーの導入、さらに水溶性配位子を粒子表面に導入するといった表面修飾が必要である。超分子的な分子認識能を金クラスターに付与させるためには、なんらかの相互作用を促す官能基を配位子中に含める必要がある。その典型的な例としては、カルボキシ基⁶やピリジル基⁷、エーテル⁸などがある。その中でも特に遷移金属と相互作用を示す系が知られているカルボキシ基、ピリジル基は、水銀(II)や鉛(II)、銅(II/I)、Ag(I)、パラジウム(IV)と相互作用する系が金クラスター、金錯体の中で知られている²。そのようなトラップ部位を設けることで、クラスター近傍に、金属イオン等を積極的に近づけ、安定化させることが可能になると考えられる。Figure 4-1 に金クラスターを用いたセンシング系のイメージ図を示した。Au₆ を典型とした非球状クラスターの配位子に分子捕捉部位を設けた系を想定している。均一系で有害分子などを捕捉したことで、電子的あるいは構造的な変化が配位子/金コアの歪みにつながり、金コアの骨格変化が起こるという現象を表している。このような外部からの化学的な“情報”をいかに効率よく起こすかという点にセンシング系構築のうえでの重要性がある。この図においては、捕捉部位をもつ配位子が、外部からの情報を金コアに伝えるという情報伝達部位としての役割を果たしている。

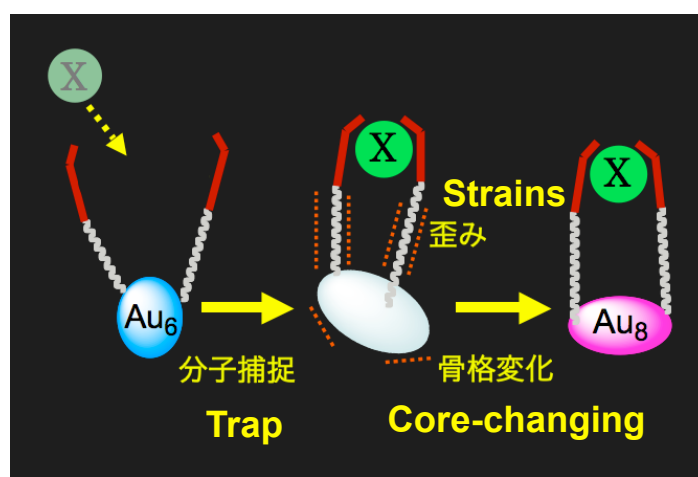


Figure 4-1. Image of color-responsive cluster sensor

4-3. 非球状 Au₈ クラスターの誘導化

前章で Au₈ の異性化反応 ($[\text{Au}_8^{2+}] \rightleftharpoons [\text{Au}_8^{4+}]$) において、Cl アニオン種の存在が重要であることを述べた。これは $[\text{Au}_8^{2+}]$ 化学種が、Cl 配位的相互作用をうけ、異性化に伴う酸化反応が引き起こされる、あるいは Cl が配位した $[\text{Au}_8^{4+}]$ が電極表面で電子移動を受けとり、還元されると Cl が一気に脱離して、異性化が起こると推論された。ここで、例えば、Cl アニオンではなく、他の化学種が配位する可能性は十分にある。本章では、ハライド、チオレート、アセチリドについて $[\text{Au}_8^{2+}]$ との反応による Au₈ クラスターの誘導化についてまとめた。

4-3-1. ハライド (Cl, Br, I) 配位子

Cl 配位型については前節および第 1 章でも述べてきた。しかしながら、このハロゲン部位は他のハロゲンと結合することがおよそ考えられたが、その電子的な影響を調べるために、別種ハロゲンアニオンとの反応について検討した。

$[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ のメタノール溶液に対し、固体状態の臭化カリウム、ヨウ化カリウムを添加したところ、紫色が次第に濃いピンク色に変化した。吸収スペクトルでも臭化カリウムの場合は 530 nm、ヨウ化カリウムの場合は 540 nm へとシフトし、ショルダーピークが消失した。

このショルダーピークの消失は、前章で述べたように $[\text{Au}_8^{2+}]$ の酸化による $[\text{Au}_8^{4+}]$ の生成であり、この場合 $[\text{Au}_8^{4+}]$ に対して Br⁻、I⁻ が配位相互作用したと考えられる。この状態で ESI-MS を測定すると $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{X}_2]^{2+}$ に相当するシグナルがメインで観察された (X = halide anion)。この組成ではコアが $[\text{Au}_8^{4+}]$ であると考えられるため、単純に装置内で混合したことによるものではなく、アニオン種の配位が起こったということが明らかとなった。反応溶液から脱溶媒をして乾固させたのち、水で洗浄してメタノールとジクロロメタンの混合溶媒に溶解させた。再結晶はジエチルエーテルの蒸気拡散法により行った。12 時間後には、ひし形角柱の比較的濃いピンク色結晶が得られた (ESI-MS; $m/z \approx 1691.09$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR; δ (ppm) = 58.2)。この結晶の X 線構造解析の結果、 $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ と同じ幾何構造パターンの $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Br}_2]^{2+}$ 、 $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{I}_2]^{2+}$ のカチオン構造が得られた (残念ながら I₂ 系についてはカウンターアニオンやベンゼン環の先まで完全に決定できるほどの質の結晶は得られていない)。構造は 4-3 節に示した。

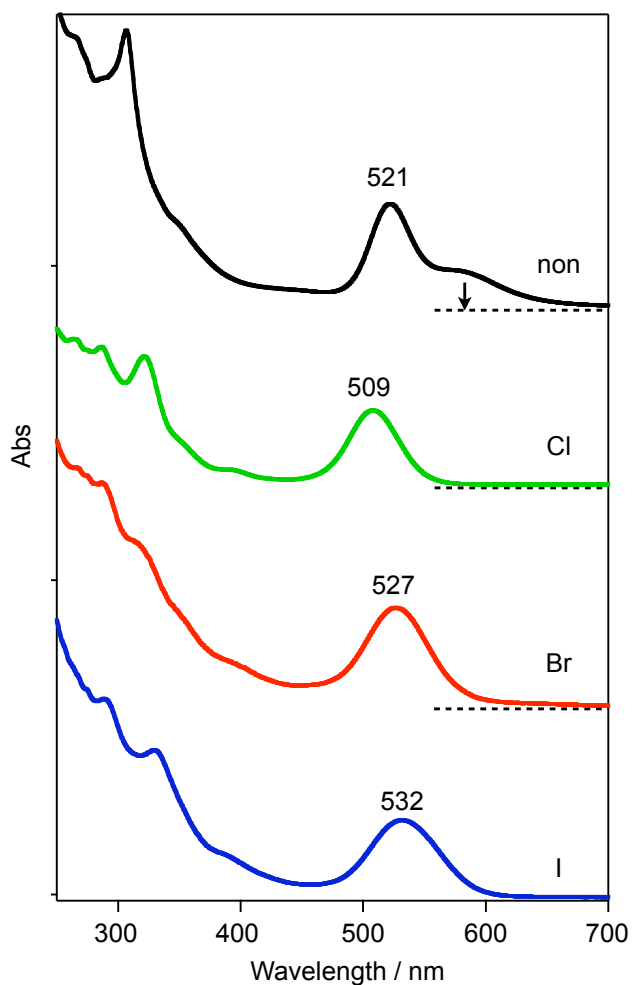


Figure 4-2. UV-vis absorption spectra of halide Au₈ clusters in MeOH after the recrystallization

4-3-2. チオレート配位子

チオールは化学修飾が比較的容易で、金属クラスターの配位子やリンカーとして広く用いられている。金ナノ化合物においても、ナノ粒子やクラスターの保護剤として利用されており、様々に検討がなされている⁹。しかしながら、サブナノサイズの小さいクラスターでは、チオールを作用させるとコアの分解や変性が起こってしまうことも知られている¹⁰。それを示すかのように、すべての配位子がチオレートとなっている Au クラスターは、Au-S のオリゴマーが配位した Au₂₅ が最小のものである (X 線構造が得られているもの)¹¹。その一方で、ホスフィンとチオレートが混合した、Au₁₁(PPh₂py)₇(SR)₃¹²の報告がある。この球状 Au₁₁ クラスターは別の組成[Au₁₁(PAr₃)₇X₃] (X = Cl、I、SCN)、[Au₁₁(PAr₃)₈Cl₂]、

$[\text{Au}_{11}(\text{PAr}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Au}_{11}(\text{PAr}_3)_9\text{Cl}]\text{Cl}_2$ が知られており¹³、これらは、どれも同じ二十面体ベースの構造をしている。その X の部分は別のハライドや疑似ハライド (pseudo halide) に置き換えることもできることから、X に相当している部分は置換活性であるといえる。

前節で示したように、**Au8Cl₂** の **exo Au** は別のハロゲンに置換することができるということから、上述の Au_{11} クラスターのようにチオレートを導入することができるであろうと期待される。したがって、前節と同様 Au_8^{2+} に対してチオールを作用させてその変化を追った。

具体的には、 $[\text{Au}_8\text{L}_4](\text{NO}_3)_2$ のメタノール溶液 (50 μM , 20 mL) に対して、ベンゼンチオールをクラスターに対して 2 モル当量加えた。溶液は、紫色から濃い赤紫色へと変化した。吸収スペクトルは 520 nm の極大吸収が長波長側にシフトし、590 nm のショルダーが消失した。ESI-MS では、 $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{SPh})_2]^{2+}$ に相当するシグナルがほぼ単一で観測された。過剰のエーテルで再沈殿を行ったのち、メンブレンフィルターにより別し、ジスルフィドなどの副生成物を除去するため酢酸エチルで洗浄した^{※1}。固体はジクロロメタンのみ、メタノールのみには溶けにくく、ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒にすることで完全に溶解した。これはおそ

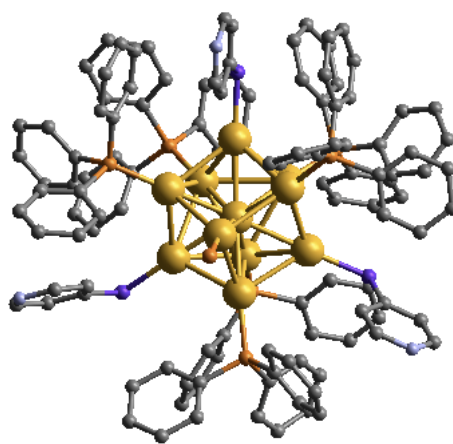


Figure 4-3. Crystal structure of $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)(\text{SC}_5\text{H}_5\text{N})_3]$. Ref[11])

らくチオレート配位クラスターの部分的な極性 (ホスフィン部位とチオレート部位による) によって、どちらか片方の溶媒だと完全に溶媒和することができないためであると考えられる。続いて、この溶液 (ジクロロメタン : メタノール = 1 : 1) を用い、エーテルの蒸気拡散法によって、再結晶を行った。8 時間程度で結晶が得られた (単離収率 $\approx$ 71 %) ^{※2}。単結晶 X 線構造解析の結果から、2 つの **exo Au** にチオレートが配位した構造が得られた。ベンゼンチオールのフェニルリングは、コアから遠ざかる方向 (外側) に向かって配置されていた。この特徴的な構造から、Au との結合は S の 2 つの 3p 軌道が使われている (1 つはすでに σ 結合に使われている) ことが示唆され、S より先の部分は 180°C 回転することが可能であると考えられる。これを示すように、チオールとしてドデカンチオールを用いた場合には、アルキル鎖が金コア側 (内側) に向かって伸びているようなディスオーダーが X 線構造解析の経過で見られた (Figure 4-S1)。

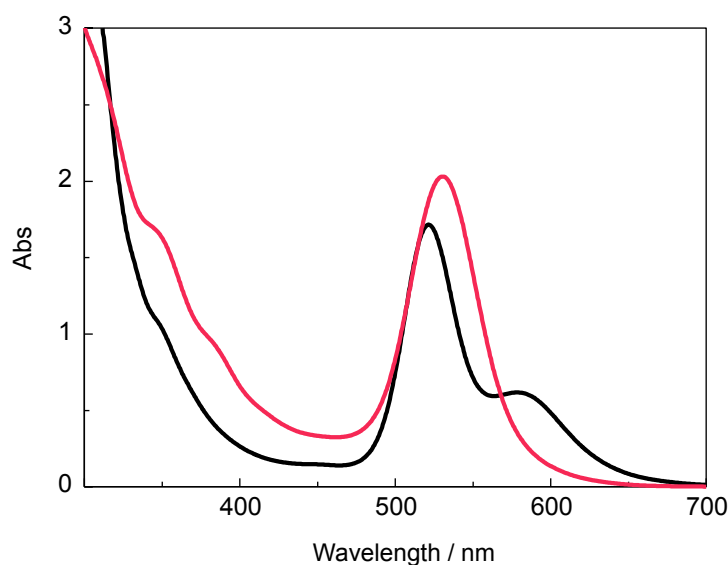


Figure 4-4. UV-visible absorption spectra before (black) and after (red) the reaction of $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ with PhSH in MeOH. The disappearance of the shoulder peak at 590 nm indicated that the Au core oxidized into $[\text{Au}_8^{4+}]$.

ベンゼンチオール、ドデカンチオール以外にも、他の芳香族系チオール (RSH (R = *-p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ 、*-p*- $\text{H}_4\text{C}_5\text{N}$ 、*-m*- $\text{H}_4\text{C}_5\text{N}$ 、*-p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ 、*p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ 、*-p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ 、*-o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$))、アルカンチオール ($\text{HSC}_6\text{H}_{12}$ 、 $\text{HSC}_{12}\text{H}_{25}$ 、 HSC_3H_6)、L-システイン、ナフタレンチオールやキノリンチオールなどの導入が可能であるということが、反応時に 590 nm のショルダーピークの消失および 520 nm の極大吸収帯のシフトといった同様な吸収スペクトルの変化が観察されたことや、ESI-MS での組成解析そして単結晶 X 線構造解析 (一部除く) によって導入可能であることが分かっている。吸収スペクトル測定から、これらのチオールの種類によって極大吸収波長は異なることがわかっている (4-3 節、4-5 節)。

また、これらの反応では $[\text{Au}_8^{2+}]$ の酸化を含んでおり、酸化付加反応とみなすことができる (還元種の同定は行われていない)。一方、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ のコアをもつ **Au₈Cl₂** の配位子交換反応について検討を加えた結果、 RS^- と交換しきれなかった生成物 $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}(\text{SR})]^{2+}$ も ESI-MS により観測されたことから、 $[\text{Au}_8^{2+}]$ からの酸化付加反応の方が、よりクリーンな反応であることが明らかとなった (Figure 4-3)。さらに、このチオレートに対する顕著な吸収スペクトルの変化は他のクラスター種 (Au_6 、 Au_9 、 Au_{13}) においては観察されなかった (4-5 節)。

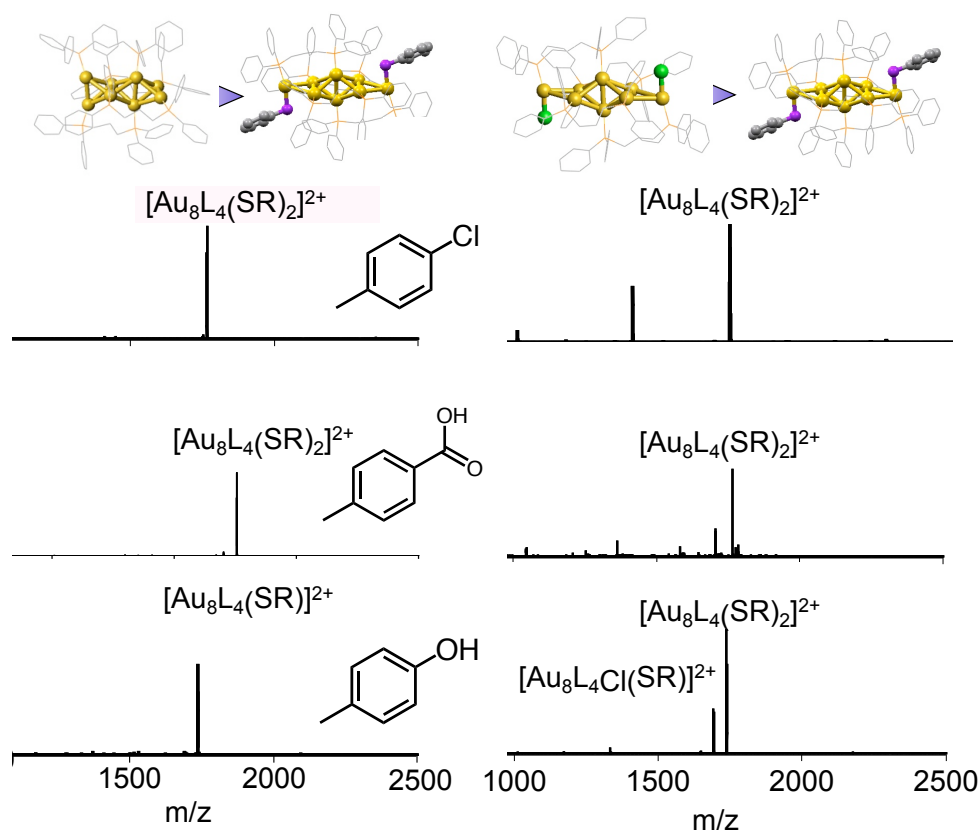


Figure 4-5. ESI-MS of the reaction products after the oxidative addition of RS^- to $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ (left) and ligand-exchange reaction of $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ with RS^- .

チオール配位時に、どのタイミングで RSH の H が外れるかということが SAM などの研究において解明されていない表面科学上の疑問として議論されており、最近では、反応後は水素分子として気体が抜け出ているという報告もある¹⁴。しかしながら、本研究において、いずれのチオール系でも、ESI-MS にて H がついた組成に相当するシグナルは観察されず、その他の測定においても観察されなかったことから、本研究においては、この疑問については確認されなかった。

※1 ヒドロキシ基、カルボキシ基をもつチオールを使う場合は、少量の水も使用して洗浄を行った。

※2 他のチオレートにおいてもジクロロメタンとメタノールの混合溶媒から、結晶成長をさせることができる。混合比率については用いたチオールの種類に依存し、変化させる必要があるようだ。例えば $\text{H}_5\text{C}_6\text{SH}$ 、 $\text{ClH}_4\text{C}_6\text{SH}$ などは 1 : 1 で結晶化するが、ヘキサンチオ

ールなどの場合、ジクロロメタンが多い方が良質な結晶が得られやすい。得られたチオレートクラスターの X 線構造解析の結果は 4-3 節に掲載した。

4-3-3. アセチリド配位子

酸性度の高い電気陰性なアセチリドを用いた場合、Au コアへの影響や電子状態に変化が現れるのか調べるために、ハライド、チオレート同様にアセチレンを $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ と反応させた。アセチレンの Au コアへの配位性を高めるため、塩基を過剰に加えてプロトンを引き抜いた状態で反応を行った。具体的には $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ (25 μM , 40 mL) に対し、塩基としてナトリウムメトキシドをクラスターに対し 300 モル当量加え、フェニルアセチレンを 2 モル当量加えた。遮光下で 8 時間攪拌を行ったところ、65 時間後には 590 nm のピークがほぼ完全に消失した。これに水を過剰に加え、溶液が濁るまで沈殿させた。メンブレンフィルターによりろ別し、水で 10 数回洗浄を行った。メタノールに溶解させ、ジエチルエーテルを使用

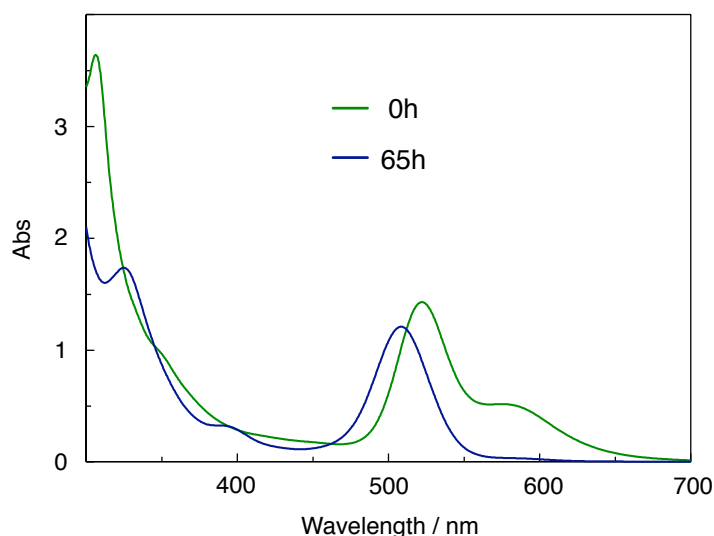


Figure 4-6. UV-visible absorption spectra before (green) and after (blue) the reaction of $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ with $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ in MeOH. The disappearance of the shoulder peak at 590 nm indicated that the Au core oxidized into $[\text{Au}_8^{4+}]$.

して蒸気拡散法により再結晶を行った。得られた結晶の ESI-MS では、 $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{2+}$ に相当するシグナルが観察され、X 線構造解析では、ハライド、チオレート同様に *exo*-Au にアセチリドが結合した構造をとった。

またこの反応は室内光下において比較的短時間で変化が終結することを見だし、紫外光を照射 (Xe 光源、250~300 nm) して反応を行ったところ、65 時間であった反応が、わずか 5 時間に短縮されることが明らかとなった (Figure 4-6)。さらに、可視光 (400~700 nm) に対しても、同様に反応時間の短縮が起きた (Figure 4-7)。Au クラスター以外に可視域の

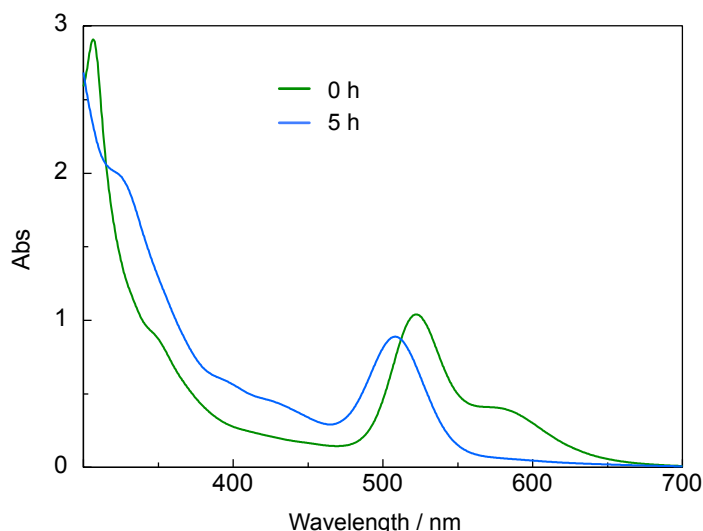


Figure 4-7. UV-visible absorption spectra of time course (0→5h) in the reaction with irradiation of UV light (250 ~ 300 nm). UV-light obviously assisted the alkynylation reaction.

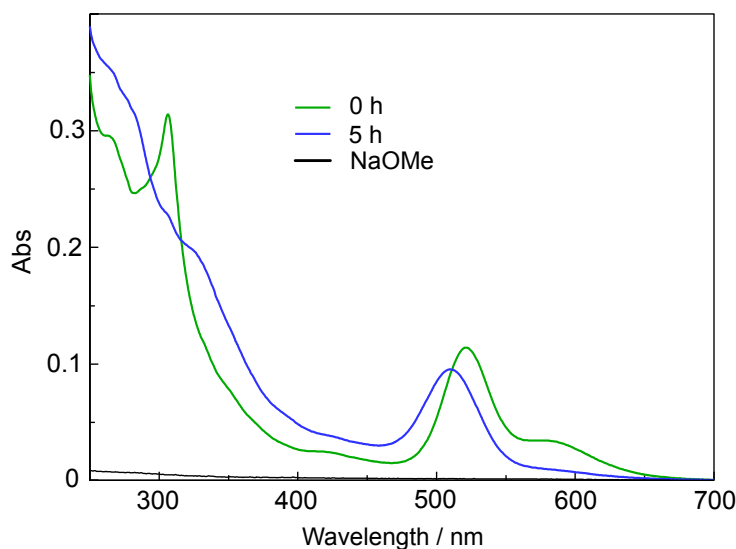


Figure 4-8. UV-visible absorption spectra of time course (0→5h) in the reaction with irradiation of visible light (400 ~ 700 nm). UV-light obviously assisted the alkynylation reaction.

吸収をもつものは NaOMe が考えられるが、反応系と同じ濃度でも、可視域の吸収帯は見えない程度であった。したがって、Au クラスターの可視光吸収がこの反応の促進に関与しているということが明らかである。これまで Au クラスターの光誘起反応はほとんど知られて

おらず、何らかの特異的な反応性を持っている可能性もある。このような Au クラスターの光化学反応性の研究には興味が寄せられる。

4-4. 構造と吸収・発光特性

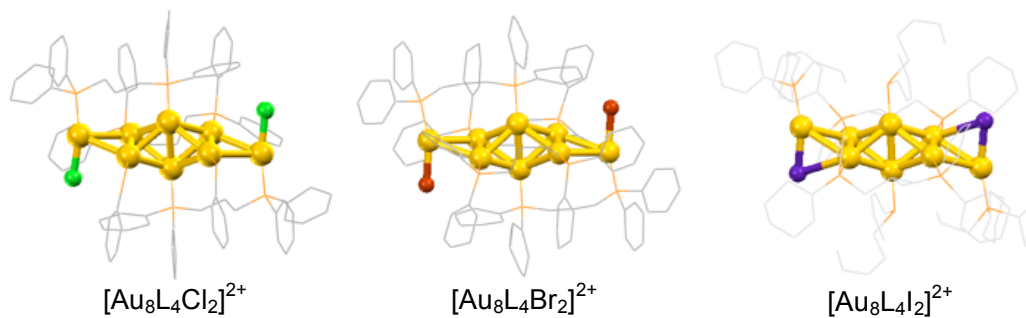
球状クラスターである $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{X}_3$ は、アニオン性配位子 X の部分が例えば I や SCN であっても、球状骨格の二十面体ベースのコアを持つことで、それらが示す吸収スペクトルはほとんど同じパターンのスペクトル形状を示すことが知られている。Exo 位 Au をもつ Au_8Cl_2 にかんしても、Cl の部分のイオンの作用は、吸収スペクトルにあまり影響を与えていないことが予想された（第二章）。しかしながら、実際には別種のハライドや、チオレートに変えることによって、吸収スペクトルが大きく変わることが明らかとなった。そこで、exo 位 Au に結合したアニオン配位子が与える構造的な因子と、吸収スペクトルの対応について調べた。

4-4-1. 誘導体の構造と分光学的性質

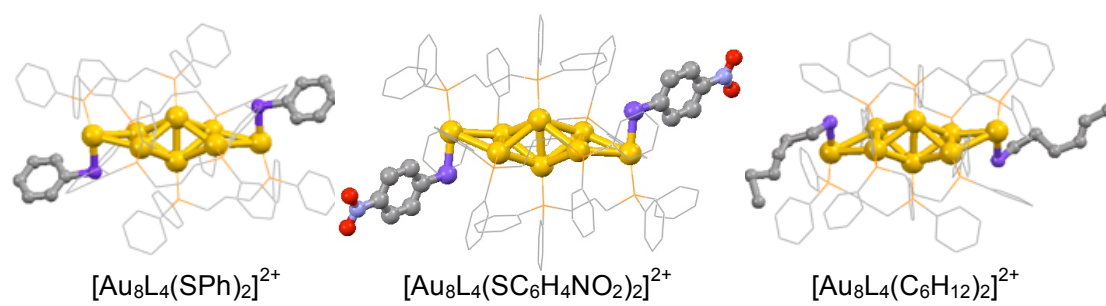
上記に示した誘導体について代表的例を挙げて、その構造と分光学的性質の相関について議論する。単純な例として Cl と SPh、 $\text{C}\equiv\text{CPh}$ を配位子として用いた場合の骨格構造について述べる。配位するために使われている配位子の軌道について Atomic orbitals を使って考えるならば、ハライドについては p 軌道が使われていることは、電子構造から考えられる。また、 $\text{C}\equiv\text{CR}$ 配位子は、 sp 混成軌道を使って配位していることが明らかである。一方、チオレートの場合クラスターへの配位構造をみると、S の配位には $3p$ 軌道が使われているだろうと考えられる。質量分析からも RS、ジスルフィドと同じ酸化状態となり、配位に使われる軌道も同じであることが予想される。つまり、 sp_x 、 sp_y 、 sp_z の三つの配位環境があり、分子内で回転ができると示唆される。実際、ドデカンチオールを用いて合成された $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]^{2+}$ の結晶構造では、コアより外側に向かう方向にアルキル鎖が伸びているだけでなく、コアの内側に向けて配位子が伸びているというディスオーダー状態がみられた。

以下に 4-2 節で述べた Au_8 誘導体のカチオン構造を示した。チオレートについては代表例として、-SPh が結合したものと $-\text{SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SC}_6\text{H}_{12}$ の構造を示した。アセチリドは $-\text{C}\equiv\text{CPh}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5\text{N}$ の構造を示した。

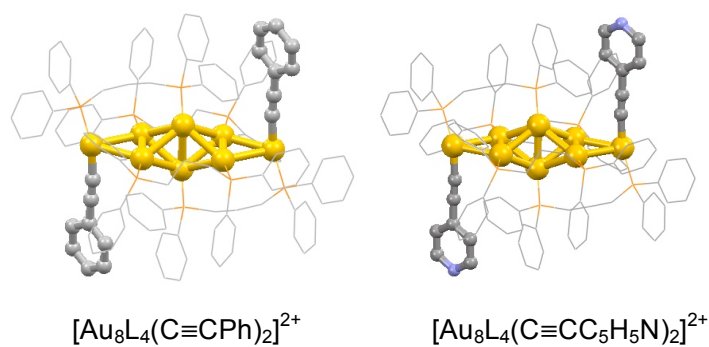
<ハライド (-Cl, -Br, -I) >



<チオレート (-SPh, -SC₆H₄F₃, -SC₆H₄) >



<アセチリド (-C≡CPh, -C≡C4py) >



次に各種構造のパラメータを示した。各種結合角 (Table 4-1)、結合距離 (Table 4-2) に対応している。Entry **p ~ u**, **a ~ k** にある 22' / 2 および 44' / 2 は、2 と 2' あるいは 4 と 4' の中心にある Centroid を意味している (Figure 4-10 中の白丸に相当)

Table 4-1. Bond angles (°) in several types of Au₈ clusters. The numbers are corresponded with those in [Au₈L₄X₂]²⁺

Entry	Selected atoms	Au ₈ -Cl ₂	Au ₈ -Br ₂	Au ₈ -I ₂	Au ₈ -(SPh) ₂
<i>p</i>	22'/2-1-X, 44'/2-5-X2	86.15	73.01	69.99	79.95
<i>q</i>	22'/2-1-P1, 44'/2-5-P5	106.27, 106.29	112.54	123.95	111.98
<i>r</i>	2-1-2', 4-5-4'	52.00	51.43	50.05	52.37
<i>s</i>	1-3-P3, 5-3'-P3'	99.61, 99.23	96.99	88.81	98.95
<i>t</i>	1-3'-P3', 5-3-P3	112.19, 110.15	112.83	119.88	111.31
<i>u</i>	1-22'/2-3', 5-44'-3'	162.78	167.01	175.53	156.31

Entry	Selected atoms	Au ₈ -(S-pNO ₂) ₂	Au ₈ -(SHex) ₂	Au ₈ -(C≡CPh) ₂	Au ₈ -(C≡C4py) ₂
<i>p</i>	22'/2-1-X, 44'/2-5-X2	82.16	79.86	85.31	85.59
<i>q</i>	22'/2-1-P1, 44'/2-5-P5	109.20	107.73	108.00	107.30
<i>r</i>	2-1-2', 4-5-4'	52.04	51.13	53.20	52.96
<i>s</i>	1-3-P3, 5-3'-P3'	93.59	97.48	100.34	110.45
<i>t</i>	1-3'-P3', 5-3-P3	111.73	111.18	110.30	99.94
<i>u</i>	1-22'/2-3', 5-44'-3'	161.22	166.30	150.12	149.56

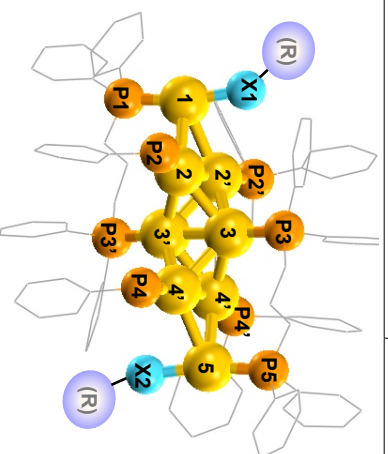


Figure 4-9. A structure of [Au₈L₄X₂]²⁺. The selected atoms are depicted on the corresponding atoms

Table 4-2. Bond length (Å) in several types of Au₈ clusters. The numbers are corresponded with those in [Au₈L₄X₂]²⁺

Entry	Selected atoms	Au ₈ -Cl ₂	Au ₈ -Br ₂	Au ₈ -I ₂	Au ₈ -(SPh) ₂
a	1-2, 4'-5	3.072, 3.053	3.065	3.128	3.019
b	1-2', 4-5	2.970, 3.008	3.028	3.069	3.004
c	22'/2-X, 44'/2-X2	3.340, 3.378	3.024	3.105	3.242
d	22'/2-1, 44'/2-5	2.715, 2.724	2.794	2.808	2.703
e	CoreAu-Au (2-3', 4-3 etc.)	2.779-2.872	2.828-2.851	2.857-2.900	2.811-2.890
f	2-2', 3-3'	2.648	2.644, 2.613	2.622, 2.577	2.624
g	1-X, 5-X2	2.286, 2.291	2.303	2.598	2.324
h	1-P1, 5-P5	2.259, 2.240	2.261	2.272	2.280
i	CoreAu-P (2-P2, 3-P3 etc.)	2.308~2.333	2.298-2.320	2.314~2.330	2.310-2.327
j	P-P (P1-P3, P2-P4 etc.)	4.983, 4.810	5.063, 4.870	4.987, 5.373	5.427, 4.927
Entry	Selected atoms	Au ₈ -(S-pNO ₂) ₂	Au ₈ -(SHex) ₂	Au ₈ -(C≡CPh) ₂	Au ₈ -(C≡Capy) ₂
a	1-2, 4'-5	3.003	3.132	2.932	2.942
b	1-2', 4-5	3.035	2.880	3.019	3.030
c	22'/2-X, 44'/2-X2	3.318	3.234	3.210 (3.621)	3.232 (3.634)
d	22'/2-1, 44'/2-5	2.713	2.747, 2.757	2.660	2.673
e	CoreAu-Au (2-3', 4-3 etc.)	2.819 -2.868	2.828-2.883	2.864-2.823	2.823-2.875
f	2-2', 3-3'	2.627, 2.649	2.607, 2.641	2.628	2.664, 2.615
g	1-X, 5-X2	2.316	2.305	2.026 (2.617)	2.034 (2.612)
h	1-P1, 5-P5	2.274	2.265	2.294	2.293
i	CoreAu-P (2-P2, 3-P3 etc.)	2.305~2.328	2.296-2.326	2.303~2.330	2.327-2.333
j	P-P (P1-P3, P2-P4 etc.)	5.033, 4.872	4.991, 4.896	5.444, 4.970	5.450, 4.957

以上の2つの表から、各種構造の比較を行った。ハライドタイプの結合角の比較(Table4-1、緑)から、Clよりも高い周期(Br, I)になるにしたがって、2-2' or 4-4'のCentroidとAtom 1 or 5とX1 or X2の成す角(Entry **p**)が小さくなっており、X1 or X2ではなくP側との成す角(Entry **q**)は大きくなっている。さらに、Entry **c**に記したコアのAuからexo Auまでの距離(Entry **a, b**に由来)が、Cl < Br < Iの順に長くなっている。これはハライドがよりコア側に近づき、ひずんでいることを示している。また、2-2'、4-4'間の距離(Entry **f**)が同じ距離を保っているにもかかわらず、Entry **r**に示したexo Auが作る角2-1-2' or 4-5-4'は、周期が高くなるにつれて小さくなっていることから、exo AuがBr、Iとなるにつれて長くなっているということが明らかである。つまりアニオン種の電気陰性度が小さくなるために、多面体コアを通じて静電的な相互作用がCore部とexo位Auの間で弱くなり、全体的にCore→exo方向の結合距離が長くなったものと推測される(Entry **a ~ c, e**)。

通常、周期が高くなるにつれイオン半径も大きくなる。例えば、Cl⁻では181 pmであるが、Br⁻では196 pm、I⁻は220 pmである(ref)。このイオン半径から推測すると、exo位Auの部分の変形・ひずみは、この静電的な反発によるものであるかもしれない(Entry **p, q, c**)。

このような構造のごくわずかな違いの影響は、吸収スペクトルにおいてもあらわれている。極大吸収の波長を比較すると、Cl < Br < Iの順に長波長側にある(509, 523, 538 nm)。それにともなって、スペクトルのブロードニングも起きている。以上のことから、exo位Auに結合しているアニオン種が構造に与える影響が大きいことが明らかとなった。

一般的に、吸収スペクトルのピークブロードニングは、振動準位と電子エネルギー準位との振動相互作用が起こりやすくなることに由来しているが、本系においても、結合したハライドがBrやIになるにしたがって分極しやすく、相互作用できる軌道の範囲が広がることで振動が起こりやすくなり、結果として吸収スペクトルのブロードニングが生じたと推測される。発光スペクトルは図録に示した(Figure 4-x)。

このハライドの種類による影響をベースとして、他のチオレートやアセチリドの比較も行った。それぞれの構造パラメータからは、次のことがわかった。

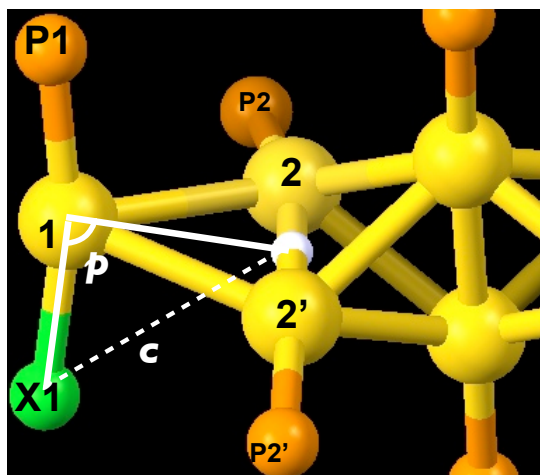


Figure 4-10. Illustration of zoomed [Core-exo] type structure with entry **p** and **c**.

- ・ Entry **f, h, i** はいずれの構造においてもほぼ一定値をとる
- ・ exo-Au に対してより電気陰性の強いものが結合している場合、Core-exo の距離そして exo Au-X 間距離が短い (Entry **c, g**)
- ・ Entry **s, t, u** は各構造によって違いがみられるが、系統的でなく、立体的な要因も考慮する必要がある。
- ・ exo-Au に対してより電気陰性の強いものが結合している場合、Entry **p** に相当する角度は大きく、Entry **q** に相当する角度は小さい。

例えば、アセチリド配位子は 3 重結合によって強い求電子性を示すため、Entry **d, g** に相当する結合距離が短くなっており、Entry **p** に相当する角度が大きく、Entry **q** に相当する角度が小さくなっている。チオレートにおいても、強い電子求引性のニトロ基がついた芳香環をもつ場合に、大きい **p** とわずかに小さい **q** がみられた。しかし、アルカンチオレートの場合にも-SPh 系とあまり違いがみられなかった。アセチリドの場合にもフェニルとピリジルの違いはあまりない。したがって、Au に直接結合する配位原子に依存し、それより離れた電子的な相互作用は構造因子にあまり影響を与えないということが考えられる (4-5 節) に他のチオレート、アセチリドの構造パラメータについてまとめた表を掲載した)。これと良い一致をしめすように、吸収スペクトルにおいても、チオレートタイプ、アセチリドタイプはそれぞれおよそ似た位置に極大吸収が現れることがわかっている。典型例として、エチニルベンゼンタイプ、メルカプトベンゼンタイプ、クロルタイプの吸収スペクトルを示した (Figure 4-11)。

このような構造因子と分光特性の関係は、発光スペクトルにおいてもみられている (Figure 4-S1)。ハライドタイプの発光強度の序列は $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ となっており、I の場合にはほとんど発光を示さない (*印で示したシグナルは二次光である)。また、チオレートではいずれにおいても Cl と比べ発光強度が弱く、電子求引性基のニトロ基を持つ **Au8-(NO₂)₂** のみ発光強度が比較的高かった。アセチリドは、Cl 置換型よりも、若干発光強度が小さいものの、チオレートより強度は大きかった。**Au8-Cl₂** では、509 nm の極大吸収波長で励起した場合に ≈ 599 nm に発光帯を示す。このような小さいストークスシフトは、クラスターの発光が一重項励起状態からの発光であるということが示唆され (第二章参照)、Au コアに由来する発光と考えられるため、チオレートでは何かしらの要因で消光が起こっていると考えるのが妥当である。チオレートの場合、sp² 軌道による配位であると考えられるため、S から先は自由に回転できるはずである。この回転運動による熱運動が励起状態の失活につながり、その結果クラスターの発光が弱くなったと考えられる。

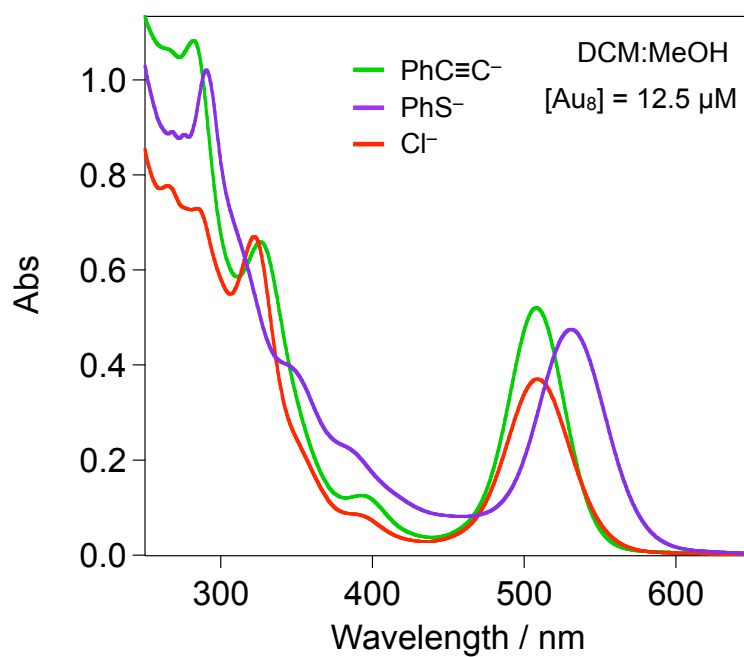


Figure 4-11. UV-visible absorption spectra of **1**, **2** and **3**. The cluster concentration was $12.5 \mu\text{M}$ in DCM-MeOH mixed solvent.

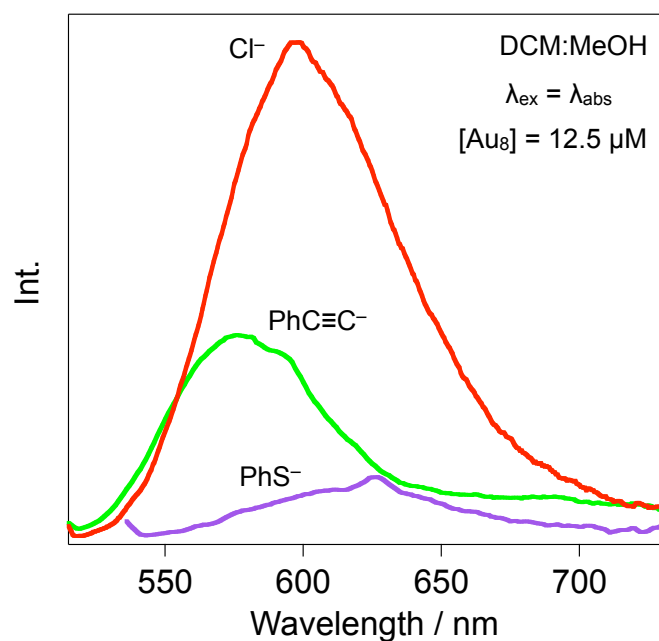


Figure 4-12. Emission spectra of **1**, **2** and **3**. The cluster concentration was $12.5 \mu\text{M}$ in DCM-MeOH mixed solvent.

当研究室では、半導体性の CdS、CdSe クラスターの発光特性に着目してセンシング材料系の構築にむけて研究が進められている。それらは S の回転に基づいた熱失活を分子とラップにより抑制することで、ゲストに対してターンオン型の発光応答を示す。この原理を利用して、Au₈ クラスターにおいても同様に S 周りの運動を抑えることで発光強度の増大につながることを期待される。アセチリドの場合には、sp 混成により配位様式が直線的なため、回転運動をしてもそれほど運動量が大きくなく、熱失活がやや抑えられていると考えられる

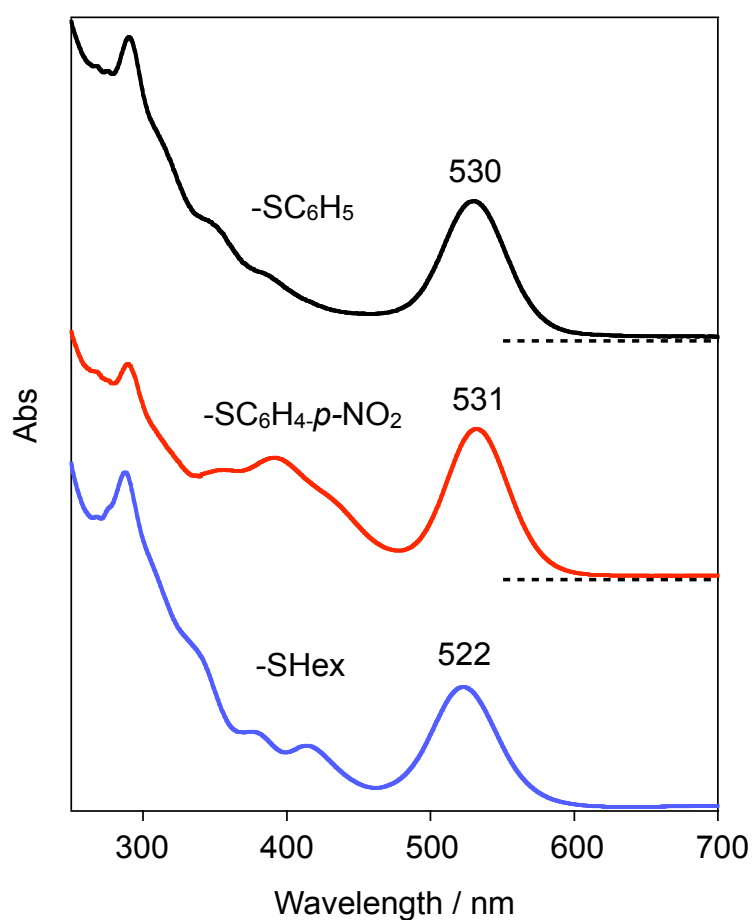


Figure 4-13. UV-vis absorption spectra of thiolate modified Au₈ clusters (-SPh, -SC₆H₄NO₂, -SC₆H₁₂ (-SHex)).

4-5. 結論

$[\text{Au}_8^{2+}]$ に対する酸化反応を伴う求核付加を通じて、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ クラスターのハライド、チオレート、アセチリド体への誘導化に成功した。各種誘導体は単結晶 X 線構造解析により、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ 骨格に位置特異的に配位したクラスター構造を得た。Au 原子の隣の配位原子の電子的な影響がクラスターコア骨格の結合距離や結合角度へ影響を与えているということは、クラスターの設計を行って行く上で重要な知見をもたらした。例えば、分光学的性質と、結合距離および角度との関係の考察は、クラスターの分光学的性質が配位子の嵩高さや配位原子の電子密度の違いによって調節可能であるということを導いた。このような性質を利用すれば、Au の隣の原子の電子密度がある刺激によって変化するような配位子設計を行い、センシングターゲットに対して高い感度と選択性をもたらすような系を構築できるかもしれない。またこれと同時に、配位子だけでなく *exo* 位の Au 原子を別の金属種に変える試みは、クラスターをビルディングユニットとした設計を行う上で有意義である。

4-5. 図録

本文中で詳しくふれなかった実験データを掲載する。簡単な説明も付記した。ハライド置換型の発光スペクトルを次に示した。緑が Cl、赤が Br、紫が I で置換した Au_8 クラスターのものである。各スペクトルの励起波長は、各クラスターの吸収極大波長 (Cl→509 nm、Br→523 nm、I→538 nm) である。

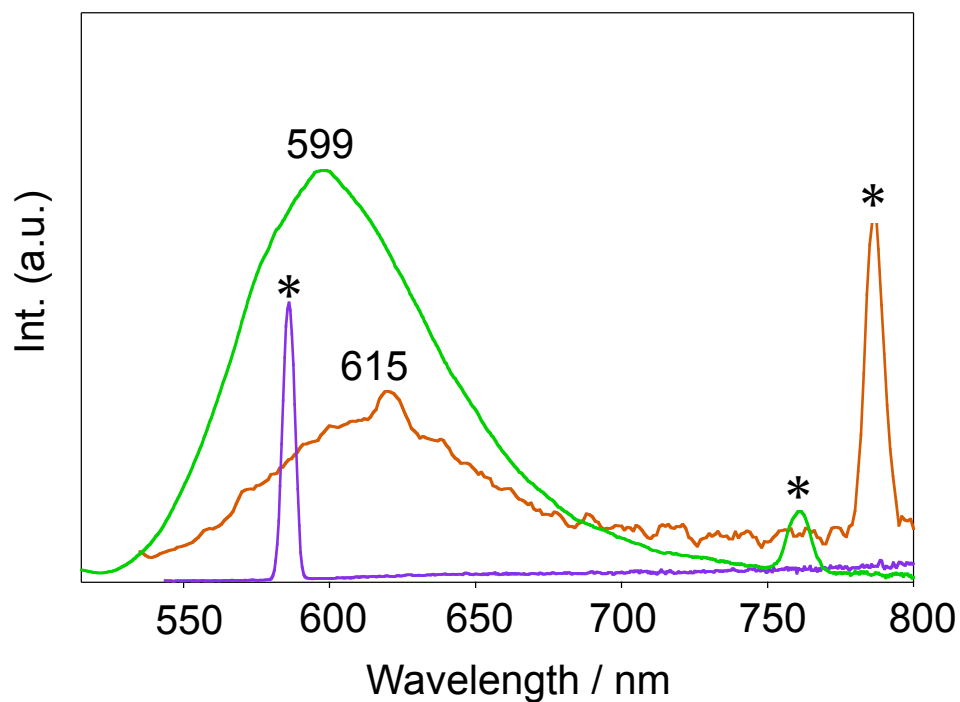


Figure 4-S1. Emission spectra of halide-type Au_8 clusters in MeOH. I-type didn't show any peaks. The intensity order was Cl>Br>I.

各種 Au クラスターとチオールとの反応

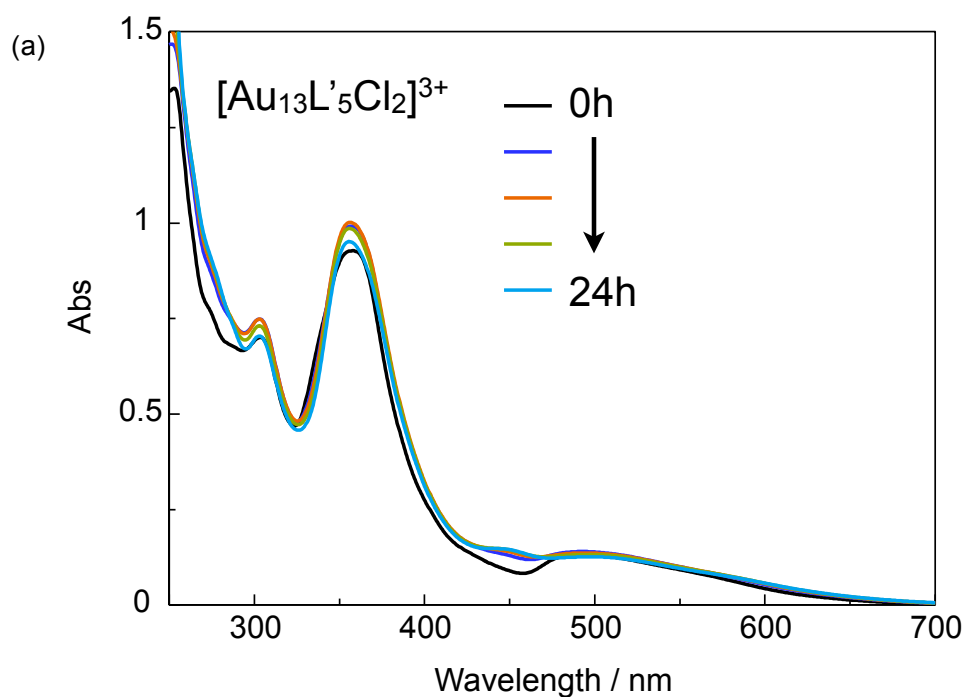


Figure 4-S2. UV-vis absorption spectra after the addition of benzenethiol to the cluster solution in Methanol. Degradation of Au_{13} cluster would be observed in long-time monitoring by UV-vis.

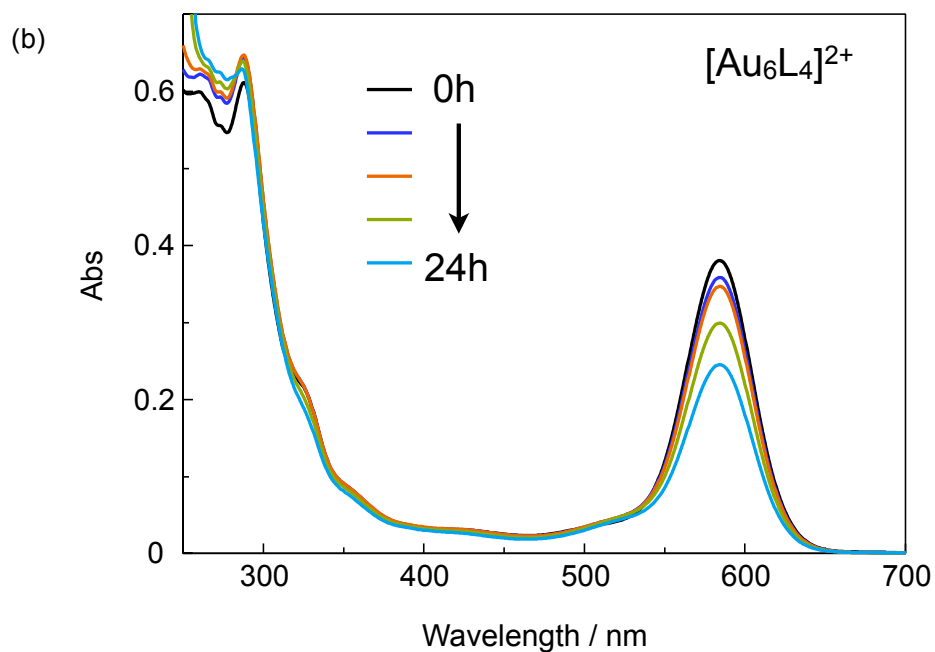


Figure 4-S3. UV-vis absorption spectra after the addition of benzenethiol to the cluster solution in Methanol. Degradation of Au_6 cluster would be observed in long-time monitoring by UV-vis.

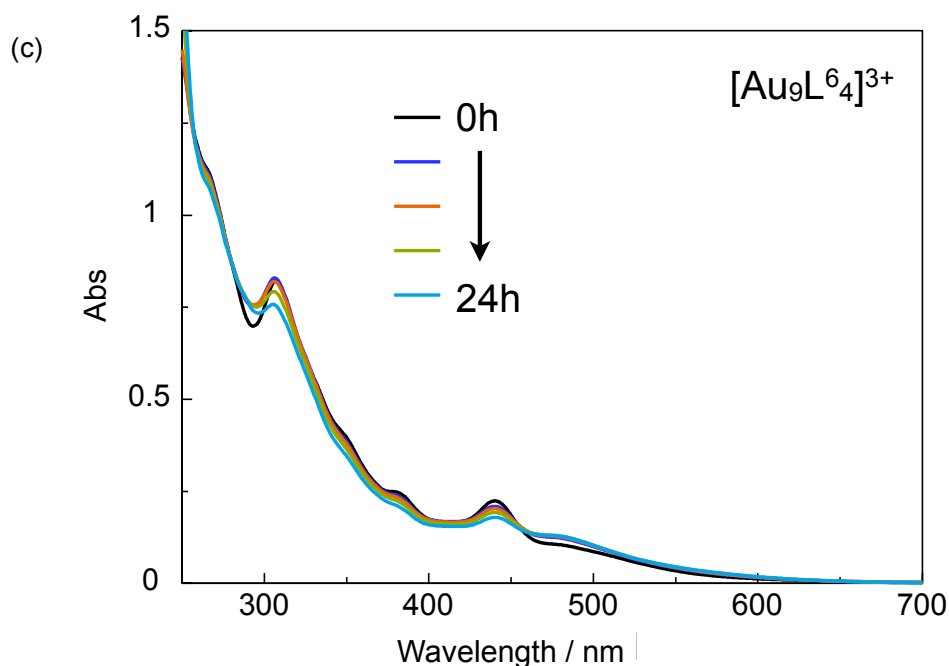


Figure 4-S4. UV-vis absorption spectra after the addition of benzenethiol to the cluster solution in Methanol. Degradation of Au_9 cluster would be observed in long-time monitoring by UV-vis.

Au_6 、 Au_9 、 Au_{13} クラスターのチオール分子との反応性を調べるために、各種溶液にチオールを添加した後、吸収スペクトルによりモニタリングを行った (Figure 4-S4)。

これらの結果から、 Au_8 がチオールと反応するのは1つの特徴であるといえる。非球状クラスターである Au_6 においては、その極大吸収が徐々に減少していく様子が観察された。

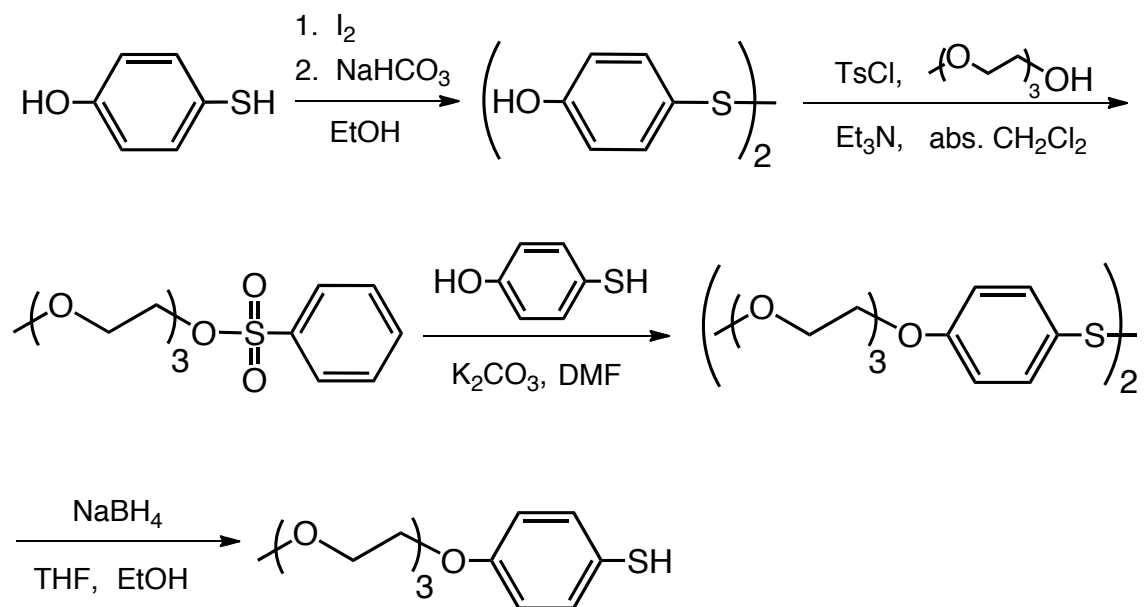
Au_8 クラスターと異種チオール混合溶液の反応 (1 : 1)

チオレート配位子を導入する際に、 Au_8Cl_2 の配位子交換からは、チオレート一置換体が ESI-MS で観測された。ここで、これと同様な一置換体を戦略的に合成すること、また異なる配位子を用いた場合に 1 : 1 の置換体を選択的に合成することはできるのかという疑問が生じた。そこで $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ に対し、1 : 1 で混合したチオールを加え、反応後の ESI-MS の解析を行った。用いたチオールは、親水性のポリエーテル鎖をもつものと疎水性のアルキル鎖をもつものである。合成項は末尾に設けた。

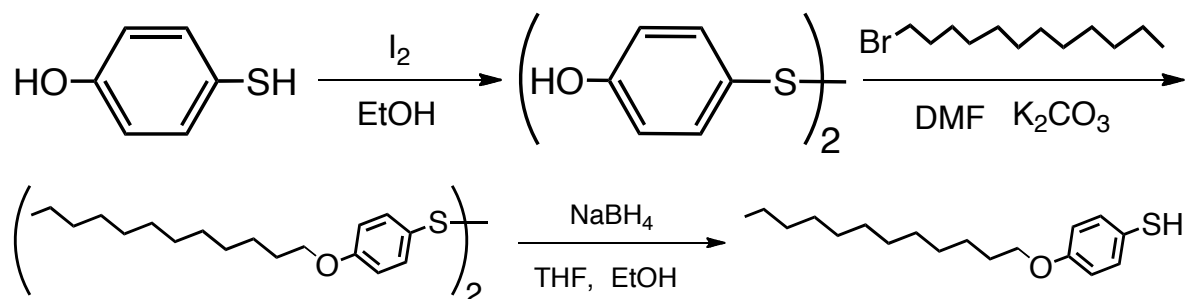
反応後の解析により、どちらか一方のチオールが置換した組成のものも同時に多く観察されたが、目的の 1 : 1 混合系の組成が観測された。ゲルクロマトグラフィーや電気泳動による分離によって、目的物を得ることができると考えられる。

図中の Y と Z の構造および合成ルートを次に示した。合成は、小西研究室平谷氏の博士論文にしたがっておこなった。

<Y の合成ルート、構造式>



<Z の合成ルート、構造式>¹⁵



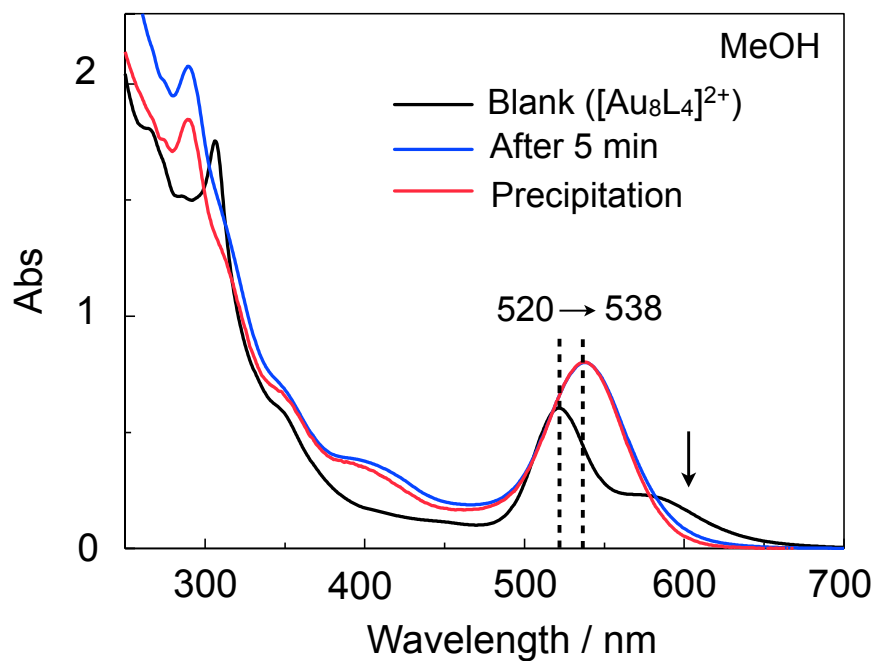


Figure 4-S5. UV-vis absorption spectra before (black) and after (blue) the addition of Thiol Y and Thiol Z solution in methanol. After reprecipitation with ether, the crystalline precipitate (red line) was obtained.

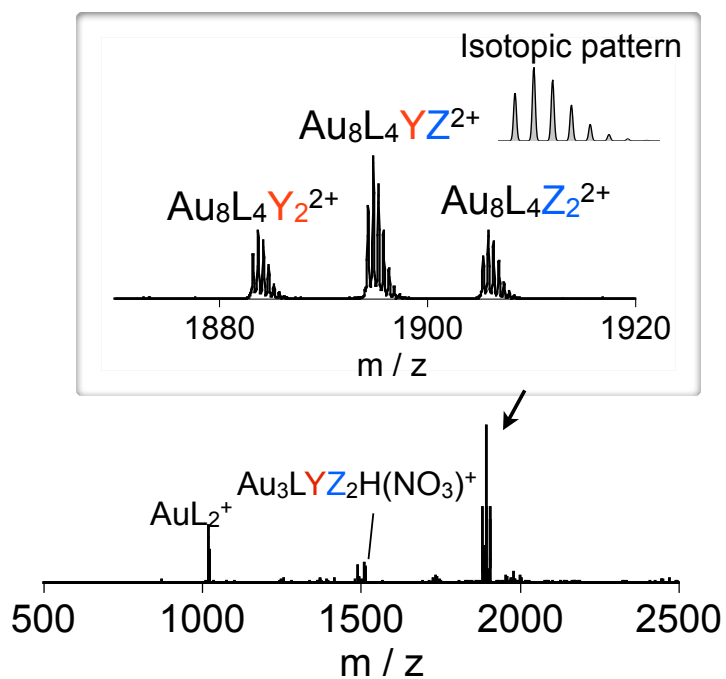


Figure 4-S6. UV-vis absorption spectra before (black) and after (blue) the addition of Thiol Y and Thiol Z solution in methanol.

ジスルフィド S-S 結合切断 (還元) によるチオレート導入についての検討

また、チオールとの反応で $[\text{Au}_8^{2+}]$ が $[\text{Au}_8^{4+}]$ へと酸化されているが、この際にジスルフィド結合を切って、生成したチオレート配位子と反応する程度の還元力が生じるのか調べるために、 $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ とジフェニルジスルフィドと反応させた。UV-vis と ESI-MS の結果から、 Au_{11} クラスターが主に生成してしまい、 $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{SR})_n]^{(4-n)+}$ が一切観測されず、チオレートに変化した痕跡はみつけれなかった。したがって、 $[\text{Au}_8\text{L}_4]^{2+}$ にジスルフィド結合を切るだけの還元力はないことが示唆された。

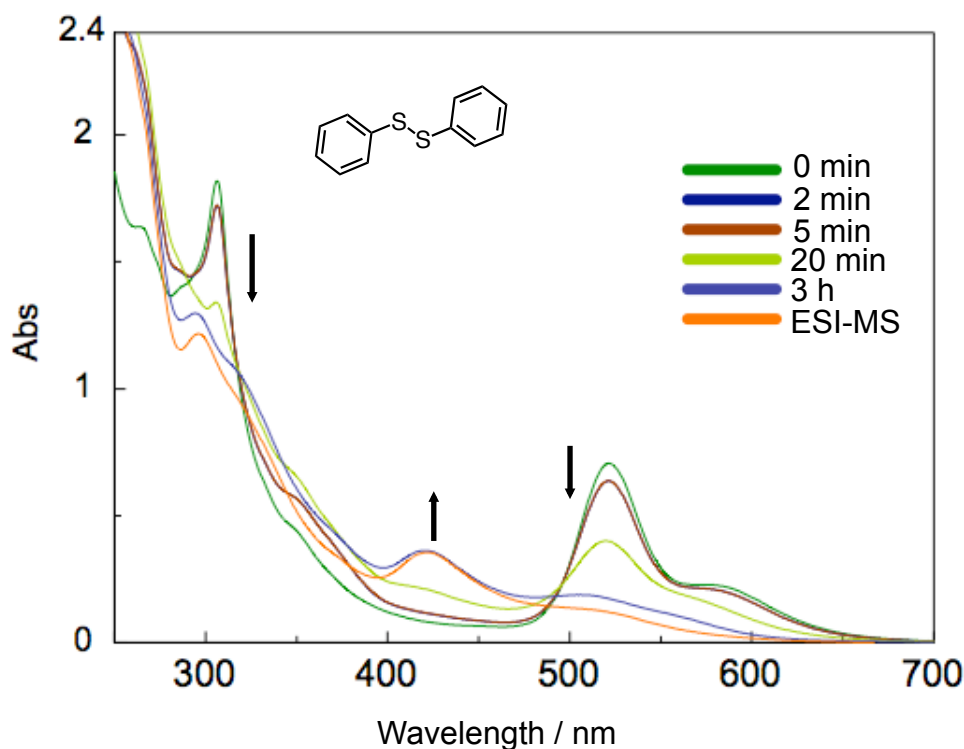


Figure 4-S7. UV-vis absorption spectra before (0 min) , after (2 ~ 20min, 3h) the addition of diphenyldisulfide in methanol and the measurement of ESI-MS (orange).

アルカンチオール系でみられた特異な 400 nm 付近の可視吸収帯について

アルカンチオレート系の場合に、芳香族チオレート系では顕著に見られない約 415 nm の吸収帯が、溶液系でのみ観察されるのかを検証するため、固体拡散反射スペクトルを測定した。長波長側の立ち上がりは、低エネルギー側にシフトしたが、極大吸収やなどの波長は溶液系とほとんど違いがなかった。また 415 nm のピークが観察されたことから本質的にクラスターの電子遷移に由来していることが明らかとなった。

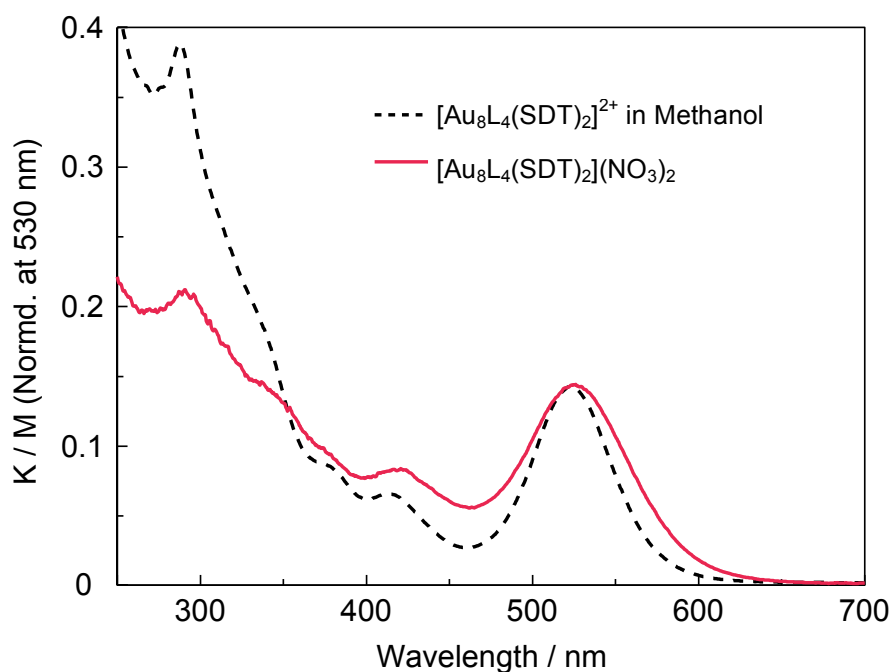


Figure 4-S8. UV-vis diffuse reflectance spectrum of $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2](\text{NO}_3)_2$ (red line). K/M is Kubelka-Munk absorption coefficient and the UV-vis absorption spectrum of $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2]^{2+}$ in methanol is shown by dotted line as a reference.

各種チオレートクラスターの吸収スペクトルと発光スペクトル

様々なチオールを **Au₈** と反応させ、得られたチオレート誘導体を再結晶し、単結晶の吸収スペクトルと発光スペクトルについてまとめた。

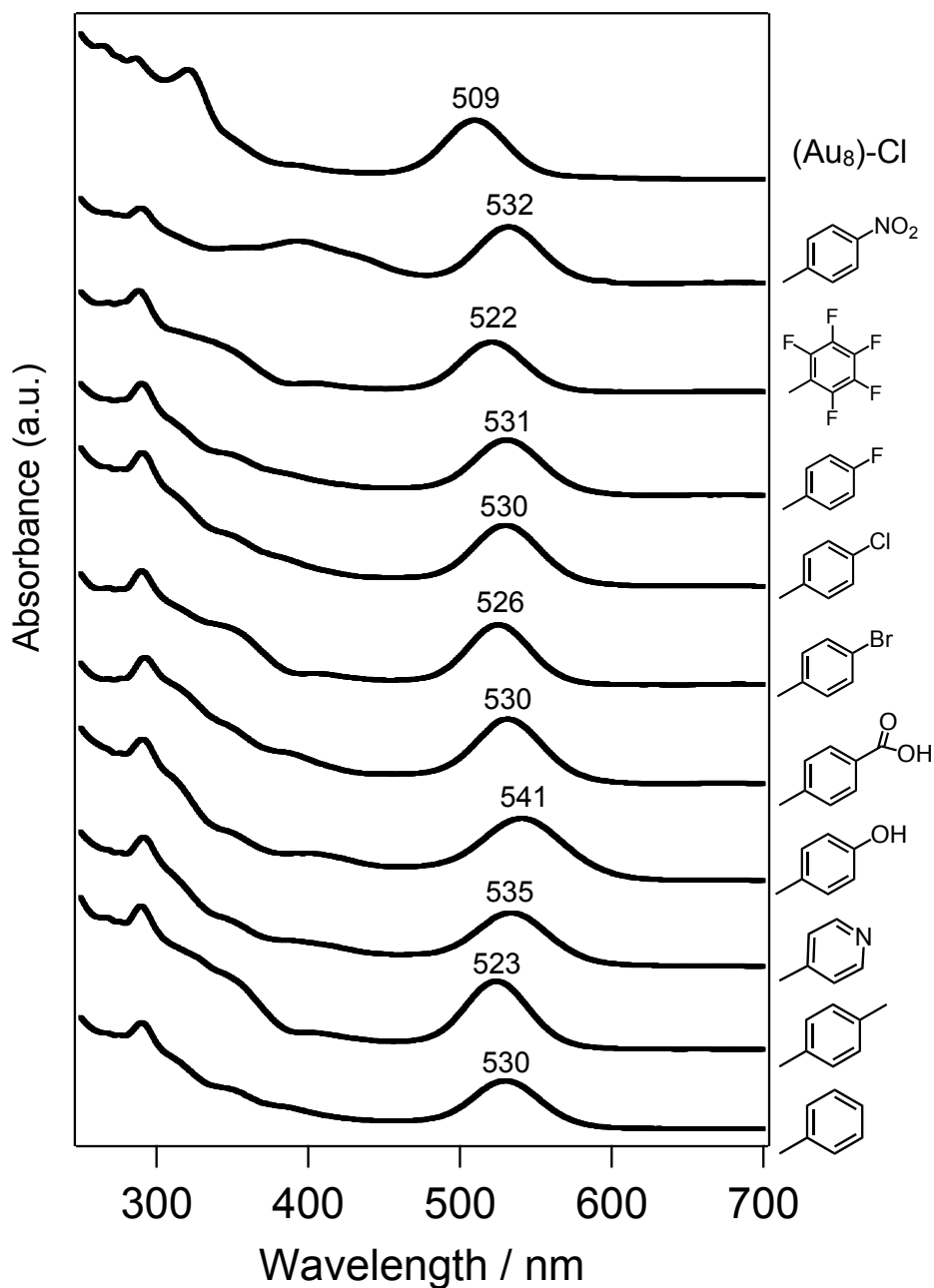


Figure 4-S9. Absorption spectra of Thiolate modified Au₈ clusters in methanol and dichloromethane with 50/50 v%. The absorbance at 700 nm was setted as zero for each spectrum.

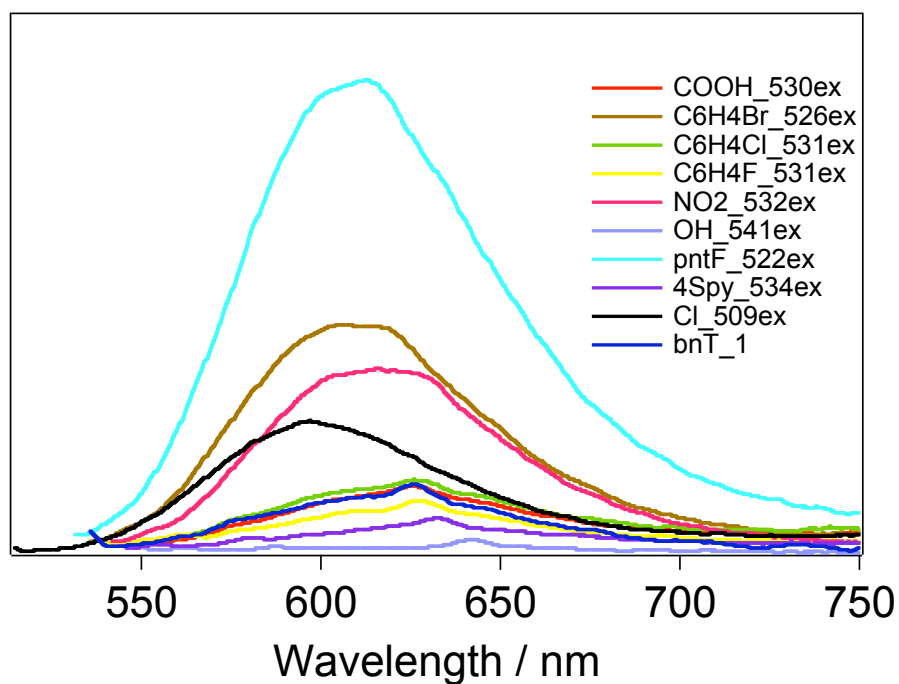


Figure 4-S10. Emission spectra of Thiolate modified Au₈ clusters in DCM and Methanol mixed solvent (50/50 v%). The absorbances were around 0.1 and the PL intensity was divided by the absorbance for each.

発光スペクトルには *p*-toluene thiol の結果について示していないが、この系での再現性が乏しいためである（質量分析にて Cl 置換体が多く観察される）。

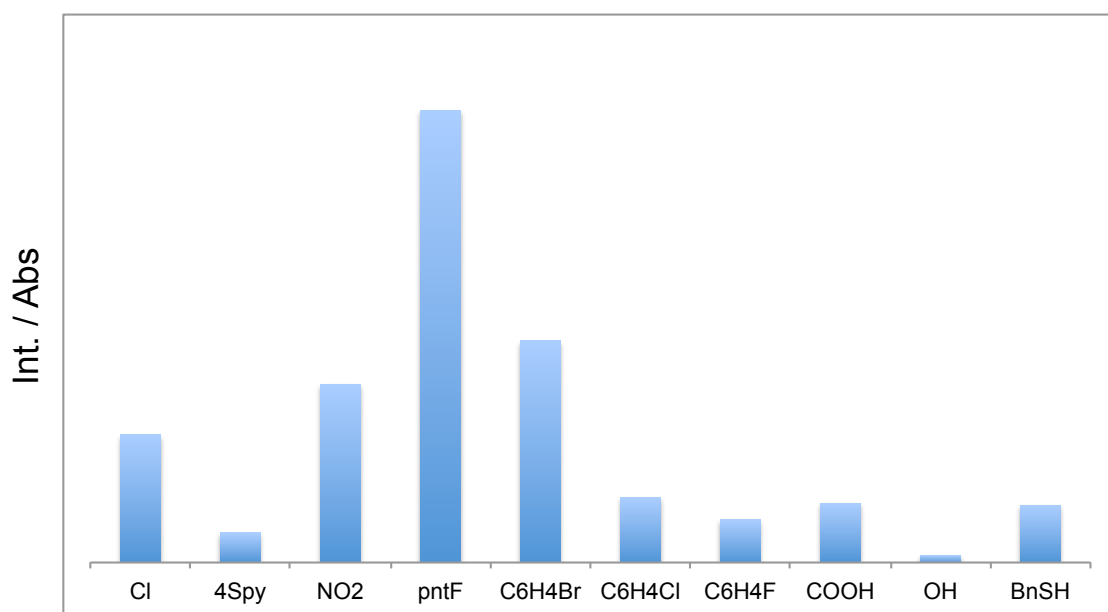


Figure 4-S11. Graph of Int/Abs values of Thiolate modified clusters.

吸収スペクトルの可視極大吸収波長の吸光度で、発光スペクトルを割ったものが Figure 4-Sx.である。最も発光効率のよいものは、ペンタフルオロチオレートであった。4 位に Br がついた 4-ブロモベンゼンチオレートは **Au8Cl₂** よりも値が高かった。これらの結果は、溶媒効果により **Au8Cl₂** 発光効率が低下したためであると考えられる。また、置換基による効果については、定性的にみても目立った傾向がみられなかった。したがって、電子的な影響だけでなく溶液構造の面からも議論をすることが望まれる。

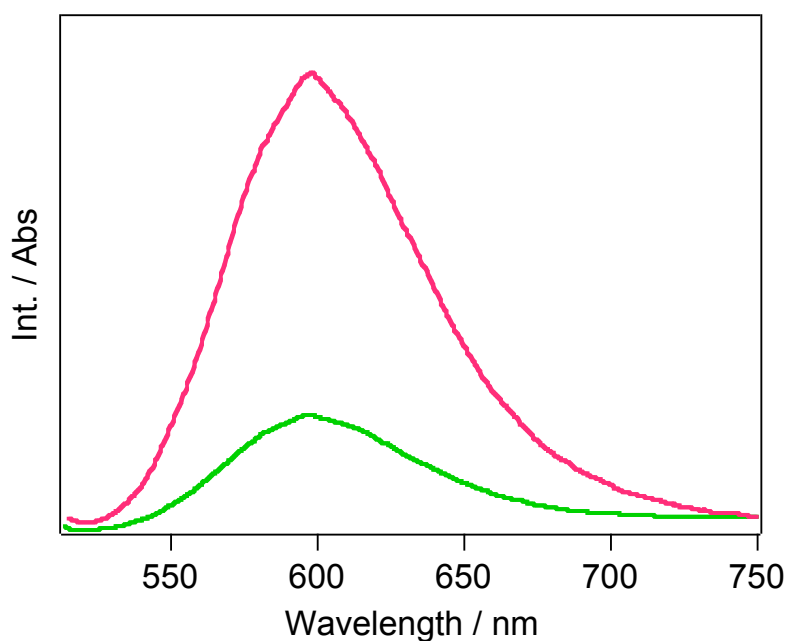


Figure 4-S12. Difference in PL intensity of **Au8Cl₂** when the solvent was MeCN(pink) or DCM:MeOH=1:1 (green).

4-7. 参考文献

1. K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2739
2. Y. Kim, R. C. Johnson, J. T. Hupp, *Nano Lett.*, **2001**, 1, 166
3. M. –C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293
4. S. Zeng, K. Tye, I. Roy, X. . Dinh, X. Yu, F. Luan, *Plasmonics.*, **2011**, 6, 491
5. H. A. Atwaater, A. Polman, *Nat. Mat.*, **2010**, 9, 205
6. B. I. Ipe, K. Yoosaf, K. G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1907
7. C. Lin, C. Yu, Y. Lin, W. Tseng, **2010**, 82, 6830
8. S. Lin, S. Wu, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4948
9. R. Jin, *Nanoscale*, **2010**, 2, 343-362
10. F. Wen, U. Englert, B. Gutrath, and U. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 106
11. M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3754–3755.
12. K. Nunokawa, S. Onaka, M. Ito, M. Horibe, T. Yonezawa, H. Nishihara, T. Ozeki, H. Chiba, S. Watase, M. Nakamoto, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 638
13. (a) J. M. M. Smits, P. T. Beurskens, J. W. A. Velden, J. J. Bour, *J. Cryst. Spect. Res.* **1983**, 13, 373-379, (b) M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2326-2331. (c) S. G. Benjamin, E. Ulli, W. Yutian, S. Ulrich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2006.
14. M. Hassan, D. Bethell, and M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1132
15. (a) *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, 25, 1581, (b) *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, 16, 49

第5章

非球状 Au_8 クラスターの 金属イオンに対する応答

5-1. 本章の概要

本章では、Au₈ クラスターの金属イオンへの選択的応答活性について述べてある。Au₈ クラスターのユニークな反応性については、前章までに述べてきた。この反応性を活かし、クロモジェニックな新規化学センシング材料の構築へ向けて、Au クラスターの重金属イオンに対する応答性について調べたところ、[Au₈L₄Cl₂]²⁺において選択的に水銀イオンに応答活性を示すことが明らかとなった。

5-2 は現在の化学センサーとしてのナノ材料について述べている。世界基準の定量下限に到達するために求められる感度や応答性について記した。5-3 は金ナノ粒子の化学センサーとしての有効性、実例についてまとめた。5-4 は Au₈ クラスターの種々の金属塩に対する応答性を写真判定、吸収スペクトル、発光スペクトルにより調べた。Au₈ が水銀に対して選択的応答を示したのち、質量分析の結果からこの応答はクラスターの核数変化を伴う水銀とのアマルガム化であることが示唆された。5-5 はその感度と選択性についての検討を吸収スペクトル、Stern-Volmer プロットを利用して考察している（発光に対する応答性）。この選択的応答は、種々の金属イオンが共存する系中에서도起こったことから、実試料の環境分析への展開を期待させた。応答感度の指標になる検出限界は、7.5 μM であった。チオレート誘導体において、応答感度の向上が観察された。5-5 は結論となっており、5-6 は図録である。5-7 は参考文献の計 7 節による構成となっている。

5-2. 環境センシング材料

本研究の目的は序章でも述べたように、肉眼で判定可能な環境センシング材料系の構築である。一般市民でも簡単に使えるキットとして、広く普及できるような材料を想定している。理想的には、試料をそのセンサー溶液に作用させてからすぐに変化が起こる鋭敏性をもつこと、リサイクル・リユースが可能であること、さらにターゲット分子に合わせて必要なセンシング能を引き出せる（テーラーメイド）系であることが望ましい。金属錯体やクラスターのように、金属骨格と柔軟な有機配位子から形成されるものは、配位子を交換することで、容易にデザインすることができる点と、金属化合物のもつ多様な反応性を利用できる点で好ましい物質種である。また、センシング材料として使われている材料には有機配位子で保護された金属微粒子も含まれる。ターゲット分子や目的によってセンシングに求められるものは変わってくるが、一般的には「感度（定量上限下限）」「ターゲットに対する選択性」「安定性」が重要な項目である。

5-3. 化学センサーとしての金ナノ粒子

粒子径 2 nm 以上のナノ粒子では、表面局在プラズモン共鳴吸収を使ったセンサー系の構築が試みられている^{1,2,3,4}。代表例として C. A. Mirkin らのグループが報告した Au ナノ粒子を用いた DNA センシングである⁵。これは集合／解離現象を利用して、ナノ粒子の金コア同士が近づくことによるプラズモン共鳴吸収の変化によるものである。

この原理を応用して、金ナノ粒子に DNA で修飾したものでは水銀に対して高感度で応答することがわかっており、10 nM の検出限界が報告されている。これは、日本の環境基準もクリアするレベルであり、pH に対する低い耐性を除けば、感度としては十分である¹。金のナノ粒子では、水銀センサーとしての研究例が少なくない^{6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16}。本来、金の採掘に水銀が用いられているということもあり、金と水銀同士の特異な親和性が働くことが大きな理由だと考えられている。この親和性は、相対論効果^{17,18}によって説明される。金や水銀は特にこの相対論効果が働きやすいことが知られている。

その他の金属に対しても、適切な配位子修飾をほどこすことによって、選択的に応答することが明らかにされている^{19,20}。

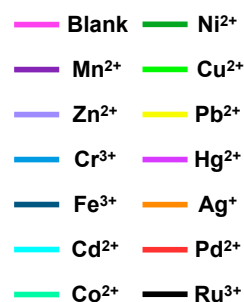
このように金を用いたもので、特異的に高感度な水銀イオンの検出が可能であることは、サブナノ領域における反応性を比較するうえで重要であり、その反応性が、金属イオン検出のための駆動力になると考えられる。さらに、非球状サブナノ金クラスターは球状クラスターとは大きく異なる構造をもっており、これまでに球状クラスターではなしえなかつ

た反応なども、構造特異性によって可能になるかもしれない。

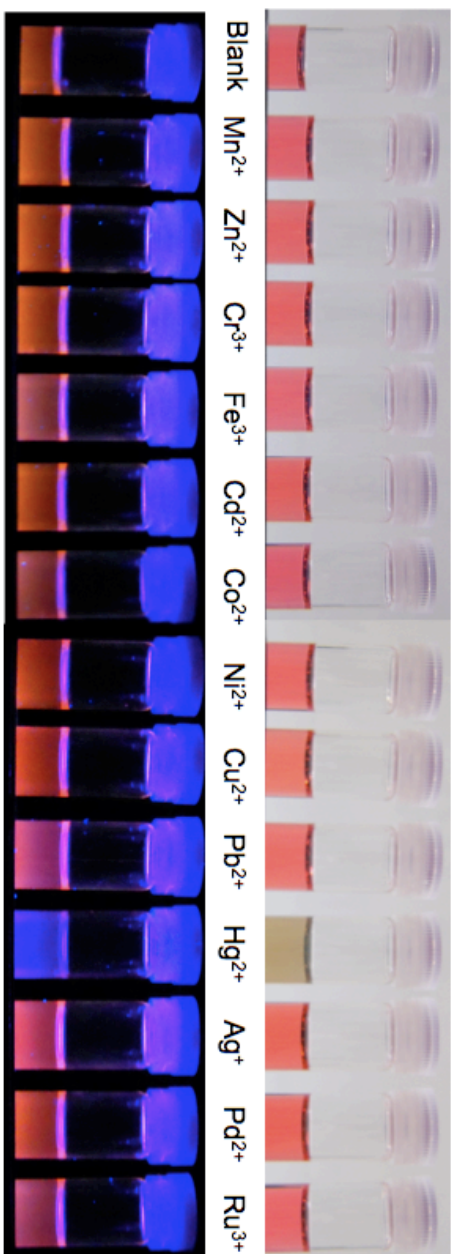
5-4. Au₈ クラスターの金属イオンに対する応答活性

前節までに述べてきた動機から、種々のサブナノサイズ金クラスターに対して様々な金属イオンの添加を行い、金属イオンとの反応性について調べたところ、[Au₈L₄Cl₂]²⁺を用いた場合にのみ、水銀(II)イオンに対して選択的な応答活性が見られた。Figure 5-1 (a)は溶液に 2 モル当量の金属イオンを滴加した時のサンプルの写真である。上の写真はクラスターの光吸収、下の写真は 365 nm の紫外線照射時の溶液発光を表している。下の棒グラフは、Figure 5-x に示したような発光スペクトルから、ブランクの発光強度で金属塩添加後の発光強度を割ったものを縦軸に示したものである。このとき、加えた金属イオンは、当量数にすると 0.5 モル当量であった。水銀に対する選択的応答がこの結果より得られた。各種金属塩を入れた際の吸収スペクトルと発光スペクトルをまとめたものを Figure 5-x に示した。また、本節と図録の節の一部の図において、発光スペクトルを含む各スペクトルは、右のように色と添加した金属イオンを対応させてある。

Figure 5-2 の Au₈Cl₂ の吸収スペクトルでは、マゼンタの Hg²⁺ に対してのみ顕著な吸光度の減少が観察された。この減少についてはクラスターの分解、錯形成によるモル吸光係数の低下あるいはその両方が考えられる。一方、発光スペクトルでも、Hg²⁺ に対して顕著に発光強度の低下が起こった^{*1}。吸光度の減少が起こったため、それとともに発光強度の減少がおこったと考えられる。全体的にブロードになっているのは、添加後にかすかに濁ったことによって散乱光の寄与が現れているからであると考えられる。このような選択的な応答活性は、Au₈Cl₂ 以外の (Au₆, Au₈, Au₉) に対しては見られなかった。図録にその吸収スペクトル変化を掲載した。また、Cl 配位子をチオレートやアセチリドに変えたものを用いた場合にも著しく反応したことから、この選択性は Au₈Cl₂ の立体的な構造、電子状態が要因であると考えられる。水銀添加後の状態を調べるために、反応溶液の ESI-MS スペクトルを測定した。いくつかのシグナルが観測されたが、そのなかに [HgAu₁₀L₅]²⁺ に帰属されるシグナルが m/z ≈ 2116.2 にみられた。ESI-MS において系中に複数の成分が存在すれば、すべて共に液滴化することで観測されてしまうという性質があるため、確実に錯形成しているとは言えないものの、クラスターと比較的強く相互作用しているということはわかった。残念ながら、このサンプルについての同定、単離精製には成功していない。



(a)



(b)

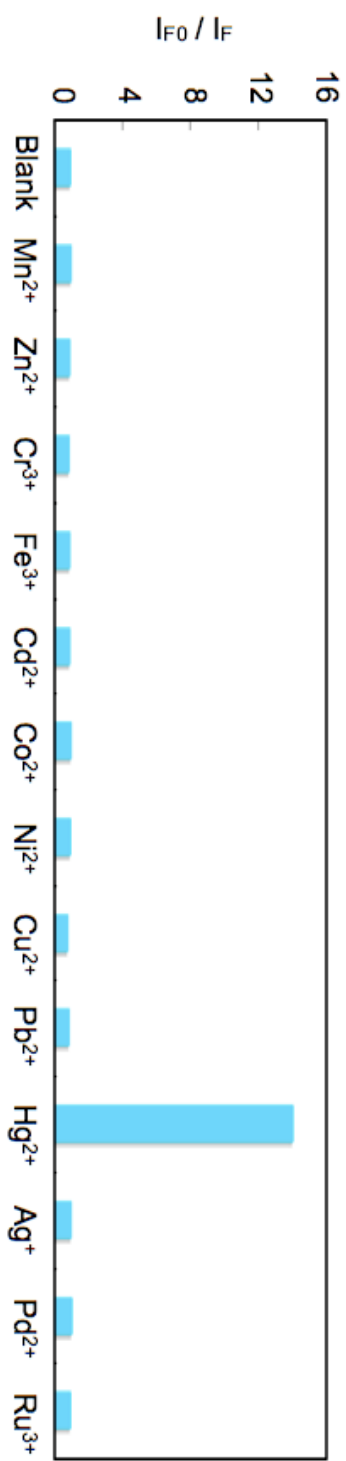


Figure 5-1. (a) Pictures of $[\text{Au}_8\text{L}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ solution after the addition of metal ions. The top is under roomlight and the bottom is under UV-light (≈ 365 nm). (b) Bar graph of I_{F0} / I_F vs. several metal ions.

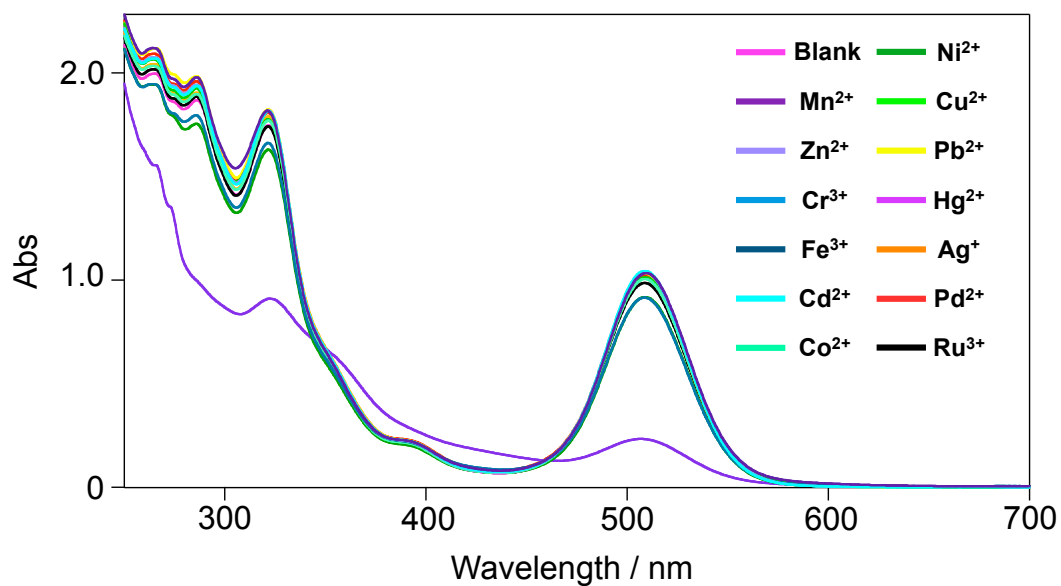


Figure 5-2. UV-vis absorption spectra of **Au₈Cl₂** after the addition of metal ions. The concentration was 25 μ M in Acetonitrile. The explanatory bars are common to all of spectral data in this section and some data in appendix (FigureS5-x, S5-x, S5-x)

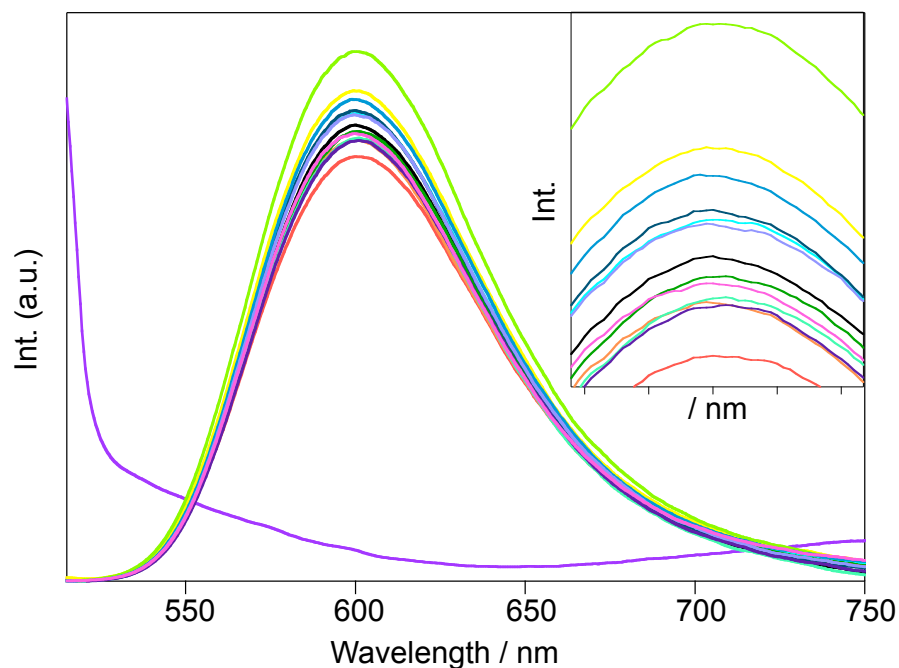


Figure 5-3. Emission spectra of **Au₈Cl₂** with added metal ions. The concentration was 25 μ M in Acetonitrile.

※1 Cu^{2+} において1.2倍程度の発光強度になった。この増大は Cu^{2+} との相互作用を示唆しており、ターンオン型であるという点で興味深い。しかしながら、水銀に比べると明らかに小さい変化であり、本文では取り扱わなかった。

5-5. 水銀イオン検出の感度と選択性

河川や湖などの水試料中には、複数の金属イオンが存在し、必ずしも化学的に作られた環境でみられたような結果が得られるわけではない。したがって、より厳しい条件下で選択性がみられるかを調べるために、複数の金属イオンを共存させた状態で水銀イオンを添加した⁴。各種イオンは10 μM になるように、あらかじめ Au8Cl_2 のアセトニトリル溶液に添加しておき、吸収スペクトルを測定した。そこに、 Hg^{2+} を添加し、その前後の吸収スペクトルを比較したところ、複数のイオンが存在する状態でも、 Hg^{2+} に対する選択的に応答することが示された^{※3}。

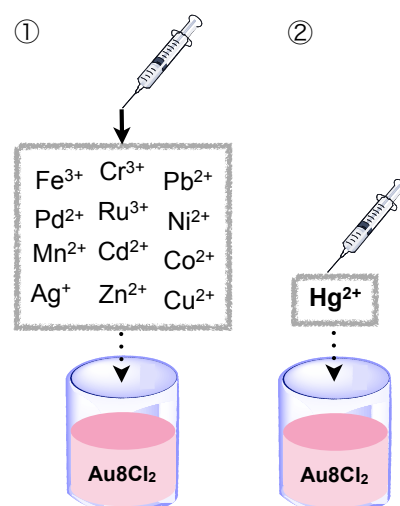


Figure 5-4. A cartoon of the procedure for selectivity-test of Au8Cl_2 to Hg^{2+} in several metal ions coexistence solution

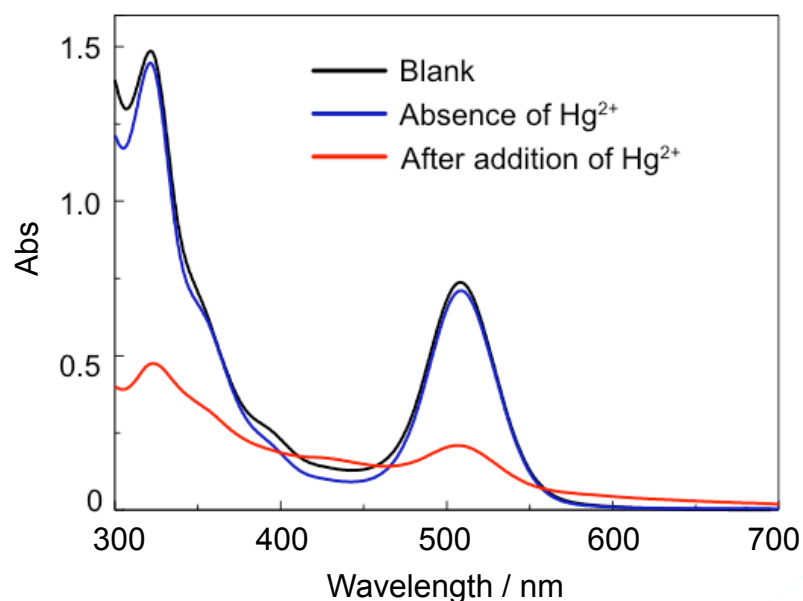


Figure 5-5. UV-vis absorption spectra after the procedure ① (blue) and after the procedure ② (red). Blank absorption spectrum (black) are shown as a reference.

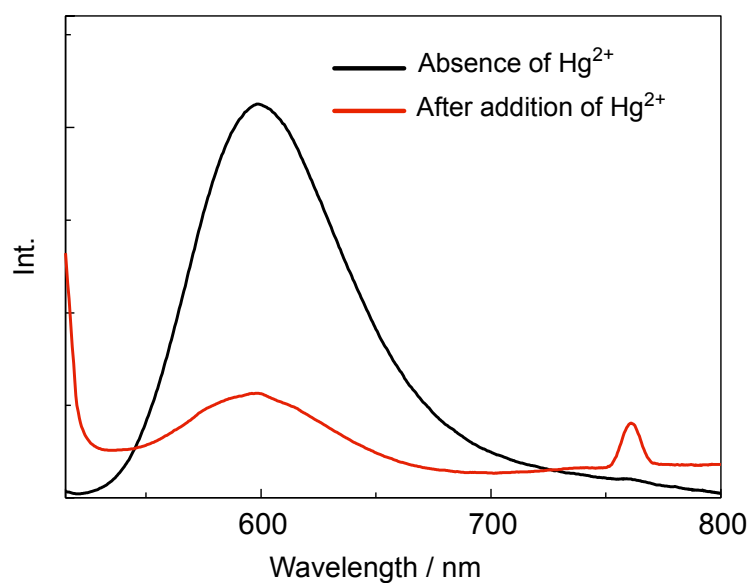


Figure 5-6. Emission spectra after the procedure ① (black) and after the procedure ② (red).

水銀イオンに対する感度を調べるために、検出上限、下限を調べた。発光スペクトルを用いて、濃度と I_{F0} / I_F 値の Stern-Volmer プロットを行い、結果を Figure 5-7 に示した。各発光スペクトルは、金属イオン添加後 2 分経過してから測定を行った（図録 Figure 5-S1）。

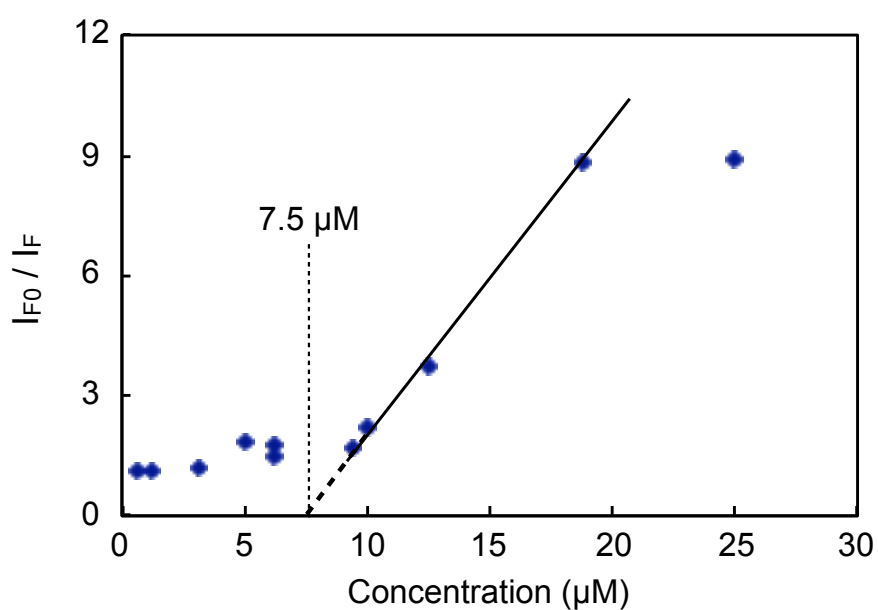


Figure 5-7. Stern-Volmer (Quencher concentration vs. I_{F0} / I_F) plot of 25 μM Au8Cl_2 in Acetonitrile with aq. Hg^{2+} .

Stern-Volmer プロット^{*2} は消光剤濃度と発光の強度比（添加後／添加前）をプロットしたものであり、ある濃度領域では直線的に濃度に対して比例するはずであり、それ以外の濃度領域では基本的には変化が無視できるくらい小さくなって全体がシグモイド型になる。この直線部の近似直線を引き、縦軸 0 の際の横軸の値を読み取る。これが定量下限となりいわゆる消光センサーとしての感度に相当する。また、変化が頭打ちになった部分の値を読み取って上限とした。その結果、定量下限は 7.5 μM と見積もられた。また上限は、18.5 μM となった。現在、 Hg^{2+} イオンに対しての定量下限が最も低いものは、5 nM であり、実試料に対して必要な定量下限は少なくとも 2 μM であるため、感度についての改良が必要である。

感度向上のための 1 つの戦略として、金属間相互作用をより起こりやすくするために、金属コアにターゲットを近づけるような配位子設計が求められる⁶。分子捕捉の観点から、ピリジル基やカルボキシ基は容易に導入する事が可能である。2013 年に N. Kobayashi らは $[\text{Au}_8^{4+}]$ 末端部位をピリジリエチニル基で修飾したものを用いて、ピリジル基のプロトン化に応じた共役系の拡張により、吸収スペクトルが大きく可逆的に変化する系を見いだした⁷。具体的には、アセチリド化した Au8 クラスターに対しておよそ 10^3 当量の塩酸をメタノール中で加えると、極大吸収が 30 nm 程度長波長側にシフトした。これを 2-アミノエタノールで中和したところ、吸収帯の位置が元完全に戻る。水中でもこの現象が起こることを明らかにした。これは、ピリジル基の N がプロトン化したことによるものと考えられている。これを活用して、N を捕捉部位とすれば、効率的に Au コアに近づけることが期待できる。

そこで、金属カチオンと相互作用しやすい配位子として 4-ethynylbenzoic acid、2-ethynylpyridine、4-mercaptobenzoic acid、2-mercaptopyridine を用いて誘導化を行い、その Hg^{2+} への応答性を予備的に調べた。その結果、4-mercaptobenzoic acid を用いた場合に定量下限の低下と考えられる結果が得られた ($\approx 1.5 \mu\text{M}$, Figure 5-8)。2-mercaptopyridine では、 Hg^{2+} の濃度の増加に対して I_{F0}/I_F の値が直線的に低くなる傾向が見られた (Figure 5-9)。これは、ある濃度範囲では消光ではなく、ターンオン型の反応が起きていることを示唆していると考えられる。つまり他の系では水銀イオンが破壊的に作用するのに対して、2-mercaptopyridine を用いた場合には、Au コア近傍でピリジル基によるトラップがおき、第四章で導出されたように、S 周りの回転が抑制することによって発光の増大が起きているのかもしれない。

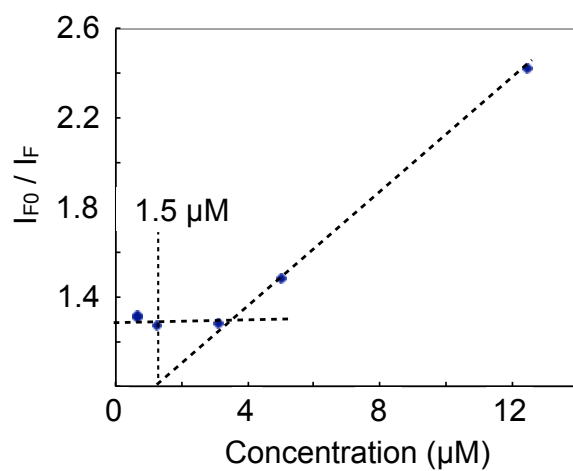


Figure 5-8. Stern-Volmer plot of $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{S-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2]^{2+}$ with Hg^{2+} in MeOH : DCM (1 : 1)

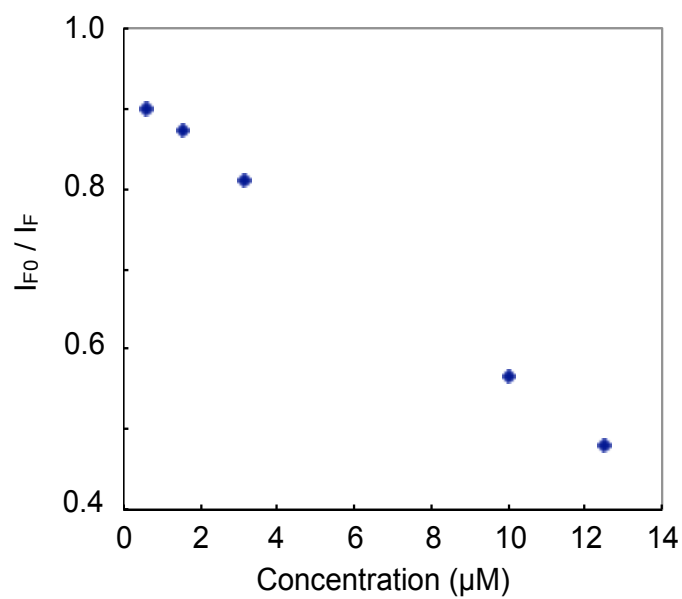


Figure 5-9. Hg^{2+} concentration dependency vs. I_{F0} / I_F of $[\text{Au}_8\text{L}_4(\text{S-}m\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2]^{2+}$ in MeCN (1 : 1).

5-6. 結論と今後の計画

サブナノ Au クラスターに対する種々の金属イオンの添加実験は、 Au_8Cl_2 クラスターの Hg^{2+} に対する選択的応答活性が示された。複数金属イオンを共存させた状態でも、この選択的応答が観察され、高い選択性を有していることが示された。また、感度についての検討を行ったところ、発光スペクトルの Stern-Volmer プロットから見積もられた検出限界 (DL) は、 $7.5\ \mu\text{M} \leq \text{DL} \leq 18.5\ \mu\text{M}$ であった。現在の水銀イオンセンサーと比較しても応答感度が低く、改良の余地が残されている。チオレート誘導体、アセチリド誘導体を用いて、予備的に同様の試験を行った結果、 Hg^{2+} イオンに対して顕著に応答した。したがって、 Au_8Cl_2 の Cl ではなく、金コア構造や電子状態がこの反応に寄与していることが示唆された。

今後、より高い感度を目指すためには、クラスターと Hg^{2+} の間で何が起きているのかを追求していくことが第一の課題である。溶液の色の変化を肉眼で検知できるくらいにするためには、1 分子あたり複数のクラスター分子が応答しなければならず、その場合、1 つのクラスターが応答した時にその情報（電子的、構造的な変化）が複数の分子に対して伝わるような系を構築しなければならない。つまり、クラスター間の弱い相互作用を生み、かつ変化を伝えるようなスイッチング現象を利用する必要があると考えられる。そのためには、 Au_8Cl_2 の末端配位子部位を例えば、水素結合やペプチド結合を形成するようなものに変えることは 1 つの検討事項である。

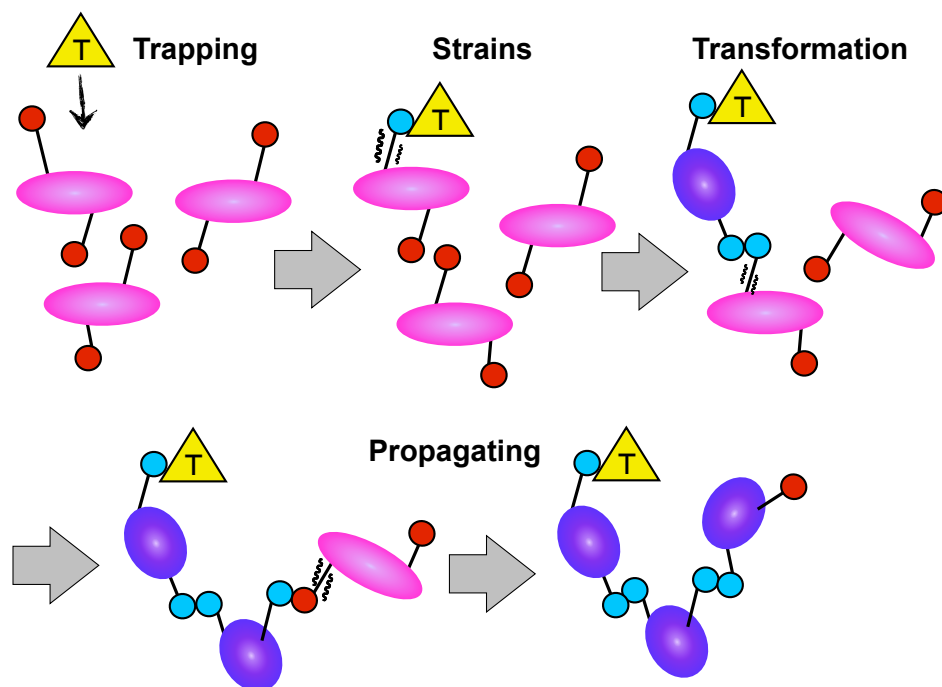


Figure 5-10. Image of more sensitive system with color-changing. Weak interaction between the clusters linking each other and propagate the interaction

5-7. 図録

本文中に掲載しなかった実験データ等を、簡単な説明とともに掲載する。

- Hg^{2+} 添加後の発光強度の経時変化 (excited at 509 nm, monitoring at 599 nm)

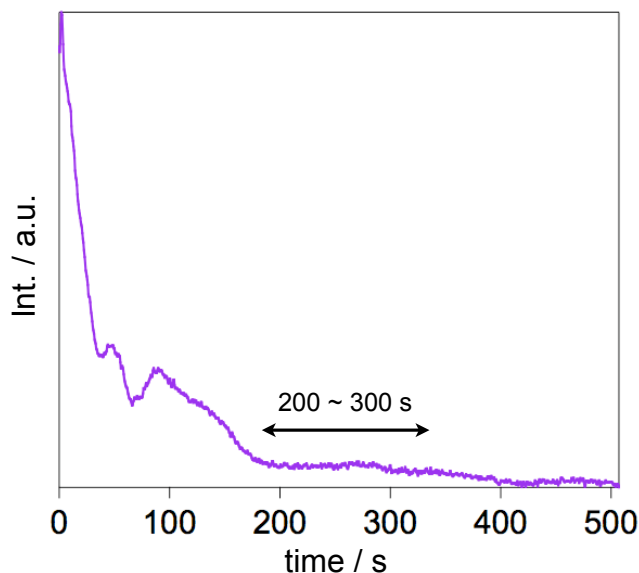


Figure 5-S1. Time course of PL intensity after the addition of 1 mol eq. Hg^{2+} solution to 25 μM Au_8Cl_2 in MeCN. PL measurements were carried out during 120 ~ 300 s.

- Au_8Cl_2 の適当な濃度を決定するための実験 (509 nm excited, monitoring at 599 nm)

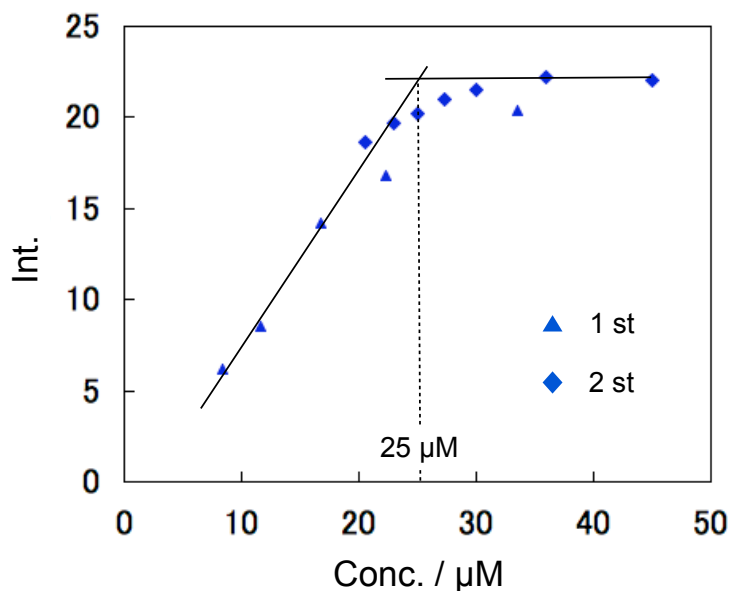


Figure 5-S2. Concentration dependency of PL intensity of Au_8Cl_2 in acetonitrile. The author chose 25 μM as a basic concentration

• **Au9、Au6、Au8 の金属塩との反応後の吸収スペクトル**

それぞれ、MeCN, MeCN, MeOH 中で添加を行った。参考として Au8Cl₂ の図も載せた。

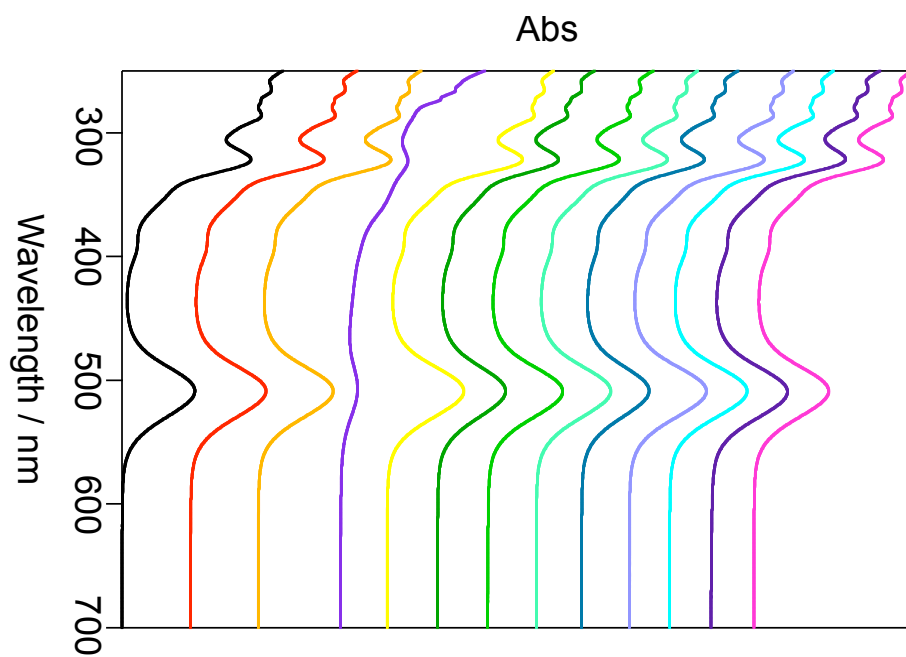


Figure 5-S3. UV-vis absorption spectra of **Au8Cl₂** after the addition of several metal ions in MeCN

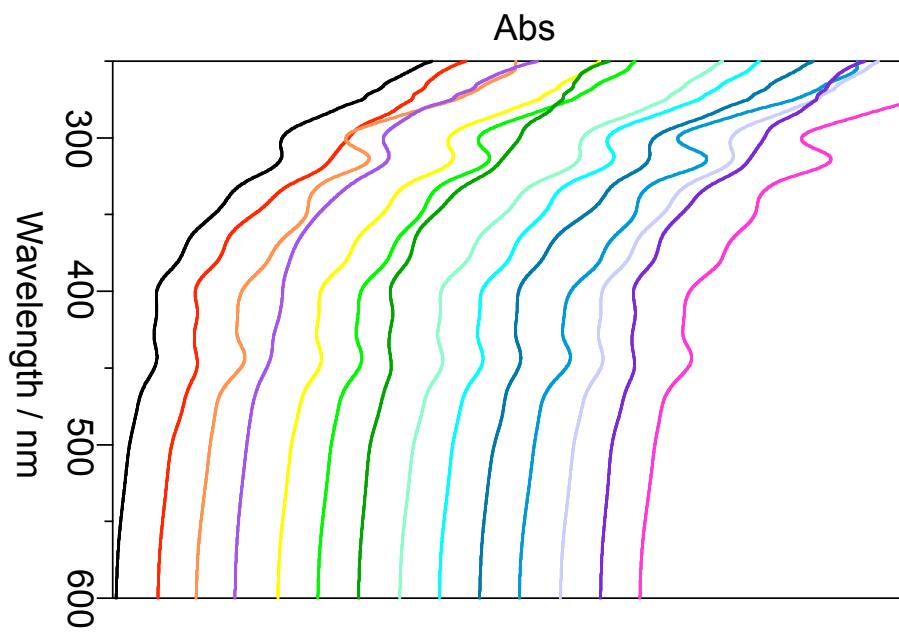


Figure 5-S4. UV-vis absorption spectra of **Au9** after the addition of several metal ions in MeCN

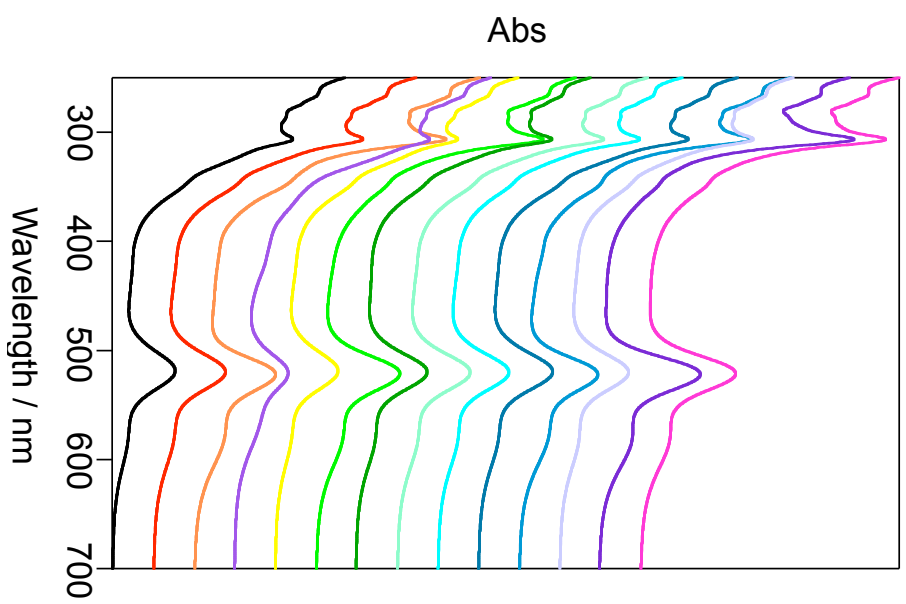


Figure 5-S5. UV-vis absorption spectra of **Au8** after the addition of several metal ions in MeOH

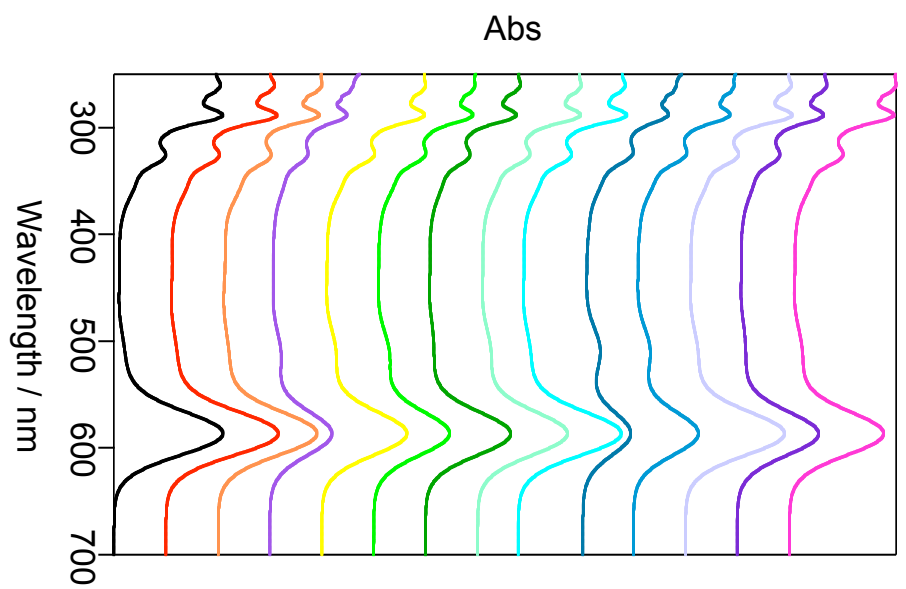
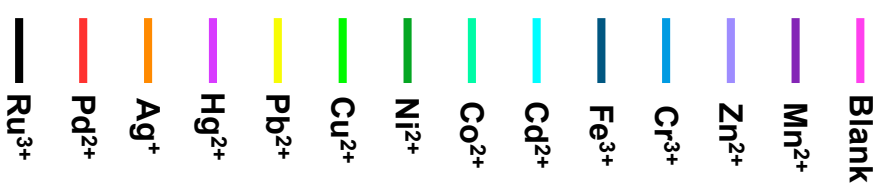


Figure 5-S6. UV-vis absorption spectra of **Au6** after the addition of several metal ions in MeOH



<FigureS5-3 ~ S5-6> **Au9** は、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ru^{3+} において吸収スペクトルが変化した。しかし、いずれも似通った変化であった。445 nm の吸収帯が減衰し、かわりに 415 nm と 470 nm の吸収帯が現れた。これは、球状の $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7]^{2+}$ の吸収スペクトルと類似していることから、クラスターとの錯形成が起こっているとは考えにくく、むしろ、金属塩に金原子を 1 つ奪われたために吸収が変化したものと思われる。一方 **Au8** は、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} で変化が現れた。590 nm のショルダーピークが減衰しているところから、 $[\text{Au}_8^{4+}]$ の形成が示唆され、用いた金属の塩酸塩から Cl が優先的に反応してしまった可能性も考えられる。極大吸収波長のブルーシフトはわずかに観察された。続いて **Au6** においては、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} でスペクトルが変化した。500 nm 付近の吸収帯が現れている点を考慮すると、核数の成長とともに M_8 核を形成している可能性が示唆された。また、他のクラスターが応答していない Cr^{3+} に対して最も大きく変化していることから、**Au6** の電子状態が特異的に働いた結果錯形成をしたことも考えられた。

• $\text{Au}_8\text{Cl}_2 + \text{Hg}^{2+}$ 溶液の質量分析結果

クラスター 25 μM / 4 mL MeCN 、 Hg^{2+} 1 mol eq.

ESI positive mode, TOF-2150 V

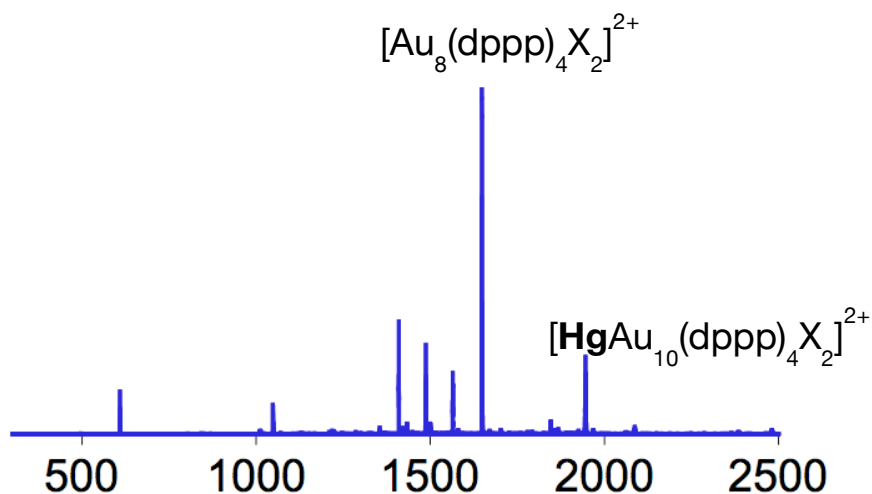


Figure 5-S1. ESI-spectrum after the addition of Hg^{2+} to cluster solution in MeCN

・予備実験：Au₈誘導体のHg²⁺濃度 vs. 発光強度比 (I_{F0}/I_F)

クラスター濃度：25 μM ([Au₈L₄(*m*-C≡CC₅H₄N)₂]²⁺のみ 12.5 μM)

アセチリド体では、概算の検出限界がクロリド体 비해劣った。

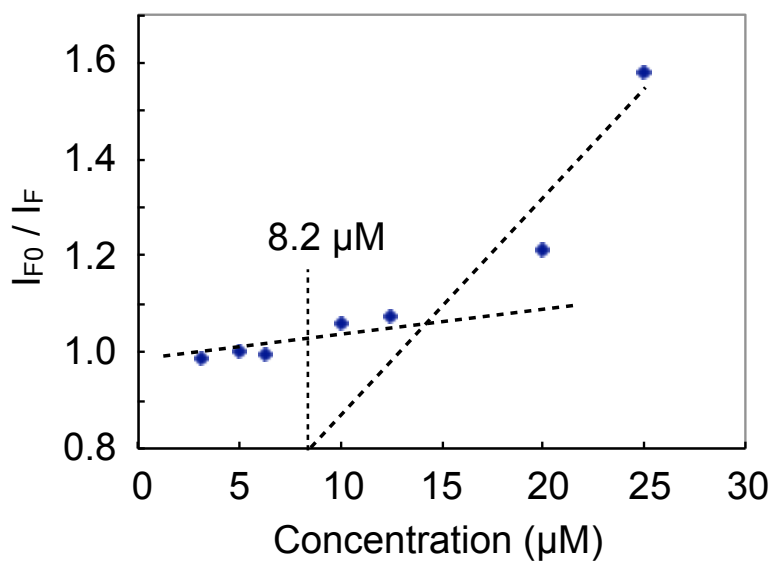


Figure 5-S8. Hg²⁺ concentration vs. I_{F0} / I_F of [Au₈L₄(*m*-C≡CC₅H₄N)₂]²⁺ in MeCN.

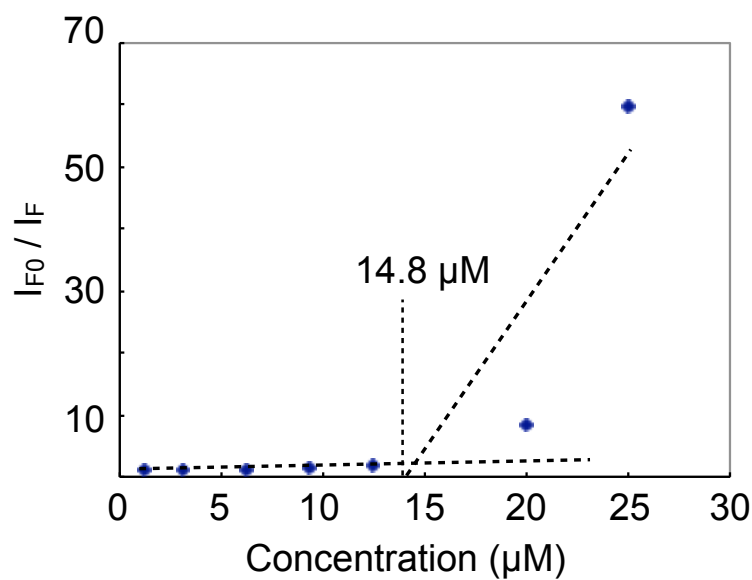


Figure 5-S9. Hg²⁺ concentration vs. I_{F0} / I_F of [Au₈L₄(*p*-C≡CC₆H₄CO₂H)₂]²⁺ in DCM:MeOH (1 : 1).

一方、チオレート体はピリジル基、カルボキシ基をもつ両者において高い感度を示した。
S との相互作用が比較的強く働いていることが考えられる。

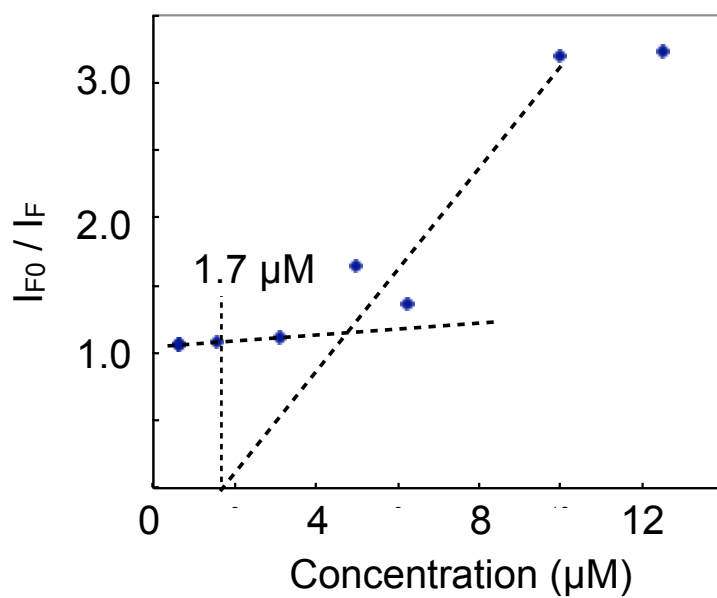


Figure 5-S10. Hg^{2+} concentration vs. I_{F0} / I_F of $[\text{Au}_8\text{L}_4(p\text{-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]^{2+}$ in MeCN.

5-8. 参考文献

1. E. M. Nolan and S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3443–3480
2. K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 2739-2779 (“Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing”)
3. C. Wang, and C. Yu, *Rev. Anal. Chem.*, **2013**, *32*, 1-14
4. A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, *CHEMPHYSCHEM*, **2000**, *1*, 18-52
5. C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature*. **1996**, *382*, 607-609
6. Y. Lin, W. Tseng, *Anal. Chem.*, **2010**, *82*, 9194
7. J. Xie, Y. Zheng, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 888
8. Y. Miyake, H. Togashi, M. Tashiro, H. Yamaguchi, S. Oda, M. Kudo, Y. Tanaka, Y. Kondo, R. Sawa, T. Fujimoto, T. Machinami, A. Ono, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2172
9. J. Lee, M. S. Han, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4093
10. N. Kanayama, T. Takarada, M. Maeda, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2077
11. C. Huang, Z. Yang, K. Lee, H. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6824
12. N. Dave, M. Y. Chan, P. J. Huang, B. D. Smith, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 12668
13. G. Chen, Y. Jin, L. Wang, C. Zhang, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 12500
14. C. Huang, C. Chiang, Z. Lin, K. Lee, H. Chang, *Anal. Chem.*, **2008**, *80*, 1497
15. C. Yu, W. Tseng, *Langmuir*, **2008**, *24*, 12717
16. C. Huang, H. Chang, *Chem. Commun.*, **2007**, 1215
17. D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature*, **2007**, *446*, 395
18. N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, *1*
19. Q. Zheng, C. Han, H. Li, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7337
20. Y. Kim, R. C. Johnson, J. T. Hupp, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 166

終章

本学位論文における結論

ジホスフィン配位子の立体的な規制は、非球状クラスター骨格をつくり出す上で有効であることが示された。非球状クラスター (**Au₆**, **Au₇**, **Au₈**, **Au₈Cl₂**, **Au₁₁**) の示す HOMO-LUMO に由来する電子遷移は、これら非球状クラスターの“色”を特徴づけていることが構造との対応から明らかとなり、さらにこの色はクラスター構造の微妙な変化を反映していると考えられ、球状クラスターに比べ可視吸収帯が変化しやすいことから、クロモジェニックセンサーとしてより適切なクラスター類であると言える。特に、高酸化数をもつ **Au₈** クラスターにおいて選択的に水銀イオンに対して応答活性を示し、電子的・構造的な特異性を発現することが示唆されたことは、クラスター類の選択的センシング能向上のための分子設計の基盤となる。さらなる感度向上や、別のターゲット分子に対して選択的応答活性を発現させるためには、誘導化によるターゲット捕捉部位やクラスター間の相互作用を強め、エネルギー移動などの電子的な性質を積極的に利用していく必要がある。

最後に、本学位論文に関わる諸研究において非球状クラスター類を見いだしたことは、従来の金クラスター科学とは異なる領域を開拓する高い学術的な意味をもち、今後の金クラスターを用いた応用展開の基礎として貢献した。

業績リスト

【1. 学術雑誌への掲載（参考論文）】

- (1) Yutaro Kamei,¹ Yukatsu Shichibu,^{1,2} Katsuaki Konishi,^{1,2} *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7442-7445 (DOI: 10.1002/anie.201102901)
- (2) Yukatsu Shichibu,^{1,2} Yutaro Kamei,¹ Katsuaki Konishi,^{1,2} *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7559-7561 (DOI: 10.1039/c2cc30251a)
- (3) Naoki Kobayashi,¹ Yutaro Kamei,¹ Yukatsu Shichibu,^{1,2} Katsuaki Konishi,^{1,2} *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 16078-16081 (DOI: 10.1021/ja4099092)
- <注：著者の所属、職> ①および②：1. 北海道大学大学院環境科学院学生
2. 同大学院地球環境科学研究所助教 3. 同大学院地球環境科学研究所教授

- (4) Toshiyuki Abe,¹ Yuutarou Kamei,² Keiji Nagai,³ *Solid State Sci.*, **2010**, 12, 1136-1139
(DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.04.008)

<注：著者の所属、職> 1:弘前大学理工学部物質理工学科准教授、2：弘前大学理工学部物質理工学科学生、3：東京工業大学資源化学研究所准教授

【2. 国際会議における発表】

<ポスター発表、査読なし>

- (1) **【2010 ISMSC】** ○ Yutarou Kamei, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, “Acid-induced nuclearity alteration in diphosphine-protected ultrasmall gold clusters” (P253), Nara, Japan, 2010, June
- (2) **【2010 Pacifichem】** ○ Yutarou Kamei, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, “Formation of novel ultrasmall gold clusters via reassembling of preformed cluster” (INOR 1048), Honolulu, Hawaii, 2010 December
- (3) **【11th ISABC】** ○ Yutaro Kamei, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, “Syntheses of Novel Au₈ Clusters and their Optical Responses to Metal Ions” (P56), Barcelona, Spain, 2011, December
- (4) **【2012 IACIS】** ○ Yutaro Kamei, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, “Unique optical and redox properties of ultrasmall gold clusters with defined core structures”, Sendai, Japan, 2012, May
- (5) **【GOLD 2012】** ○ Yutaro Kamei, Yukatsu Shichibu, Maxwell Reinhardt, Neil Robertson, Katsuaki Konishi, “Molecular Au₈ clusters with unique geometries and optical/redox properties”(T10), Tokyo, Japan, 2012, September
- (6) **【ChemCYS 2014】** ○ Yutaro Kamei, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, “Unique optical and redox properties of subnanometer-sized gold clusters with nonspherical core structures”(INC-01-F), Blankenberge, Belgium, 2014, February

【3. 国内学会・シンポジウム等における発表】

＜ポスター発表、査読なし＞

- (1) 【第59回錯体化学討論会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、メタロクラウンユニットを有するAuクラスターの合成と性質、1PA-093、長崎、2009年9月
- (2) 【2010年日本化学会北海道支部冬季研究発表会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、クラウン型金9クラスターの合成と機能、P23、北海道、2010年1月
- (3) 【第60回錯体化学討論会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、サブナノAuクラスター群が示す多様な骨格構造と動的特性、1PA-61、大阪、2010年9月
- (4) 【第9回ナノ学会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、特異な光学特性を示すサブナノAu₈クラスターの合成、1P-15、札幌、2011年6月
- (5) 【第61回錯体化学討論会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、酸化還元により幾何構造が変化する新規Au₈クラスター、1PA-70、岡山、2011年9月

＜口頭発表、査読なし＞

- (6) 【第90回日本化学会春季年会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、クラウン型配座をもつサブナノAuクラスターの合成と性質、1C1-33、大阪、2010年3月
- (7) 【2010年日本化学会北海道支部夏季研究発表会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、動的性質を利用したサブナノAuクラスターの機能開拓、C12、函館、2010年7月
- (8) 【2011年日本化学会北海道支部冬季研究発表会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、ユニークな特性を示す新規サブナノAuクラスターの合成、1B-16、北海道、2011年2月
- (9) 【第92回日本化学会春季年会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、Cluster-to-Cluster型の変換を利用したサブナノAuクラスターの合成と機能、神奈川、2011年3月（中止）
- (10) 【第92回日本化学会春季年会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、サブナノAuクラスターの酸化還元特性を利用した機能探索、3F-49、滋賀、2012年3月
- (11) 【第 62 回錯体化学討論会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、Maxwell Reinhardt、Neil Robertson、小西 克明、酸化還元によりコア構造転移を示す非球状サブナノ金属クラスター、3Ab-13、富山、2012年9月
- (12) 【2013年日本化学会北海道支部冬季研究発表会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、Maxwell Reinhardt、Neil Robertson、小西 克明、非球状サブナノAuクラスターのスペクトル特性と酸化還元挙動、1A-14、北海道、2013年1月
- (13) 【第94回日本化学会春季年会】 ○ 亀井 優太郎、七分 勇勝、小西 克明、末端修飾型サブナノAu₈クラスターの合成と吸収・発光特性

【4. 学内セミナー、小学会】

- (1) (口頭発表) The Third SEU-Hokkaido University Bilateral Symposium on Material Science, "Generation of novel Au₈ clusters with unique geometries through growth/etching processes", , Hokkaido University, 2011, November
- (2) (参加のみ) 2009年度北海道高分子若手研究会、洞爺サンパレス、2009, 8月
- (3) (ポスター発表) サステナビリティウィーク 2011 学生ポスターコンテスト、Application for Ultrasmall Sensing Material towards Heavy-metal ion with Gold Composite、Hokkaido University, 2011, October

- (4) (ポスター発表) サステナビリティウィーク 2012 学生ポスターコンテスト、Exploration of novel energy conversion system between light and chemical energy with using ultrasmall metal nanoparticles, Hokkaido University, 2012, November
- (5) (ポスター発表) サステナビリティウィーク 2013 学生ポスターコンテスト、Creation of a color-responsive environmental sensing device with subnanometer-sized gold nanoparticles, Hokkaido University, 2013, November
- (6) (ポスター発表) グローバル COE RA 年度末研究発表会、サブナノ Au クラスターの動的性質を利用した機能開拓、北海道大学環境科学院、2011 年 3 月
- (7) (ポスター発表) グローバル COE RA 年度末研究発表会、サブナノ金属クラスターのライブラリ構築と機能開拓、北海道大学環境科学院、2012 年 3 月

【5. リサーチアシスタント RA およびティーチングアシスタント TA 業務】

- (1) グローバル COE 人材育成プログラム、RA (2011 年 4 月～2013 年 3 月)
- (2) 環境科学院環境物質科学専攻、TA (2011 年 4 月～2014 年 3 月)
- (3) 理学部自然化学実験 (全学)、TA (2010 年 9 月～2012 年 8 月)
- (4) 理学部化学 II (全学)、TA (2012 年 9 月～2013 年 2 月)

【6. 受賞歴】

上記 3- (7)にて優秀講演賞受賞、4-(7)にて優秀研究賞

【7. その他】

グローバル COE 組織的若手研究者等海外派遣 調査派遣

Reader Neil Robertson's group, University of Edinburgh, Scotland (UK), 2012 年 1 月～2 月、2012 年 8 月～9 月 (計 2 ヶ月半)

謝辞

本学位論文の執筆にあたって多くの方から御議論、御助言をいただきました。

著者の指導教員で、かつ主査である 小西 克明 教授には、手厚い御指導、御助言をいただきました。小西先生には研究だけでなく、人間性の部分でも多くの事を勉強させていただきました。深く感謝申し上げます。

同研究室の七分 勇勝 助教には、先生がポスドクの頃からお世話になり、助教の職に就いてからも、多くのご指導、ご助言をいただきました。研究生活、態度、考え方についても勉強させられる部分が多くあり、著者自身の成長につながりました。深く感謝申し上げます。また、七分先生には、投稿論文に関わる単結晶 X 線構造解析の最終ファイルのチェックや、Turbomole による DFT 計算、非球状 Au_{11} クラスターの合成&同定について行っていただいた事に改めて感謝申し上げます。

本学位論文の副査である太田 信廣 特任教授、八木 一三 教授、梅澤 大樹 准教授には、予備審、公聴会において貴重な御意見、御質疑をいただき、自身の研究の本質に関わる部分を改めて考えるきっかけとなりました。感謝申し上げます。

環境物質科学専攻の先生方には、修士課程から多くのご助言ご質問をいただき、博士後期課程までのモチベーションを維持する上で心強くいられました。深く感謝いたします。

また、外部資金による研究活動において、様々な研究者の方やその関係者にお世話になりました。京都大学の原子炉研究所では、九州大学の大橋先生、京都大学の小林先生にお世話になりました。グローバル COE の RA や組織的若手研究者派遣においてお世話になった事務の方々、受け入れ先の研究室の先生である Reader. Neil Robertson、そのラボメンバー、山形大の帯刀先生に感謝いたします。また、研究室の学生には研究についての議論だけでなく、互いに切磋琢磨する関係でいる事ができ、研究に対するモチベーションを維持する上で非常にお世話になりました。研究室秘書の方、専攻事務の方には、事務作業や様々な手続きで大変お世話になるだけでなく、研究室生活の中に安らぎを与えて下さったことに深く感謝いたします。

最後に、環境科学院での大学院生活を送るうえで関わった方々に感謝の意を表明します。

参考論文