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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名 岩 崎　光 紘

審査委員　主査　教 授　小 西 克 明
副査　教 授　松 田 冬 彦
副査　准教授　七 分 勇 勝
副査　准教授　高 野 勇 太

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必須であり、このために簡便な手段によって特定の化学物質を検出できる化学センサーの開発は重要な課題となっている。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が従来の金属化合物とことなるユニークな光学特性を示すことが見いだされ、金属数や幾何構造への顕著な依存性など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、サイズが小さいクラスターにおいては、ほとんどの構成金原子が無機骨格表面に配置されるため、有機配位子部位のもたらす影響が顕著となり、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相互作用部位を導入し、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ている。

第一章では、四分子の1,3- bis(diphenylphosphino)propane（dppp）で保護された異方性Au_8クラスター（$[Au_8(dppp)_4R_2]^{2+}$）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クラスター骨格への電子的な効果について検討している。その結果、単結晶X線構造解析によりチオラート配位子の硫黄原子とクラスター骨格の間での引力的な相互作用の存在を明らかにするとともに、吸収および発光スペクトルを評価することでチオラート配位子との引力的、電子的相互作用がクラスタ

一の電子状態に著しい影響を及ぼすことを明らかにしている。

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Au_8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、光吸収応答がピリジンチオラート配位子の共鳴構造に依存していることを見出している。また、単結晶X線構造解析と^{1}H NMR解析により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を示し、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を明らかにした。

第三章では拡張されたπ系の金骨格への電子的な効果を調べるために、1,3–ブタジイニル修飾Au_8クラスターを合成しその構造と光学特性に関する検討を行っている。その結果、構造解析および赤外スペクトル解析に基づいてクラスター骨格とジイン部位の間に引力的なAu–π相互作用があることを明らかにするとともに、それがAu_8骨格への電子的な摂動効果をもたらし、吸収帯の顕著なシフトを引き起こすことが見出している。このAu–π相互作用はモノイン型クラスターには見いだされないジイン修飾型特有の現象であり、クラスター骨格からジイン部位への特異な逆供与型のπ相互作用によるものと推定されている。

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6核、7核金クラスターを合成している。クラスターの構造解析と安定性評価から、金骨格と架橋部ピリジンの間の相互作用が金クラスターの安定性に関与していることを示唆された。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見出された。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ている。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を示すことに成功した。本研究で見出されたクラスター骨格と配位子の間の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ものである。

審査委員一同は，これらの成果を高く評価し，また研究者として誠実かつ熱心であり，大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ，申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判定した。