



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	有機配位子が関与する相互作用を通じた金クラスターの特性制御 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	岩崎, 光紘
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第13548号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74566
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Mitsuhiro_IWASAKI_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 岩 崎 光 紘

学 位 論 文 題 名

有機配位子が関与する相互作用を通じた金クラスターの特性制御
(Control of gold cluster properties through ligand-mediated interaction)

科学技術の発展により引き起こされた環境問題の根源となっている汚染物質を定性、定量的に検出・除去することは持続可能な社会を実現する上で大変重要である。このような観点から、特定の化学物質を検出できる化学センサーが注目されている。一方で近年、有機配位子で保護された金クラスター化合物の単結晶X線構造同定が飛躍的に進歩し、金属数や幾何構造への光学特性の顕著な依存性などの金骨格固有のユニークな分子的性質が明らかにされつつある。こうした従前の研究では被覆する有機配位子は基本的にクラスターの構造保持のみを担っており、金骨格の特性にはほとんど影響を及ぼさないと考えられてきた。しかしながら、サイズが小さいクラスターでは金原子のほとんどが骨格表面に配置し、配位子部位の近傍に位置しているため、有機部位の摂動効果が顕著となり、結果として特異な物性の発現が期待される。こうした特性を戦略的に駆使することで金クラスターの化学センサーなどへの機能展開が期待されるが、そうした観点からの検討はほとんどなかった。

本学位論文では、ホスフィンで保護された金属数10個程度のサブナノサイズの金クラスターの有機配位子上に導入された相互作用部位に着目し、チオラートやアセチリドの補助配位子と金骨格の間の相互作用、配位子環境内での π -相互作用、主配位子であるジホスフィン架橋部の π 系と金骨格の間の相互作用等が金クラスター由来の光学特性に与える影響について分子レベルで考察を行うとともに、外部刺激に対する応答性についても検討した。

第一章では、四つの1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp) で保護されたAu₈クラスター ([Au₈(dppp)₄R₂]²⁺) が様々な補助配位子 (ハライドやアセチリド、チオラート) を修飾できることに着目して、チオラート配位子によるAu₈骨格への電子的な効果について検討した。単結晶X線構造解析により、チオラート配位子のS原子がAu₈骨格と弱く相互作用していることが示唆された。チオラート修飾Au₈クラスターは、クロリド型やアセチリド型クラスターと比較して金骨格に由来する吸収帯がシフトしていた。したがって、チオラート配位子はAu₈骨格との弱い引力的相互作用を通じてクラスターの電子状態に影響を及ぼすことが明らかになった。

第二章では、外部刺激への応答部位としてピリジンチオラート配位子を修飾したAu₈クラスターを用いて、ピリジル基のプロトン化に対する光学応答挙動について調べた。光吸収応答では、ピリジンチオラート配位子の共鳴構造に依存した吸収帯のシフトを示した。一方で、発光応答は吸収応答とは異なるメカニズムが関与していることがわかった。単結晶X線構造解析と¹H NMR解析から、ピリジル基のプロトン化により配位子部位においてπ-スタックが形成されることが明らかにされ、このような配位子中の芳香環の配向・運動性の変化が発光応答に関与していることが示唆された。これらの結果は、配位子部位の構造変化を通じてクラスターの発光特性を制御できることを示すものである。

第三章ではπ系の拡張による金骨格への電子的な効果を明らかにするため、新規に1,3-ブタジニル修飾Au₈クラスターを合成した。構造解析により、ジイン配位子は*exo*位金原子に結合するだけでなく、近接したAu₆コアと弱く相互作用することが判明した。一方、モノイン修飾Au₈クラスターではこのような相互作用は観測されなかった。IRスペクトル解析から、ジイン修飾Au₈クラスターで観測されたAu-π相互作用は金クラスター骨格からπ系への電子の逆供与性を有していることが示唆された。また、それらの光学特性を調べたところ、ジインとの引力的な相互作用がAu₈骨格への電子的な擾動効果をもたらし、吸収帯の顕著なシフトを引き起こすことがわかった。これらの結果から、ジイン配位金クラスターにおいて特異的にAu₈骨格とπ系の間に引力的相互作用が生じ、クラスターの特性に影響を与えることがわかった。

第四章では主配位子となるジホスフィンの架橋部分に注目して、新規にピリジル架橋ジホスフィン配位子で保護された金クラスター (Au₆、Au₇) を合成した。クラスターの構造解析と安定性評価から、ジホスフィンのP-P間距離と金骨格-配位子間相互作用が金クラスターの安定性と相関していることが示唆された。また、それらのクラスターの光学特性を調べたところ、ジホスフィン架橋部のピリジンと金骨格の間に電子的なカップリングが誘起されることがわかった。さらに、Au₇クラスターでは、温度に依存した二色発光を示すことが明らかにされた。これらの結果は主配位子のジホスフィンの設計を通じて金クラスターの安定性や光学特性を制御できることを示すものである。

以上のように本学位論文では、金骨格周りの有機配位子の緻密な設計を通じて直接的あるいは間接的に金クラスターの基本物性を制御できることを明らかにした。従来、金クラスターの性質は金骨格の金属数・幾何構造に依存すると考えられてきたが、本研究を通じてπ系を始めとする有機部位との連携をツールとして容易にチューニングできることがわかった。本研究で見い出された金骨格-配位子間相互作用や配位子間相互作用に関する知見は学術的に重要であるだけでなく、外部刺激に応答する化学センサーに向けた金クラスターの設計基盤となりうる。