



# 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 [全文の要約]                                                                                                                                        |
| Author(s)           | 杉内, 瑞穂                                                                                                                                                                |
| Description         | この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。<br><a href="https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/">https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/</a> |
| 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             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/70382">https://hdl.handle.net/2115/70382</a>                                                                                     |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                                       |
| File Information    | Mizuho_Sugiuchi_summary.pdf                                                                                                                                           |



# 学 位 論 文 内 容 の 要 約

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効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、 $\pi$ 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 ( $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{X}_2](\text{PF}_6)_3$ ) に注目し、二十面体の金骨格の頂点部位にCl, Br,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ 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。はじめに既報<sup>1)</sup>を参考し、前駆体の金(□)二核錯体である $\text{Au}_2(\text{dppe})\text{Cl}_2$ を合成し、EtOH中に分散した後、テトラメチルアンモニウムクロリド (TMACl) 存在下で $\text{NaBH}_4$ を用いて還元した。反応開始後、2時間で溶液色は茶褐色を呈し、さらにHClを加えることで溶液色が赤へと変化した。その後、大量のヘキサンで再沈殿を行い、得られた赤色粉末を大量の水で洗浄した。得られた粉末はエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) によって $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ と帰属した。類似の方法で $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Br}_2]^{3+}$ についても合成に成功し、単結晶X線構造解析の結果から両者ともにAu<sub>13</sub>の二十面体をベースにした骨格構造をもつことが明らかとなった。その後、 $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ を前駆体としてMeOH中でフェニルアセチレンとNaOMe存在下で反応をおこない、アセチリド配位子が導入された $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{3+}$ の合成に成功した (Fig. 1)。その後、 $\text{CD}_3\text{CN}$ 中に溶解し、<sup>31</sup>P-NMR測定をおこなったところ、全て

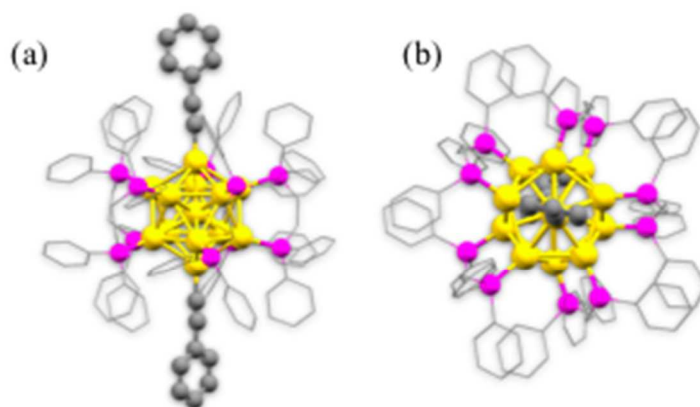
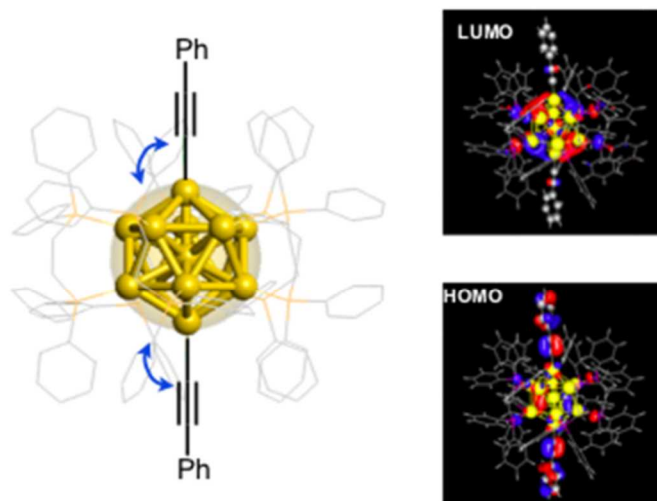


Figure 1. (a) Side and (b) top views of the crystal structure of the cationic moiety of  $\text{Au}_{13}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{PF}_6)_3$ . Phenylethynyl units are highlighted in light gray and the hydrogen atoms are omitted for clarity.

においてシングルピークが観察された。この結果は、溶液中でのAu13クラスター分子の構造がある程度保持している結果を示している。続いて、アセトニトリル中における $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ ,  $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Br}_2]^{3+}$ の紫外可視吸収および発光スペクトルを測定した。その結果、吸収帯の形状および発光スペクトルに顕著な変化は観察されず、ハロゲンの違いでAu13クラスターの光学特性に影響を与えないことが明らかとなった。一方で、フェニルアセチレン( $\text{C}\equiv\text{CPh}$ )を導入した $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{3+}$ では紫外可視吸収スペクトルの可視部(400~600 nm)においてスペクトル形状に大きな変化が観察された。そのため、アセチリドの $\pi$ 電子とAu<sub>13</sub>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。さらに、発光スペクトルにおいてもアセチリド配位子を導入後に発光増大が観察された。次に、 $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ および $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{3+}$ について密度汎関数理論(DFT)計算をおこなうと、Fig. 2に示すように $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ と比べて $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{3+}$ の電子状態がアセチリド配位子まで広がることがわかった。したがって、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。近年、 $\pi$ 共役系配位子などを保護



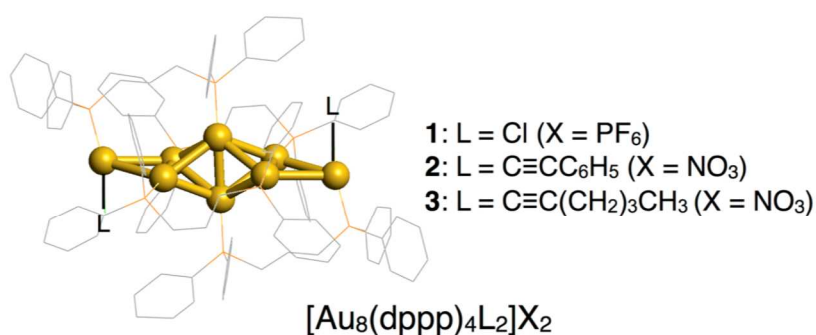
**Figure 2.** HOMO and LUMO of  $[\text{Au}_{13}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{3+}$ .

剤に用いて新規クラスターの合成に成功した例は存在する<sup>2,4)</sup>が、これまでクラスターと $\pi$ 共役系配位子間での電子的影響を調べた例はなかった。これは微細なクラスターが故に配位子を変えると別のクラスターへと構造および核数が変化するものが多く、金クラスター骨格を維持したまま別の配位子を導入することが一般的に難しいためである。 $\text{Au}_{13}$ クラスターでは骨格構造を維持した状態で位置選択的に配位子が導入可能であるため、クラスターと $\pi$ 電子系との電子的な相互作用の影響を初めて明らかにすることに成功した。

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 $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4](\text{NO}_3)_2$ を用いて、液相中での集合状態が光学物性に与える影響について調べた。既報<sup>5)</sup>の合成より、前駆体の $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中に溶解し、dppp配位子を20 eq.加えて反応をおこなった。反応直後に溶液色が茶褐色から青色へと変化し、30分程度撹拌したのちトルエンを用いて再沈殿をおこなった。得られた青色粉末はESI-MSにより $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$ と帰属でき、 $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$ の蒸気拡散法によって単結晶を作製した。 $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4](\text{NO}_3)_2$ は $\text{MeOH}$ 中で590

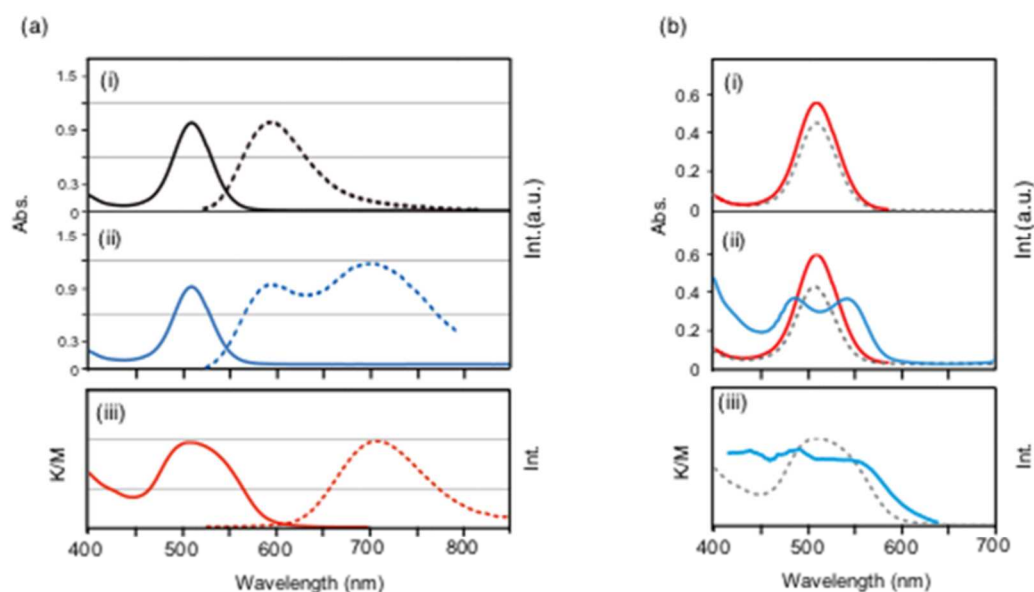
nm付近に孤立した可視吸収波長を示す。これらの吸収帯はクラスター骨格内でのHOMO-LUMO遷移に由来していることが既に明らかとなっている。続いて、液相中で適当な条件を用いて集合化させたところ、クラスター固有の可視吸収波長が大きくレッドシフトするとともに、近赤外域に見られる発光の増大が観察された。この結果は、平面有機色素が分子会合体形成に伴い発現する現象と類似した挙動を示し、溶液中での小角X線散乱の結果から、クラスター分子が規則的な配列構造をとることが示唆された。したがってクラスターが特定の配向で整列した場合に、非平面性金骨格の遷移双極子モーメントが配位子シェルをまたいでカップリングするものと考えられる。一方、金属コアが球状の異性構造をとる $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ についてはこのような挙動および規則的配向は観察されず、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 $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$ と類似した非球状構造をもつ8核クラスター ( $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4\text{L}_2]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{Cl}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ )) を用いた検討を行った (Fig. 3)。その結果、上述した6核クラスターにおいて観察された吸収帯のレッドシフトは示さない



**Figure 3.** Structures of cationic moieties of core+exo type  $\text{Au}_8$  clusters.

ものの、**MeOH**中において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 (**Fig. 4a**-□, □)。発光寿命を評価したところ、単量体が発光は蛍光であるのに対し、集合体が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、**Fig. 4b**に示すように発光励起スペクトルも組み合わせた検討から、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。さらに、**MeOH**中では集合しているのにも関わらず吸収帯に変化が観察されていないが、この結果は組織的に分子集合しているのはごく僅かであり、大部分が**Au8**クラスター（モノマー）であるため吸収帯に影響を及ぼしていないことが考えられる。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 (**Fig. 4a**-□)、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**倍程度大きく吸収帯にも影響を及ぼしている結果が得られた。さらに、これらの現象はハロゲンやアセチリドといった配位子によらず発現し、**Au8**クラス



**Figure 4.** a) Absorption and PL (dotted lines,  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm) spectra of  $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4\text{Cl}_2]^{2+}$  in (i)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25  $\mu\text{M}$ ), (ii) MeOH (25  $\mu\text{M}$ ), and (iii) the solid state at 20  $^\circ\text{C}$ . b) PL excitation spectra of **1** in (i)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 2.5  $\mu\text{M}$ ), (ii) MeOH (12.5  $\mu\text{M}$ ), and (iii) the solid state upon monitoring at 596 nm (red lines) and 708 nm (blue lines). The absorption/reflectance spectra are provided (dotted lines) for comparison.

ターにみられる特異な性質であることが考えられる。量子収率に関しては最大で**18%**程度の固体発光を示し、凝集誘起型の発光であることも明らかにした。クラスター分子を用いて集合させることで光学物性を変化する試み（発光増大）がチオールなどの**Au**クラスターでいくつか展開されているが、これらは金クラスター単分子の金コア表面上での配位子や単分子の振動抑制に基づく報告である<sup>6,8)</sup>。最近、**Ag**クラスターでこのような蛍光からリン光性へと発光種が変化する事例も報告<sup>9)</sup>されたが、これに関しても単分子の金属コア表面上での集合を目的としたものであり、本系のように、クラスター分子が集合することによって引き起こされているものとは根本的に異なる現象である。そのため第3章の**Au8**クラスターが集合体形成によって発光成分が変化する現象は極めてユニークな結果であると言える。しかしながら、現段階では蛍光からリン光性へと電子状態が変化する機構などの解明には至っていない。今後は理論計算などを駆使して詳細な機構を明らかにしていくことで、



溶液中で自在に吸収や発光成分が変化できるようなスマート分子への展開が期待できる。

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を見いだした。すなわち、 $\text{Au}_8(\text{dppp})_4(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-COO})_2$ について、異なる結晶化の作製に取り組んだところ、条件の違い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特定の有機溶媒の蒸気を暴露すると時間の経過につれて、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た。これらの結果より、前章で得られた発光波長のスイッチングだけでなく、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- $\pi$ 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。一方で、2章～3章のように非球状型骨格構造を有した類縁の6核、8核クラスターにおいて、集合体形成後の両者の光学物性に違いが観察されている。そのため、社会で利用可能な材料への応用に展開するためには溶液・固体中での金クラスター固有の構造、集合状態、動的性質をあわせて自在に制御することが今後の課題として挙げられる。

## References

- 1) Y. Shichibu, K. Suzuki, K. Konishi, *Nanoscall*, **2012**, 4, 4125.
- 2) P. Maity, T. Wakabayashi, N. Ichikuni, H. Tsunoyama, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6085.
- 3) X.-K. Wan, Q. Tang, S.-E. Yuan, D.-e. Jiang, Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 652.
- 4) X.-K. Wan, Z.-J. Guan, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 9683.
- 5) J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurslens, M. Roseboom, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.*, **1982**, 12, 4321.
- 6) Z. Luo, X. Yuan, Y. Yu, Q. Zhang, D. T. Leong, J. Y. Lee, J. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 16662.
- 7) Y. Yu, Z. Luo, D. M. Chevrier, D. T. Leong, P. Zhang, D. -e. Jiang, J. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 1246.
- 8) N. Goswami, F. Lin, Y. Liu, D. T. Leong, J. Xie, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 4009.
- 9) T. Yang, S. Dai, S. Yang, L. Chen, P. Liu, K. Dong, K. Zhang, P. Wu, J. Xu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8, 3980.