HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 分子性金クラスターの特異な光学物性と応答機能［論文内容及び審査の要旨］ |
| Author(s) | 杉内, 瑞穂 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(環境科学) |
| Dissertation Number | 甲第13116号 |
| Issue Date | 2018-03-22 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/70381 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Mizuho_Sugiuchi_abstract.pdf, 論文内容の要旨 |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名　杉 内　瑞 穂

## 学 位 論 文 題 名

分子性金クラスターの特異な光学物性と応答機能
（Unique optical properties and response functions of molecular-sized gold clusters）

現代社会において種々の環境問題の根源となる汚染物質に対して適切に対処し、持続的発展を維持するためには、対象となる特定の化学物質を定性的、定量的、選択的に検出・分析するための化学センサーの開発が極めて重要である。中でも人間の視覚（色）や汎用の分光・蛍光光度計で検出できるクロモジェニックなセンサーは、その簡便性からモニタリングやオンサイト分析などにおける有用性が期待されている。一方、数十個以下の金属原子の集合体である分子性のクラスター化合物は、表面プラズモン共鳴による発色を示すサイズの大きいナノ粒子とは異なった離散的電子構造に由来する特徴的な可視光吸収・発光特性を示すことが近年明らかにされ、化学センサーのクロモフォアの有力候補として台頭してきた。こうしたクラスター化合物固有の分子性に基づく光学物性を外的要素によって制御する手法を確立できれば、分子認識手法と組み合わせることで、化学センサーなどへと展開可能と期待されるが、光学物性を支配する因子等についてはまだ不明確な部分が多い。本学位論文では、ジホスフィンで表面保護された分子性金クラスター群に注目し、π電子系と金骨格の間に働く有機無機間での電子的相互作用、金骨格間での電子的相互作用、金クラスターの集合状態の効果など、金クラスター由来の光学物性に外場環境が与える影響を考察するとともに、外部刺激に対する応答機能の可能性を模索した。

第１章では、1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe)が表面に配位した８電子系の超原子クラスター（$[Au_{13}(dppe)_5X_2](PF_6)_3$）に注目し、二十面体の金骨格の頂点部位にCl, Br, C≡CRなど種々のアニオン性配位子を導入して、紫外可視吸収および発光スペクトルを評価した。その結果、吸収スペクトルの可視部に大きな相違が観察され、アセチリドのπ電子と$Au_{13}$骨格の間に電子的カップリングが生じることが判明した。これまで、アセチリド配位金クラスターの例がいくつか報告されているが、C≡Cのπ電子系と金クラスター骨格の間の電子的相互作用が明らかにしたのは本系がはじめての例である。さらに密度汎関数理論（DFT）計算を通じて、両者の間での電子的カップリングの存在を電子構造の側面から明示することにも成功した。

第２章では、1,3-bis(diphenylphosphino)propane（dppp）を配位子とする非球状型骨格構造を有する６核金クラスター$[Au_6(dppp)_4](NO_3)_2$を用いて、液相中での集合状態が光学物性にあたえる影響について調べた。液相中で適当な条件を用いて集合化させたところ、クラスター固有の可視吸収波長が大きくレッドシフトするとともに、近赤外域に見られる発光の増大が観察され、平面有機色素に

見られるJ会合体と類似した挙動を示すことがわかった。溶液中での小角X線散乱の結果から、クラスター分子が規則的な配列構造をとることが示唆された。したがってクラスターが特定の配向で整列した場合に、非平面性金骨格の遷移双極子モーメントが配位子シェルをまたいでカップリングするものと考えられる。一方、金属コアが球状の異性構造をとる$[Au_6(PPh_3)_6](NO_3)_2$についてはこのような挙動は観察されず、規則集合構造の形成、光学物性の応答特性の発現においてクラスターの分子構造が重要なファクターとなることが示された。

第３章では、集合化に誘起される光学物性の変化について、第２章で検討した$[Au_6(dppp)_4]^{2+}$と類似した非球状構造をもつ８核クラスター（$[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$ (X = Cl、C≡CPh)）を用いた検討を行った。その結果、上述した６核クラスターにおいて観察されたJ会合体的挙動は示さないものの、集合体の形成にともない100 nm 程度長波長シフトした領域に新しい発光帯の出現が観察された。発光寿命を評価したところ、単量体が示す発光は蛍光であるのに対し、集合体が示す発光は長寿命のリン光性であることが判明した。この結果は、集合体形成にともない同一分子由来の発光種が蛍光性からリン光性へとスイッチすることを意味しており、分子性クラスターがもつ独特な側面を見いだすことができた。さらに、発光励起スペクトルも組み合せた検討から、新たに出現したリン光性発光はクラスター分子が規則的に配向した組織体に由来すること、またその発光量子収率は極めて高いことが示唆された。実際、クラスター分子が究極に組織化した結晶相においてはリン光性発光のみが特異的に観察され、その時の量子収率はクラスターが単量体として存在する均一溶液中で観察される蛍光発光に比し、100倍程度大きいものであった。

第４章では、上記の８核クラスターについて固体発光特性をさらに詳細に調べ、結晶構造に大きく依存する場合があること見いだした。すなわち、$Au_8(dppp)_4(C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\textit{p}\text{-}COO)_2$について、条件によって多様な結晶構造をとることを見いだすとともに、結晶中での分子配列に応じて発光性が著しく異なることを明らかとした。さらに非発光性の結晶にアセトニトリル蒸気を暴露すると結晶構造の転移を伴いながら発光性へと変化することを見いだし、有機配位子部位間での弱い分子間力に支えられた柔らかい結晶としての性質を活用することで、外部基質の発光センサーへと応用可能であることを示すことに成功した。

以上のように本学位論文では、種々のジホスフィン配位型分子性金クラスターを用いて、金骨格−π電子系間、金骨格−金骨格間での電子的相互作用（カップリング）の存在を明らかとすることで、クラスター固有の光学物性を外的要素によってチューニングする手段を見いだすとともに、外部刺激に対する特異な応答機能へと展開するための有用な方法論を取得することに成功した。また、結晶中での分子配列によって発光性を著しく変化させることができることも見いだし、クラスター固有の構造、特性と集合状態、動的性質をあわせて制御することで、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。