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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13548
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/96713
Type	doctoral thesis
File Information	Mitsuhiro_IWASAKI.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士論文

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

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

岩崎 光紘

北海道大学

2019

目次

序論

1. 本論文の概要
2. 金属ナノ化合物
3. 金ナノ粒子
4. 金クラスター
5. [core+*exo*]–型金クラスター
6. 本論文の目的

第 1 章 Au_8 クラスターへのチオラート配位子の電子的な摂動効果

1–1. 本章の概要

1–2. 緒言

1–3. 結果と考察

1–3–1. チオラート修飾 Au_8 クラスターの合成

1–3–2. Au_8 骨格とチオラート配位子の相互作用

1–3–3. チオラート配位子による Au_8 クラスターへの電子的な効果

1–4. 結論

1–5. 実験項

1–6. 参考文献

第 2 章 配位子間 π–相互作用を通じた Au_8 クラスターの光学特性制御

2–1. 本章の概要

2–2. 緒言

2–3. 結果と考察

2–3–1. ピリジル基のプロトン化による光吸収応答と共鳴構造

2–3–2. ピリジル基のプロトン化による発光応答と配位子部位での構造変化

2–4. 結論

2–5. 実験項

2–6. 参考文献

第 3 章 ジインと Au_8 クラスターの特異な Au–π 相互作用

3–1. 本章の概要

3–2. 緒言

3–3. 結果と考察

3–3–1. ジイン修飾 Au_8 クラスターの合成と構造

3–3–2. Au_8 骨格とジインの逆供与性の相互作用

3–3–3. ジイン修飾 Au_8 クラスターの光学特性

3–4. 結論

3–5. 実験項

3–6. 参考文献

第 4 章 芳香環架橋ジホスフィン配位子保護金クラスターの安定性と光学特性

4–1. 本章の概要

4–2. 緒言

4–3. 結果と考察

4–3–1. ピリジン架橋ジホスフィン配位子保護金クラスターの合成と安定性

4–3–2. [core+*exo*]–型 Au_6 および Au_7 クラスターの構造

4–3–3. ピリジン架橋ジホスフィン配位子保護金クラスターの光学特性

4–4. 結論

4–5. 実験項

4–6. 参考文献

終章 本学位論文の総括

業績リスト

参考論文

序章

緒言

1. 本論文の概要

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は大変注目されている。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、光学特性の金属数や幾何構造へ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。被覆する有機配位子の役割については基本的にクラスターの構造保持であり、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位置し、配位子部位と近接している。そのため、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。このような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、ホスフィン配位子で保護された分子性金クラスターの有機配位子環境に着目し、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や配位子環境内でのπ系の相互作用、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が金クラスター由来の光学特性に与える影響について検討し、それらの外部刺激応答性について模索した。

第一章では、四つの 1,3–bis(diphenylphosphino)propane（dppp）で保護された Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4R_2]^{2+}$）が様々な補助配位子を修飾できることに着目して、チオラート配位子による Au_8 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 Au_8 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 Au_8 クラスターは、クロライ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明確にシフトしていた。これらの結果からチオラート配位子と Au_8 骨格の間の電子的な相互作用が示唆された。

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 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 ^{1}H NMR 解析により発光応答はピリジル基のプロトン化より誘起される配位子部位での構造変化が関与していることが示唆された。したがって、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が明らかになった。

第三章では π 系の拡張効果を明らかにするため、新規に 1,3–ブタジイン修飾 Au_8 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 Au_6 コアと相互作用していた。モノイン修飾 Au_8 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 Au_8 クラスターで観測されたこの Au–π 相互作用は逆供与性を有していることが示唆された。光学特性を調べたところ、ジインと Au_8 骨格の間の電子的なカップングが示唆された。これらの結果から、ジインは金クラスターとの間に特異な相互作用を生じることが明らかにされた。

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（Au_6、Au_7）を合成した。クラスターの構造解析と安定性評価から、金骨格–配位子間相互作用が金クラスターの安定性を寄与していることが明らかになった。また、ジホスフィン架橋部の π 系と金骨格の間に電子的なカップリングがあることがわかった。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明らかにした。

以上のように本学位論文では、金骨格周りの有機配位子が直接的（金骨格–配位子間相互作用）あるいは間接的（配位子間相互作用）に金クラスターの基本分光物性に影響を与えることが判明した。従来、金クラスターの性質は金骨格に一義的に依存すると考えられてきたが、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明らかにした。

2. 金属ナノ化合物

一般的に金属ナノ化合物はサイズあるいは構成される金属数によって分類される (Figure 1)。2~100 nm 程度の粒径を持つナノ粒子は自由電子の集団振動に由来した表面プラズモン共鳴を示し、その性質は粒子のサイズなどに依存することが明らかにされている [1]。そのような光化学的な特性を利用することでエレクトロニクスや生物分野などの様々な領域で応用展開が図られている [2-6]。一方で、サイズが 2 nm 以下のクラスターと呼ばれる領域では離散的なエネルギー準位を取るため、プラズモン共鳴を示さずに、分子的な性質を示す。そのため、金属中心の電子遷移に基づく吸収や発光などのユニークな物性を発現するようになる。したがって、クラスター分野ではそのような分子特有の性質に着目して様々な分野への展開がなされてきた [7, 8]。

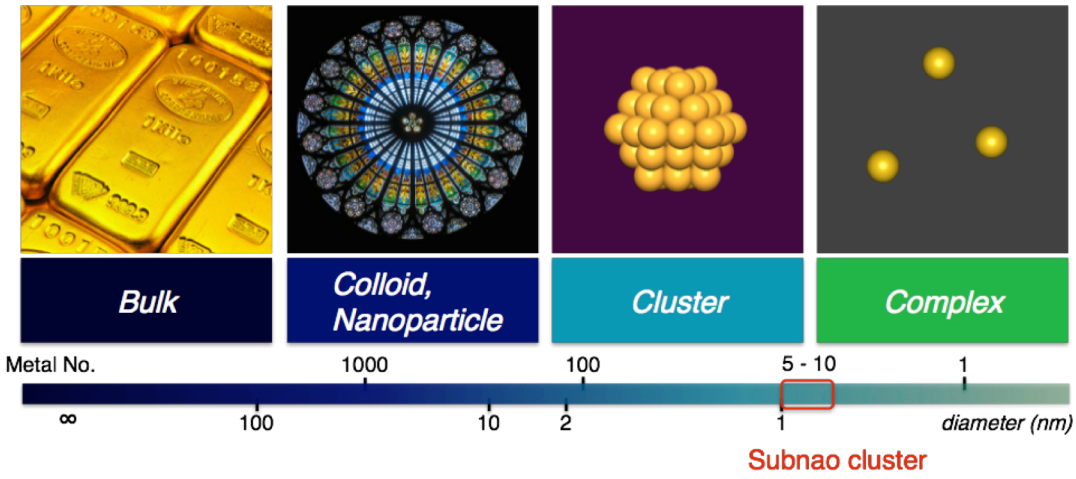


Figure 1. Size hierarchy of gold compounds.

3.　金ナノ粒子

粒径が数 nm から 100 nm 程度のナノ粒子は表面プラズモン共鳴を示す。金属は光が照射されると、その影響で金属表面の自由電子が集団的な振動運動を引き起こす。その際に電場が発生して、この電場と入射した光が共鳴することで特定の波長の光が強く吸収・散乱される現象を表面プラズモン共鳴という。この表面プラズモン共鳴は金属ナノ粒子の構成金属原子やサイズ、形状に依存することことが明らかにされている。さらに、金や銀のナノ粒子では可視光あるいは近赤外領域の光で表面プラズモン共鳴を起こすことから、分光分析と組み合わせてバイオセンサーとして研究が行われている [3–6]。さらには、金ナノ粒子は触媒としての研究も展開されている。バルクの金は極めて安定であるため反応不活性であると考えられてきたが、1987 年に春田らがナノサイズまで微細化すると触媒活性を示すことを明らかにした [9]。それ以降、金化合物の様々な触媒反応への展開が進められている [10-14]。

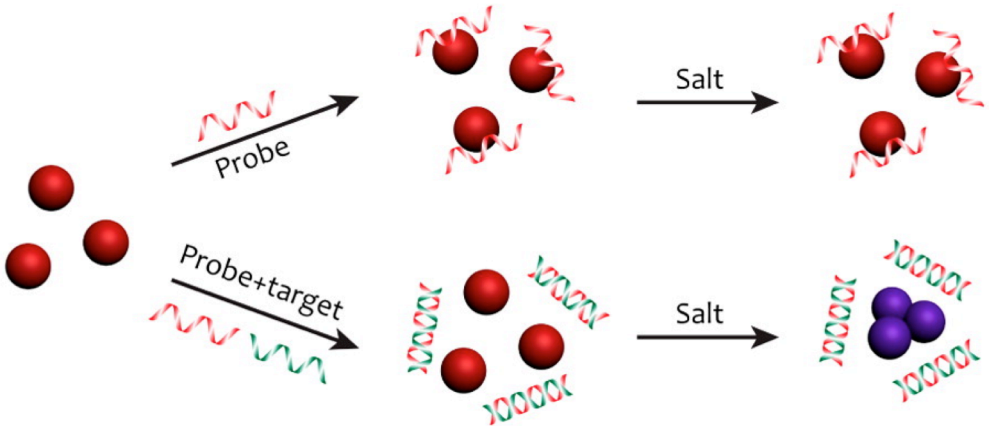


Figure 2. Schematic designs of colorimetric assays for ssDNAs based on electrostatic interactions with unmodified AuNPs (ref. 6).

4.　金クラスター

金クラスターの研究は近年、単結晶 X 線構造解析の進歩により飛躍的にすすんできている。金クラスターの特徴としては、金原子間の結合により多様な骨格構造をとること、離散的な電子構造に由来する性質、形式的に Au(I)と Au(0)から構成されることで発現する物性などがあげられる。これまでの調査により、構造明確な金クラスターでは金骨格の金属数や幾何構造に対する光学・電子的な性質の顕著な依存性が明らかになりつつある。一方で、金クラスターを安定に取り出すためには保護剤として有機配位子が必要となる。配位子は古くから中性のホスフィンが用いられてきたが、最近ではアニオン性配位子のチオラート、さらにはアセチリドが用いられるようになってきた。以下にこれら三種類の配位子保護金クラスターの概要について述べる。

・ ホスフィン保護金クラスター

ホスフィン保護金クラスターは金骨格(core)と表面を覆っている有機配位子(shell)で構成された core–shell 型構造を有している（Figure 3)。ホスフィン保護金クラスターは最初に Malatesta らによって報告されたが、 その構造は明らかにされていなかった [15]。その後 Nijimegen ら [16-19] と Mingos ら [20–23] により 5–13 の金原子数の様々なホ

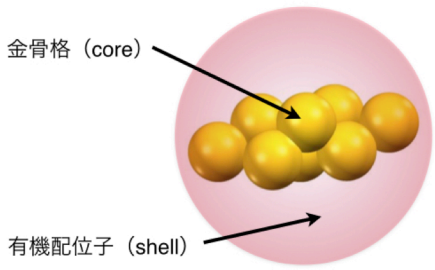


Figure 3. Schematic illustration of core–shell structure of phosphine–protected gold cluster.

スフィン保護金クラスターの単結晶 X 線構造解析が達成された。これらのクラスターのほとんどがモノホスフィン配位子で保護されており、簡便な合成による一般的な金骨格構造の傾向が明らかにされた。基本的にこれらのクラスターの金骨格は四面体のみから構成されていた。このような構造的な観点からの研究と並行して理論的な研究も進められた。その後は、異種金属混合やより多い構成金原子数、さらにはチオラート修飾クラスターへの研究の範囲が広がった [24, 25]。

一方で、多座ホスフィンにより保護された金クラスターも多く報告されている。最初は、1982 年に van der Velden がジホスフィン（1,3–bis(diphenylphosphino)propane）を用いて Au_6 クラスターを合成・構造決定したが、その物性については注目されていなかった [18]。当研究室では dppp 配位子を用いること Au_8 クラスターを合成し、その構造解析に成功した [26]。これらの dppp 配位子保護金クラスターは、従来のモノホスフィン保護クラスターとは異なる骨格構造を有していた。モノホスフィンの場合、四面体のみからなる骨格が形成されるのに対して、ジホスフィンでは四面体から構成されるコアに加えて *exo* 位に金原子が加わった[core+*exo*]–型構造（Figure 4）を取り、その特異な構造に由来するユニークな光学特性が明らかにされた [27, 28]。その他にも、Wang らは四座配位子（tris(2–(diphenylphosphino)ethyl)phosphine = PP_3）で保護された Au_{20} クラスター（$[Au_{20}(PP_3)_4]Cl_4$）を報告している [29]。 また、 キラルなジホスフィン配位子で保護された金クラスターもいくつか合成されており、それらの光学特性が明らかにされている [30, 31]。

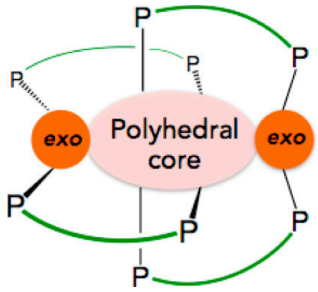


Figure 4. Schematic illustration of [core+*exo*]–type gold clusters.

・チオラート保護金クラスター

チオラート保護クラスターはホスフィンやアルキニル配位子に比べて最も報告例が多い。チオラートを配位子とした均一な組成を有するクラスターでは 1998 年に Whetten らが二層系での合成法を報告し[32]、その後いくつかのクラスターが合成されたが構造決定には至らなかった。結晶構造解析の発展により、2008 年に初めて *p*–メルカプト安息香酸（*p*–MBA）で保護された Au_{102} クラスターの構造が報告された[33]。この構造解析により、チオラート配位子は表面で Au(I)と結合して金チオラートオリゴマー（RS–Au–SR や RS–Au–SR–Au–SR）を形成し、それらが金骨格を取り囲んでいることが明らかになった。また、現在最も盛んに研究されている A_{u25} クラスターの合成[34]および構造決定[35]が達成された（Figure 5）。この Au_{25} クラスターは触媒など様々な機能展開が図られている[36]。その後も、様々な金原子数のクラスターが合成され、それらの構造や構成金原子数に依存した特性が明らかにされてきている[37, 38]。 チオラート修飾金クラスターでは表面の金チオラートオリゴマーの配位構造によりキラリティーを発現することが報告されている。配位子には不斉がないため、クラスターはラセミ体として得られるがカラムによる分離に成功している[39]。 また、最近では非常に大きなサイズの金クラスターの構造解析にも成功しており、それらのクラスターが分子的な性質を示すことが明らかにされている[40, 41]。

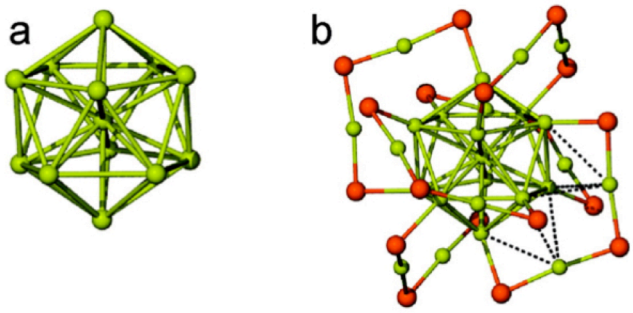


Figure 5. (a) Arrangement of the Au_{13} core. (b) Depiction of gold and sulfur atoms, showing six orthogonal –RS–Au–SR–Au–SR– “staple” surrounding the Au_{13} core. (ref. 35)

・アセチリド保護金クラスター

アセチリド修飾金クラスターは最近、合成や構造決定が達成されたばかりであり、最も報告例が少ない。アセチリド配位子はσおよびπ配位が可能であるため、他の配位子に比べてクラスター表面において複雑な結合モチーフを示すことが推測される。組成が明確なアセチリド修飾金クラスターとして 2012 年に佃らが初めて $Au_{54}(C{\equiv}CPh)_{26}$ を報告したが、それらの構造は明らかにされていなかった [42]。しかしながら、最近ではいくつかのアセチリド修飾金クラスターの構造が報告されている。当研究室は、アセチリド配位子を有する Au_8[43]、Au_{13} クラスター[44] を合成し、アセチリド配位子が atop の結合様式をとることを明らかした。その後、Wang らによりいくつかのアセチリドのみで保護された金クラスターが合成され、それらの構造が明らかにされた [45, 46]。これらのクラスターはチオラート修飾クラスターと同一の金骨格を有していることがわかっている。また、配位子環境においてもチオラート型と同様にアセチリドが Au(I)とσおよびπ結合することで金アセチリドオリゴマー(RC≡C–Au–C≡CR や RC≡C–Au–C≡CR–Au–C≡CR)を形成していた（Figure 6)。しかしながら、同一の金骨格構造を有するにも関わらず、アセチリド型とチオラート型では光学特性に僅かな差異があることが明らかにされている。

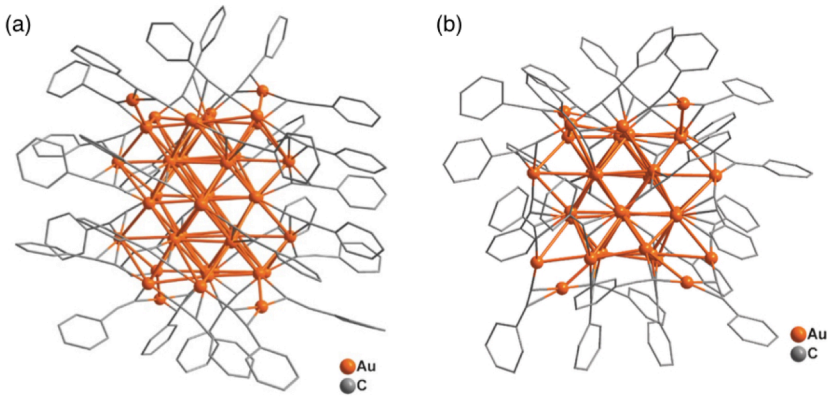


Figure 6. Crystal structure of (a) Au_{44} and (b) Au_{36} clusters. (ref. 45)

5.　[core+*exo*]–型 金クラスター

2–4 原子の炭素鎖で架橋されたジホスフィン配位子を用いることでいくつかの[core+*exo*]–型金クラスターが合成される [26–28, 47]。これらのクラスターは従来のモノホスフィン保護金クラスターとは異なり、[core+*exo*]–型の骨格構造に由来するユニークな光学特性を示す。例えば、トリメチレン鎖で架橋された 1,3–bis(diphenylphosphino)propane（dppp）を用いることで系統的に四電子系[core+*exo*]–型クラスター（**Au6**、**Au7**、**Au8**）を合成することができる（Figure 7a）[48]。これらのクラスターはモノホスフィン保護クラスターではみられない強い孤立吸収帯を可視域

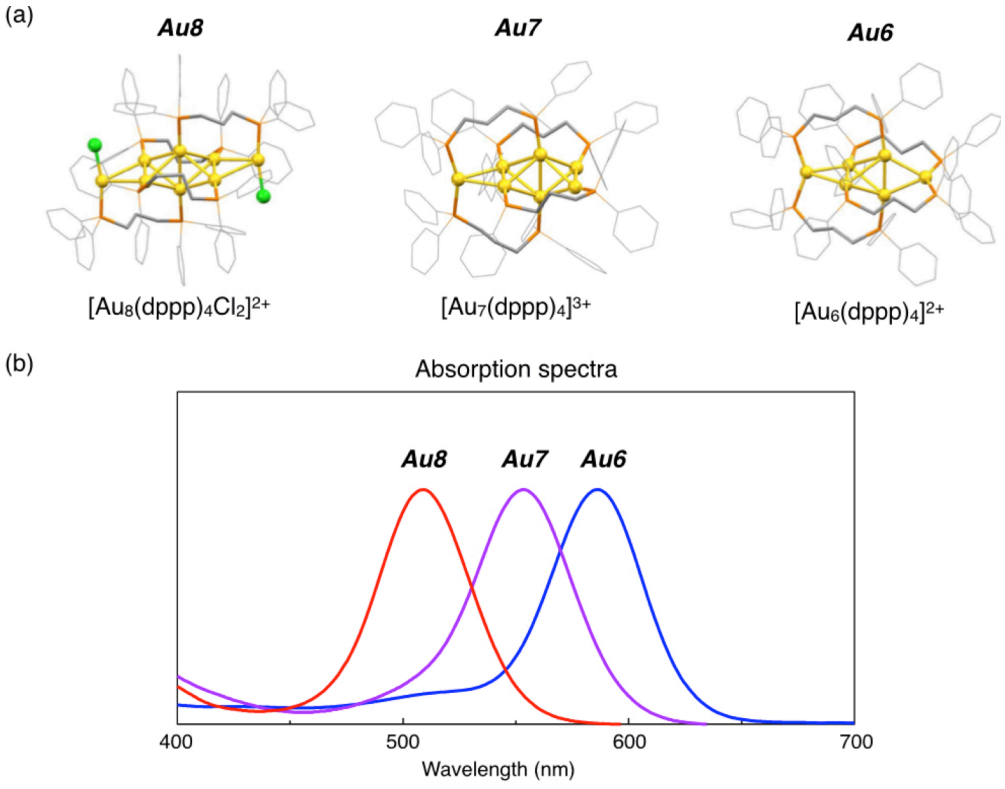


Figure 7. (a) Crystal structures and (b) absorption spectra of dppp–protected gold clusters.

に示す（Figure 7b）。この吸収帯は理論計算により金骨格内での四面体のコアから *exo* 位への金–金間の電子遷移に由来することが明らかにされている。また、これら三つのクラスターでは、構成される金原子数が増えるに連れて HOMO–LUMO ギャップが増大し、構成金原子数と光学特性の顕著な依存性が明らかにされている。

このような Au_8 クラスターの光学特性を用いてセンシング材料への検討も行われている。例えば、$[Au_8(dppp)_4Cl_2]^{2+}$は水銀イオン（Hg^{2+}）に対してのみ選択的に反応し、検出が可能であることが明らかにされている [26]。また、ピリジルエチニル修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$）は末端のピリジル基のプロトン化/脱プロトン化に伴って可逆的な光学応答挙動を示すことが明らかにされている。この挙動は、配位子末端のピリジル基で生じたカチオン（化学情報）が Au_8 骨格まで伝搬され、光学特性の変化としてアウトプットされることを明らかにしている（Figure 8）。これまでの調査から、分子性の金クラスターの特性は基本的に金骨格の幾何構造や構成金原子数に依存すると考えられてきたが、有機配位子にも影響されることが明らかになりつつある。

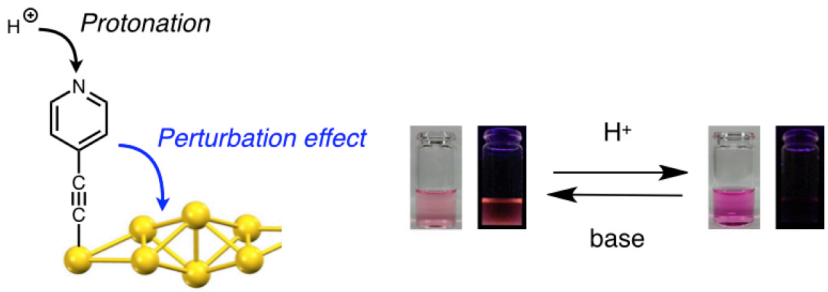


Figure 8. Schematic illustration of optical response of pyridylethynyl–modified cluster upon pyridine protonation.

6.　本論文の目的

結晶構造解析の進歩により、金クラスターの電子・光学的な特性が金骨格の幾何構造や構成金原子数に依存することが明らかにされつつある。従来、表面の有機配位子はあくまで保護剤としてのみ働き、電子的にはほとんど影響しないと考えられてきた。しかしながら、構成金原子数が二十数個程度以下でサイズが極めて小さい場合には金原子のほとんどが配位子部位と近接しているため、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が発現することが期待される。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。

そこで本学位論文では、有機配位子の中でも特にπ系に着目し、構造明確な Au_8、Au_7、Au_6 クラスター（Figure 9）との相互作用を多面的に調べるとともに、それらのクラスター固有の光学特性に対して有機配位子が与える影響を明らかにすることを目的とした。また、それらの知見を踏まえて、外部刺激に対する応答機能についても検討した。

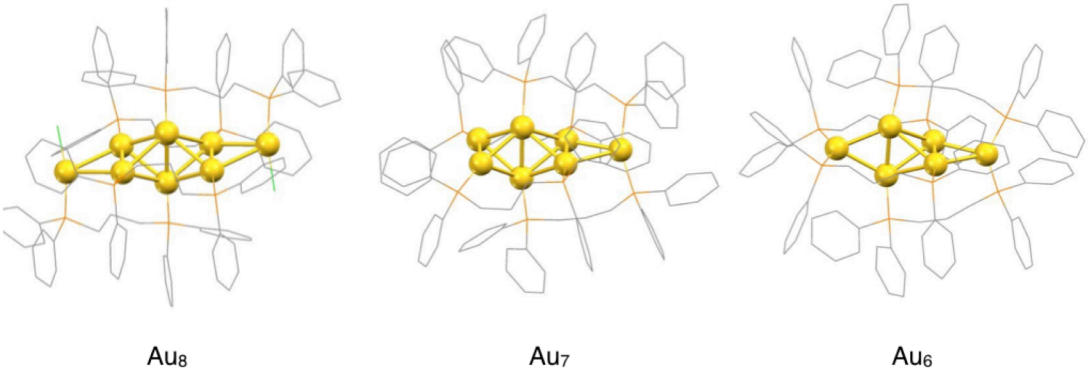


Figure 9. Structures of diphosphine–protected Au_8, Au_7 and Au_6 clusters.

7. 参考文献

(1) E. hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1685.

(2) M. D. Scanlon, E. Smirnov, T. J. Stockmann, P. Peljo, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3722-3751.

(3) C. J. Murphy, A. M. Gole, J. W. Stone, P. N. Sisco, A. M. Alkilany, E. C. Goldsmith, S. C. Baxter, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1721-1730.

(4) U. H. Bunz, V. M. Rotello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3268-3279.

(5) E. C. Dreaden, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1854-1865.

(6) X. Xie, W. Xu, X. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1511-1520.

(7) M. Turner, V. B. Golovko, O. P. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, B. F. Johnson, R. M. Lambert, *Nature* **2008**, *454*, 981-983.

(8) H. Yang, F. Lu, Y. Sun, Z. Yuan, C. Lu, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 12846-12853.

(9) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lette.* **1987**, *16,* 405.

(10) Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632-7637.

(11) C. Della Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2077-2095.

(12) R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, *25*, 13840-13851.

(13) J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780-1804.

(14) X. Huang, J. M. Ludenhoff, M. Dirks, X. Ouyang, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, *ACS Catalysis* **2018**, 11184-11190.

(15) L. Naldini, F. Cariati, G. Simonetta, L. Malatesta, *Chem. Commun.* **1966**, *0*, 647-648.

(16) F. A. Vollenbroek, W. P. Bosman, J. J. Bour, J. H. Noordik, P. T. Beurskens, *Chem. Commun.* **1979**, 387-388.

(17) J. W. A. Vandervelden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *Chem. Commun.* **1981**, 1218-1219.

(18) 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.

(19) J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1913-1918.

(20) C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *Chem. Commun.* **1981**, *5*, 201.

(21) K. P. Hall, B. R. C. Theoblad, D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *Chem. Commun.* **1982**, *10*, 528–530.

(22) C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.* **1984**, 290–291.

(23) R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 479-489.

(24) D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.* **1983**, 706–708.

(25) D. M. P. Mingos, T. Slee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 383-402.

(26) Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442-7445.

(27) Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559-7561.

(28) Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570-6575.

(29) X. K. Wan, S. F. Yuan, Z. W. Lin, Q. M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2923-2926.

(30) S. Takano, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4509-4513.

(31) M. Sugiuchi, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7855-7859.

(32) T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10643-10646.

(33) P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430-433.

(34) M. Zhu, E. Lanni, N. Garg, M. E. Bier, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1138-1139.

(35) M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754-3755.

(36) G. Li, R. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1749-1758.

(37) R. Jin, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1549-1565.

(38) N. A. Sakthivel, A. Dass, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1774-1783.

(39) I. Dolamic, S. Knoppe, A. Dass, T. Burgi, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 798.

(40) C. Zeng, Y. Chen, K. Kirschbaum, K. Appavoo, M. Y. Sfeir, R. Jin, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500045.

(41) N. Yan, N. Xia, L. Liao, M. Zhu, F. Jin, R. Jin, Z. Wu, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, 7259.

(42) P. Maity, T. Wakabayashi, N. Ichikuni, H. Tsunoyama, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, *Chem. Commun.* **2012**, *48*.

(43) N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078-16081.

(44) M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519-13522.

(45) X. K. Wan, Z. J. Guan, Q. M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11494-11497.

(46) Z. Lei, J.-J. Li, X.-K. Wan, W.-H. Zhang, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8639-8643.

(47) K. Konishi, *Struct. Bonding* **2014**, *161*, 49-86.

第 1 章

Au_8 クラスターへの
チオラート配位子の
電子的な摂動効果

1–1. 本章の概要

本章では、様々な補助配位子を位置選択的に導入できる Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$）に着目し、チオラート配位子による Au_8 骨格への電子的な効果を調べた。単結晶 X 線構造解析から、チオラート修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(SR)_2]^{2+}$）は[core+*exo*]–型の Au_8 骨格構造を有しており、従来のクロリド型やアセチリド型 Au_8 クラスター（X = Cl, C≡CR）と比較して金骨格構造にほとんど変化はないことがわかった。チオラート配位子は *exo* 位金原子に単座配位するだけでなく、近接する Au_6 コアの金原子と相互作用していることが示唆された。チオラート修飾 Au_8 クラスターの光学特性を調べたところ、クロリド型やアセチリド型とは異なりチオラート配位子は Au_8 骨格の電子状態に影響を及ぼすことがわかった。さらに、アリールチオラート型クラスターではアルキルチオラート型と比較して吸収帯がシフトしていた。これらの結果から、チオラート配位子は引力的な相互作用を通じて Au_8 クラスターに電子的な効果がもたらされることが明らかになった。

1–2. 緒言

近年、有機配位子で保護された金クラスターの光学的な特性は金骨格の幾何構造や構成金原子数に依存することがわかってきた [1-4]。一方で、表面の有機配位子もクラスターの電子的な性質に影響することが明らかにされつつある [5-8]。しかしながら、これまで有機配位子の電子的な効果について本質的な理解には至っていない。一般的に表面有機配位子を交換すると金骨格の幾何構造も変化してしまうため [9–11]、同じ骨格構造を保持した状態で有機配位子の効果を評価するのは困難であった。我々は最近、四つの 1,3–bis(diphenylphosphino)propane（dppp）保護された Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$）に位置選択的に様々な補助配位子（X）を修飾できることを見い出した [12, 13]。そこで、本章では様々なチオラート配位子を有する Au_8 クラスターを合成し（Figure 1–1）、それらの構造や光学特性を調べた。得られた結果をこれまで合成されたハロゲン型（**1**）やアセチリド型クラスター（**2**）と比較することで、チオラート配位子が与える金クラスターへの電子的な効果について明らかにした。

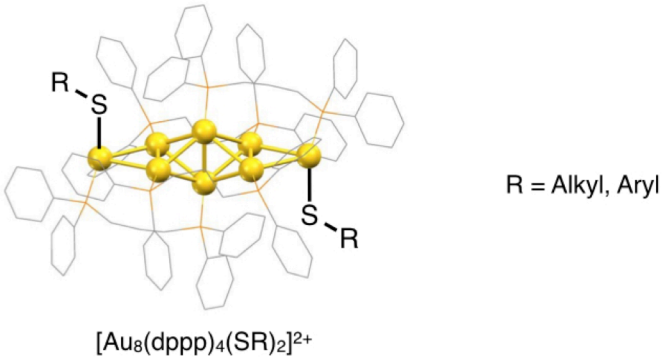


Figure 1–1. Structure of thiolate-modified Au_8 cluster.

1–3. 結果と考察

1–3–1. チオラート修飾 Au_8 クラスターの合成

二つのアニオン性配位子と四つのジホスフィン配位子により保護された[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターは、前駆体 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4]^{2+}$）と求核剤の反応により容易に合成することができる。この反応は、二電子自動酸化と Au_8 骨格構造の再構築を同時に起こしている。アニオン性配位子としては、ハロゲンやアセチリド、チオラート、セレノラートなどの多様な配位子を修飾することが可能である（Figure 1–2）。既報[13]に従って、チオラート修飾 Au_8 クラスターは種々のチオールを$[Au_8(dppp)_4]^{2+}$に 2 当量加えることで合成した。アルキルチオラートやアリールチオラートなどの様々な配位子を修飾することが可能であった。得られたクラスターは、蒸気拡散法で結晶化することにより精製し、クラスターの同定はエレクトロスプレーイオン化質量分析（ESI MS）および ^1H, ^{31}P NMR、元素分析を行った。

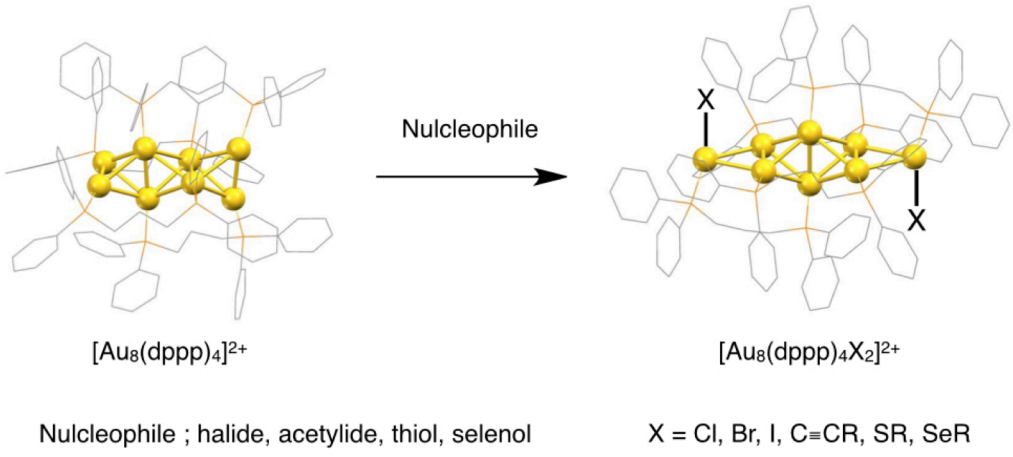


Figure 1–2. Synthesis of [core+*exo*]–type Au_8 cluster.

1–3–2. Au_8 骨格とチオラート配位子の相互作用

[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターは古くから知られているモノホスフィン保護金クラスターと比較して特徴的な骨格構造を有している。従来のモノホスフィン保護金クラスターの金骨格構造は多面体のみで構成されている。一方で、Au_8 骨格は Au_6 の辺共有双四面体とその両端に二つの *exo* 位金原子が結合した[core+*exo*]–型構造として捉えることができる。このような特徴的な骨格構造の形成には、ジホスフィン配位子のトリメチレン架橋が重要であることがわかっている。

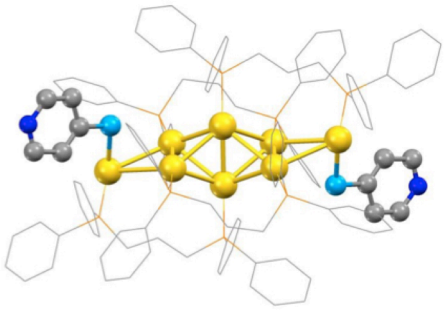


Figure 1–3. Crystal structure of 4–pyridinethiolate-modified Au_8 cluster.

4–ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$; **3**–4Py）の単結晶 X 線構造解析に成功した。**3**–4Py の Au_8 骨格は、既報のクロリド型(**1**–Cl)[12] やアセチリド型(**2**–Ph)[13] と同様の[core+*exo*]–型構造であった（Figure 1–3）。これら三種類の[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターの金骨格構造を詳細に比較した。Table 1–1 に Au_8 骨格の金–金間の結合距離および結合角を示す。Au_6 辺共有双四面体での結合距離や結合角は三種類のクラスターでほとんど変化はなかった。しかしながら、Au_6 コアと *exo* 位金原子の結合距離や結合角にはわずかな違いがみられた。チオラート型クラスターの Au_6 双四面体のエッジから *exo* 位の金原子間の結合距離は 3.010、3.150 Å であり、クロリド型やアセチリド型に比べてわずかに長かった。また、Au_6 コアから *exo* 位への金原子間の結合角はチオラート型とクロリド型が類似しており、金骨格にわずかな歪みが

生じていることが示唆された（Figure 1–4）。このように、*exo* 位金原子の補助配位子の違いにより Au_8 骨格の結合距離や角度に僅かな違いがみられたが、本質的な [core+*exo*]–型構造に変化はなかった。

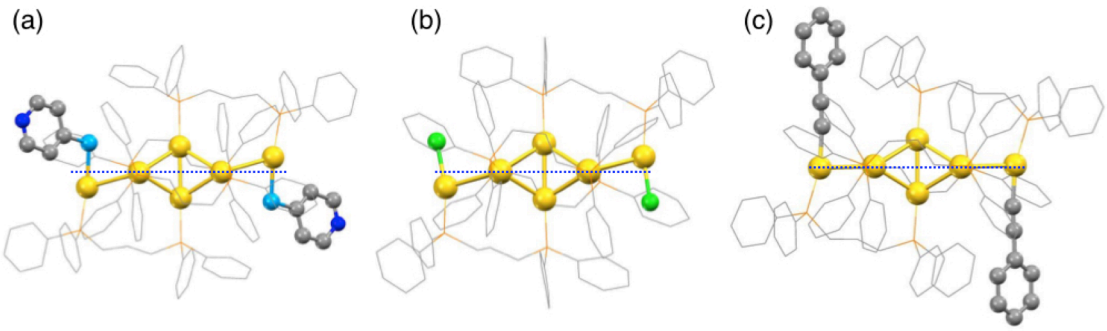


Figure 1–4. Au_8 frameworks of [core+*exo*]–type Au_8 clusters ($[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$, X = (a) S4Py, (b) Cl, (c) C≡CPh）

Table 1–1. Crystal structural data of [core+*exo*]–type Au_8 clusters ($[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$, X =Cl; **1**–Cl, C≡CPh; **2**–Ph, S–4Py; **3**–4Py).

	1–Cl	**2**–Ph	**3**–4Py
Distance Au-Au(Å)			
core-exo	2.970–3.072	2.931, 3.019	3.010, 3150
Bitertrahedral core	2.648–2.872	2.628–2.865	2.629–2.866
Angle Au-Au-Au(º)			
core-exo	106.70–126.28	114.64–119.55	108.80–127.40
Bitertrahedral core	55.88–63.64	55.86–63.29	55.70–63.72

チオラート修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$）の結晶構造からチオラート配位子は単座配位で *exo* 位金原子に結合していることがわかった。Au_{exo}-S の結合距離は 2.320 Å であり、既報のチオラート修飾金クラスターにおける Au-S 結合と同程度であった [14]。さらに、この S 原子は Au_6 辺共有双四面体のエッジの金原子(Au_{edge})と相互作用していた（Figure 1–5）。Au_{edge} と S 原子の最短距離は 3.17 Å であり、van der Waals 半径の和（3.46 Å）よりも明らかに短かった。これまでに報告されているチオラート配位子のみで保護された金クラスターでは、S 原子が金骨格表面において多座配位によりステープルを形成することが明らかにされている [3, 14]。したがって、この Au_8 クラスターにおけるチオラートの配位形式は、従来のチオラート修飾金クラスターとは対照的な結果であった。Au_8 クラスターにおいてチオラート配位子が多座配位ではなく、単座配位と弱い相互作用で修飾された原因は、隣接するジホスフィン配位子のフェニル基による立体障害であると考えられる。

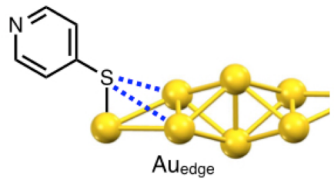


Figure 1–5. Schematic illustration of Au_{edge}–S interaction in thiolate-modified Au_8 cluster.

チオラート修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(4Py)_2]^{2+}$）の構造は、溶液中においても保持されていることが NMR 解析により明らかにされた。CD_3OD と CD_2Cl_2 の混合溶媒中における ^{31}P NMR スペクトルでは、1:2:1 の積分比で三つのピーク（36.1, 50.5, 54.4 ppm）が確認された。この結果は結晶構造での[core+*exo*]–型構造の対称性と矛盾しない結果であった。他のチオラート修飾 Au_8 クラスターにおいても同様の ^{31}P NMR スペクトルのパターンが確認された。

1–3–3. チオラート配位子による Au_8 クラスターへの電子的な効果

[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターは、骨格構造に由来した特異な光学特性を示すことが明らかにされている[15]。500 nm 付近の吸収帯は DFT 理論計算により金–金間の HOMO–LUMO 電子遷移に由来することがわかっている。また、軌道エネルギーダイアグラムは HOMO/LUMO が Au の 6sp 軌道が主として寄与していることを示している（Figure 1–6a）。さらに、フロンティア軌道分布からは HOMO が辺共有双四面体のエッジ部分に、LUMO がそのエッジから *exo* 位金原子にかけて分布していることがわかっている（Figure 1–6b）。これらの結果から可視域の孤立吸収帯は Au_6 コアから *exo* 位への Au-Au 間の電子遷移に由来していることが明らかにされている。

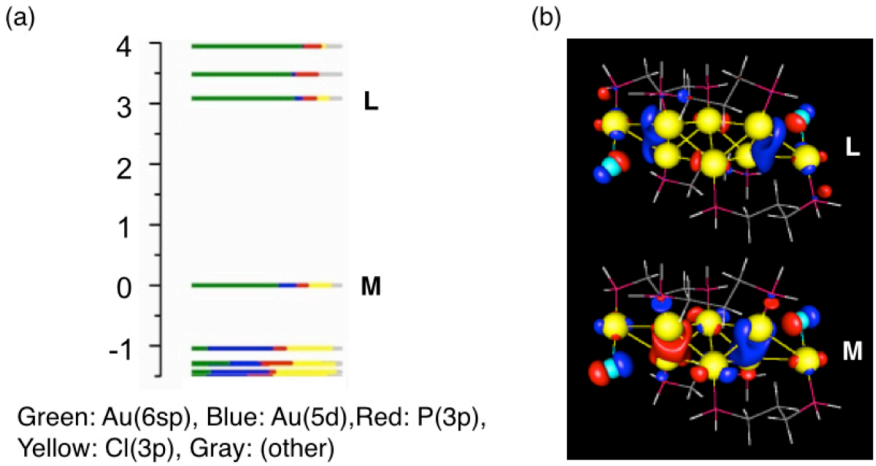


Figure 1–6. (a) Orbital energy diagram and (b) frontier orbital distributions (LUMO; top, HOMO; bottom) of $[Au_8(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4Cl_2]^{2+}$ by DFT calculation (ref 15).

クロリド型[12]（$[Au_8(dppp)_4Cl_2]^{2+}$, **1**-Cl; 509 nm）やアセチリド型[13]（$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPh)_2]^{2+}$, **2**-Ph; 509 nm）$Au_8$ クラスターは同程度の波長に孤立吸収帯を示すことがわかっている。前項で述べたように **1**–Cl と **2**–Ph は金骨格構造にはわずかな差異があるにも関わらず 2 つのクラスターが同程度の波長（509～512 nm）に吸収帯を示した。そのため、クラスターの吸収波長には金骨格構造ではなく、主に配位子の電子的な効果の寄与が大きいことがわかる。アセチリド修飾クラスター（$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CR)_2]^{2+}$）では末端官能基（R）に関わらず全てのクラスターが 510 nm 付近に吸収帯が観測され、アセチリド配位子は Au_8 骨格に電子的な効果はほとんどないことが明らかにされている[13]。

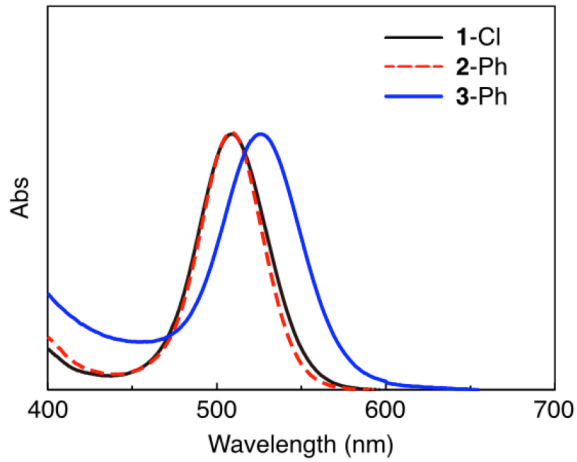


Figure 1–7. Absorption spectra of **1**–Cl, **2**–Ph and **3**–Ph.

チオラート修飾 Au_8 クラスターもこれまでの[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターと同様に可視域に孤立した吸収帯を示した。例えば、フェニルチオラート修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(SPh)_2]^{2+}$; **3**–Ph）は MeOH 溶液中において 530 nm に吸収帯を示した。クロリド型やアセチリド型と比較すると 20 nm 程度レッドシフトしていた（Figure 1–7）。**3**–Ph と同様に全てのチオラート修飾クラスター（$[Au_8(dppp)_4(SR)_2]^{2+}$）がクロリド型やアセチリド型に比べて吸収帯が長波長シフトしてした。（Figure 1–8, Table 1–2）

この吸収帯のシフトには、結晶中で観測された Au–S 相互作用が関与していると考えられる。ヨード型クラスター（$[Au_8(dppp)_4I_2]^{2+}$, **1**–I; 532 nm）においても吸収帯のレッドシフトと Au–I 相互作用が確認されている。これらの結果から、チオラオート配位子は結合あるいは相互作用を通じて Au_8 骨格の電子状態に影響を及ぼすことが明らかになった（Figure 1–9）。

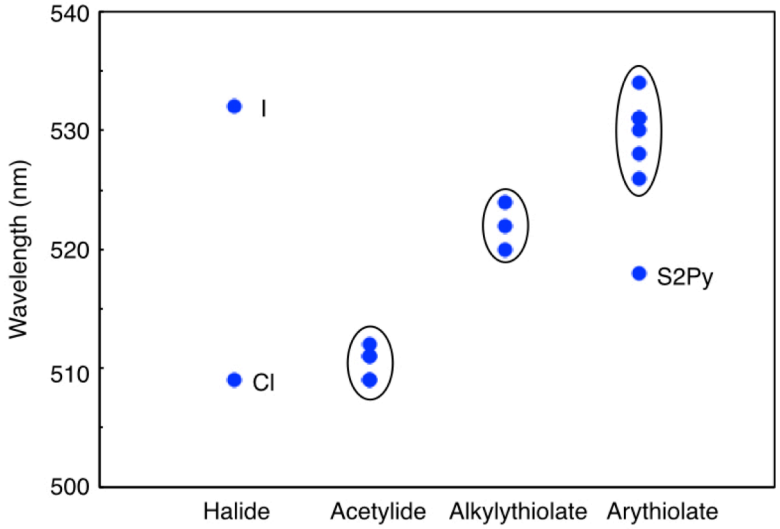


Figure 1–8. Absorption band wavelengths of [core+*exo*]–type Au_8 clusters.

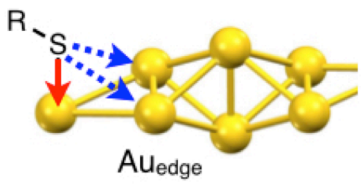


Figure 1–9. Possible interaction modes of thiolate ligand in [core+*exo*]-type Au_8 cluster.

Table 1–2. Absorption spectral data of [core+exo]–type Au_8 clusters ($[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$).

Cluster	X	λ (nm)
	Halide-type	
1–Cl	Cl	509
1–I	I	532
	Acetylide-type	
2–C4	$C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$	509
2–Ph	C≡CPh	509
2–2Py	C≡C(2-Py)	511
2–3Py	C≡C(3-Py)	511
2–4Py	C≡C(4-Py)	512
	Thiolate-type	
3–Me	SCH_3	520
3–C6	$S(CH_2)_5CH_3$	524
3–C2–Ph	$S(CH_2)_2Ph$	522
3–Ph	SPh	530
3–4OMe–Ph	$SC_6H_4(4\text{-}OCH_3)$	537
3–4Me–Ph	$SC_6H_4(4\text{-}CH_3)$	534
3–4Cl–Ph	$SC_6H_4(4\text{-}Cl)$	531
3–4NT–Ph	$SC_6H_4(4\text{-}NO_2)$	531
3-2Py	S(2-Py)	518
3-3Py	S(3-Py)	528
3-4Py	S(4-Py)	526

チオラート修飾金クラスターでは配位子のπ系の効果も大変注目されている。例えば、Jin らはアリールチオラート保護クラスター（$Au_{36}(SPh–^tBu)_{24}$）の吸収帯がアルキルチオラート修飾クラスター（$Au_{36}(SC_5H_9)_{24}$）に比べて長波長シフト(Δλ=15 nm)することを報告している。二つの Au_{36} クラスターがほぼ同一の骨格構造を有していることから、彼らは S 原子を通じた芳香環ユニットの共鳴効果が軌道を安定化したと主張している[16]。このようなπ系による効果は同様に、チオラート配位子を有する[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターにおいても観測された。脂肪族のアルキルチオラート修飾 Au_8 クラスター（**3**–Me や **3**–C6、**3**–C2Ph）の吸収帯は 520～524 nm であった。一方で、芳香族のアリールチオラート型クラスターの吸収帯は 526～537 nm にあり、アルキル型に比べて長波長シフトしていた。例えば、ベンゼンチオラートクラスター（**3**–Ph）とヘキサンチオラートクラスター（**3**–Hex）の間では 6 nm の吸収帯の波長の違いが観測された。このように、π系は S 原子を通じて Au_8 骨格の電子状態にわずかに異なる影響を与えることがわかった。また、電子吸引性官能基であるメトキシキ基やメチル基をベンゼン環の *p*–位にもつクラスター（**3**–4OMe–Ph, **3**–4Me–Ph）では、吸収帯がさらに長波長にシフトしていた。一方で、電子吸引性官能基のクロロやニトロ基を持つクラスター（**3**–Cl–Ph, **3**–4Me–Ph）はベンゼンチオラートクラスター（**3**–Ph）とほぼ同じ波長に吸収帯を示した。これらの結果から、チオラート配位子のπ系は Au_8 骨格の四電子系と電子的にカップリングしていることが示唆された。これらの挙動には、S 原子の電子対が関連した SAr のπ–共鳴構造が関与しているかもしれない（Figure 1–10）。

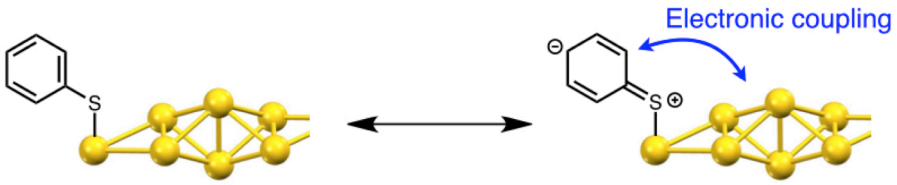


Figure 1–10. The electronic coupling of π–resonance contributor of SAr.

Au 原子と N 原子での相互作用による Au_8 クラスターへの電子的な効果も観測された。2–ピリジルチオラート修飾クラスター（**3**–2Py）は 518 nm に吸収帯を示し、他のアリールチオラートクラスターと比較してブルーシフトしていた。一方で、3-ピリジルや 4-ピリジル異性体（**3**–3Py; 528 nm, **3**–4Py; 526 nm）は、**3**–Ph と同程度の波長に吸収帯を示した。この結果から 2–ピリジルチオラート配位子においてのみ Au_8 骨格の電子状態に特異な効果があることがわかった。三つのピリジンチオラートクラスターの CD_2Cl_2/CD_3OD 溶液中における ^{31} NMR スペクトルを比較した。[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターは金骨格構造の対称性から三つのシグナルが観測されるが、三つのピリジンクラスターにおいて 2-ピリジン異性体のみが P_{exo} のシグナルが明確にシフトしていた（Figure 1–11）。したがって、**3**–2Py ではピリジル基と Au_8 骨格が弱く Au_{exo}–N 相互作

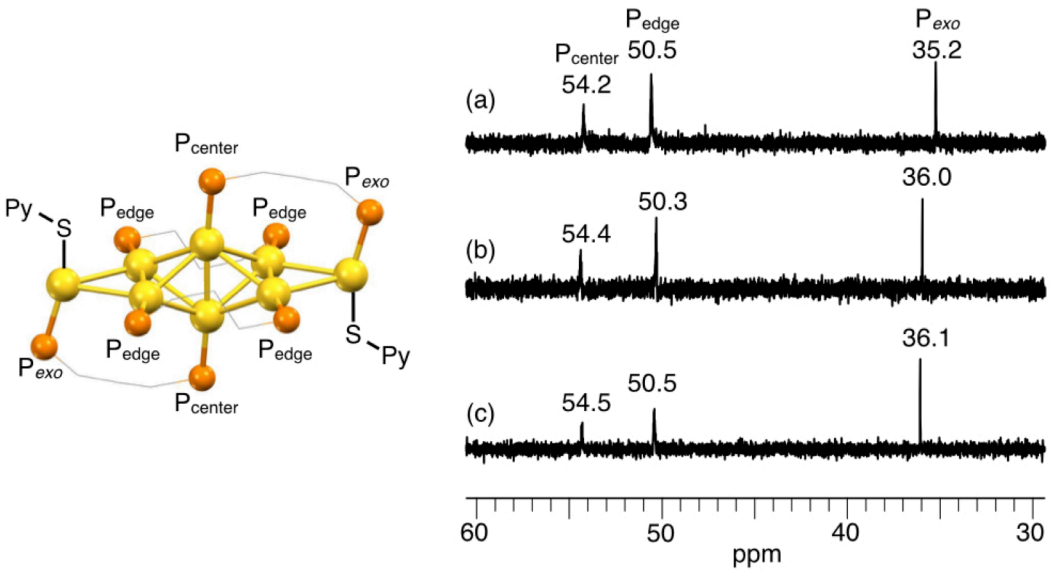


Figure 1–11. ^{31}P NMR spectra of pyridinethilate-modified Au_8 clusters(a; **3**–2Py, b; **3**-3Py, c; **3**-4Py).

用していることが示唆された（Figure 1–12）。また、2–ピリジル異性体のみ吸収帯がシフトしていたことから、このような相互作用を通じて 2–ピリジンチオラートが Au_8 骨格の電子構造に影響を及ぼすことがわかった。このように、金クラスターにおいて S 原子だけでなく、N 原子も相互作用することが明らかになった。

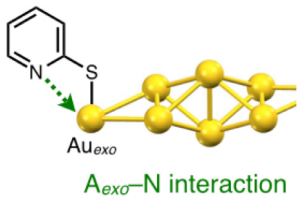


Figure 1–12. Schematic illustration of Au_{exo}–N interaction in **3**-2Py.

1-4. 結論

新規にチオラート配位子を有する[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターを合成した。単結晶 X 線構造解析により、チオラート配位子は *exo* 位金原子と結合し、さらに隣接する Au_6 コアとも相互作用していた。チオラオート修飾 Au_8 クラスターの光学特性を調べたところ、チオラート配位子は結合あるいは相互作用を通じて Au_8 骨格に電子的な摂動効果を示すことが明らかになった。チオラート配位子の π 系は Au_8 骨格と電子的にカップリングすることがわかった。さらに、S や N などのヘテロ原子は金骨格と相互作用し、金骨格の電子状態に影響を及ぼすことが示唆された。これまで金クラスターの光学特性は金骨格の構成金原子数あるいは幾何構造に一義的に依存すると考えられてきた。しかしながら、これらの結果から金クラスターの光学特性が表面有機配位子の影響を受けることが明らかにされた。また、有機配位子の設計を通じて金クラスターの光学特性を制御できることがわかった。この知見は金クラスターをクロモジェニックなセンシング材料として利用できる可能性を示した。

1–5. 実験項

・ 装置・測定

UV-vis スペクトル測定は JASCO 製 V-670、発光スペクトル測定は JASCO 製 FP-6500 を用いてそれぞれ行った。発光スペクトル測定の測定モードは medium で行った。エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析は Bruker Daltonics microOTOF を用いて行った。単結晶 X 線構造解析は Bruker AXS 製 SMART APEX II (Mo κ を線源とする)を用いて測定し、SHELX で解析した。 ^{1}H, ^{31}P NMR スペクトル測定は、JEOL 製 JNM-EX400 を用いて行った。 ^{1}H NMR 測定においては、各重溶媒の溶媒ピークでケミカルシフトの補正を行った。^{31}P NMR 測定においては、85% H_3PO_4 (in D_2O)が示すピークを 0.00 ppm に補正して解析した。元素分析は、共用機器管理センター委託分析部門に依頼し、ジェイ・サイエンス製マイクロコーダーJM-10, ヤナコ製 CHN コーダーMT-6 を用いて分析して頂いた。

・ 試薬

試薬と溶媒は市販のものをそのまま使用した。塩化金酸($HAuCl_4$・$n$$H_2O$, > 47.5% for gold) はフルヤ金属から購入した。1,3-bis(diphenylphosphino)propane (97 %)、4-mercaptopyridine(95%)、 2-mercaptopyridine (99%)は Sigma-Aldrich から購入した。benzenethiol(98%) 、 4-nitrobenzenethiol(90%) 、 3-hydroxylpyridine (98%) 、 dimethylcarbamothioic chloride(97%)は東京化成から購入した。HBF_4、Na_2SO_4(99 %)、$MgSO_4$(98 %)、triphenylphosphine(97 %)、diphenyl ether は和光純薬から購入した。MeOH(99.5 %)、CH_2Cl_2(99 %)、Et_2O(99 %)、CH_3CN (99 %)、hexane(95 %)、 酢酸エチル(99.3 %)、silica 60N(球状・中性, 40-50 μm)は関東化学から購入 した。$[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$ や$[Au_8(dppp)_4Cl_2](NO_3)_2$ は既報に従い、$HAuCl_4$・$n$$H_2O$ から 4 段階で合成した [12, 13]。

・ 合成

チオラート修飾 Au_8 クラスターの合成

チオラート修飾 Au_8 クラスターは$[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$と種々のチオールとの反応により合成を行なった。以下に$[Au_8(dppp)_4(SPh)_2](NO_3)_2$の合成方法を示す。その他のチオラート修飾 Au_8 クラスターについても同様に合成した。

$[Au_8(dppp)_4(SPh)_2](NO_3)_2$ の合成

$[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$(30 mg, 8.96 μmol)を MeOH 20 ml に溶解して 、benzenethiol(2.0 mg, 17.9 μmol, 2 eq.)を加えて室温で 5 分間撹拌した。減圧下 で溶媒を留去した後、得られた赤色の固体を少量の CH_2Cl_2/MeOH(1/1)に溶解し、 貧溶媒に Et_2O を用いた蒸気拡散法により結晶化を行い、赤色の菱形の結晶を得た(19.0 mg, 62%)。Elemental analysis: calcd (%) for $[Au_8(dppp)_4(SPh)_2](NO_3)_2(H_2O)_4$ ($C_{120}H_{122}N_2O_{10}P_8S_2Au_8$): C 39.60, H 3.38, N 0.77; found: C 39.57, H 3.25, N 0.75. ESI-MS: 1721.1. $_1$H NMR (400MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 7.85 (q, 4H), 7.76 (br, 4H), 7.43 (q, 4H), 7.38 (t, 4H), 7.30 (m, 8H), 7.21 (m, 6H), 7.05 (m, 7H), 6.96 (t, 4H), 6.73 (t, 4H), 2.65 (br, 2H), 2.53 (br, 2H), 2.34 (br, 2H), 2.20 (br, 2H), 2.03 (br, 4H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 54.0 (2P), 49.8 (4P), 35.7 (2P).

$[Au_8(dppp)_4(SC_6H_4NO_2)_2](NO_3)_2$ の合成

赤色の菱形の結晶を得た(8.9 mg, 41%)。ESI MS: 1776.2. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 7.84 (q, 4H), 7.82 (d, 2H), 7.63 (br, 4H), 7.42 (m, 8H), 7.33 (d, 2H), 7.25 (m, 10H), 7.03 (br, 6H), 6.97 (t, 4H), 6.76 (br, 4H), 2.72 (br, 2H), 2.63 (br, 2H), 2.40 (br, 2H), 2.28 (br, 2H), 2.16 (br, 2H), 2.05 (br, 2H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 54.3 (2P), 50.5 (4P), 36.0 (2P).

$[Au_8(dppp)_4(S2Py)_2](NO_3)_2$ の合成

赤色の菱形の結晶を得た(16.2 mg, 51%)。 Elemental analysis: calcd (%) for $[Au_8(dppp)_4(S2Py)_2](NO_3)_2(H_2O)_6$ ($C_{118}H_{124}N_4O_{12}P_8S_2Au_8$): C 38.53, H 3.40, N 1.52; found: C 38.44, H 3.24, N 1.30. ESI-MS: 1722.1. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 8.44 (d, 1H), 8.06 (dd, 1H), 7.84 (q, 4H), 7.68 (br, 4H), 7.55 (bt, 2H), 7.40 (q, 4H), 7.38 (t, 2H), 7.28 (br, 4H), 7.23 (t, 6H), 7.05 (br, 6H), 6.99 (t, 4H), 6.76 (br, 4H), 2.70 (br, 2H), 2.60 (br, 2H), 2.39 (br, 2H), 2.28 (br, 2H), 2.12 (br, 2H), 2.04 (br, 2H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 54.4 (2P), 50.3 (4P), 36.0 (2P).

$[Au_8(dppp)_4(S3Py)_2](NO_3)_2$ の合成

赤色の菱形の結晶を得た(8.9 mg, 20%) 。 Elemental analysis: calcd (%) for $[Au_8(dppp)_4(S3Py)_2](NO_3)2(H_2O)_4$ ($C_{118}H_{120}N_4O_{10}P_8S_2Au_8$): C 38.92, H 3.32, N 1.54; found: C 38.87, H 3.32 N 1.50. ESI-MS: 1722.1. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 8.44 (d, 1H), 8.06 (dd, 1H), 7.84 (q, 4H), 7.68 (br, 4H), 7.55 (bt, 2H), 7.40 (q, 4H), 7.38 (t, 2H), 7.28 (br, 4H), 7.23 (t, 6H), 7.05 (br, 6H), 6.99 (t, 4H), 6.76 (br, 4H), 2.70 (br, 2H), 2.60 (br, 2H), 2.39 (br, 2H), 2.28 (br, 2H), 2.12 (br, 2H), 2.04 (br, 2H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 54.4 (2P), 50.3 (4P), 36.0 (2P).

$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2](NO_3)_2$ の合成

赤色の菱形の結晶を得た(17.8 mg, 56%)。Elemental analysis: calcd (%) for $[Au_8(dppp)_4(S2Py)_2](NO_3)_2(H_2O)_6$ ($C_{118}H_{124}N_4O_{12}P_8S_2Au_8$): C 38.53, H 3.40, N 1.52; found: C 38.30, H 3.16, N 1.35. ESI-MS: 1722.1. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD / CD_2Cl_2 = 1 / 1) δ 8.02 (d, 2H), 7.89 (q, 4H), 7.72 (br, 4H), 7.50 (q, 4H), 7.43 (t, 2H), 7.30 (m, 12H), 7.24 (t, 2H), 7.09 (br, 6H), 6.99 (t, 4H), 6.77 (br, 4H), 2.72 (br, 4H), 2.51 (br, 2H), 2.28 (br, 2H), 2.20 (br, 4H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD) δ 54.4 (2P), 50.7 (4P), 36.4 (2P).

・ 結晶構造解析データ

$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2](NO_3)_2$ の結晶データ

Empirical formula	$C_{120}H_{120}Au_8N_4O_8P_8S_2$
Formula weight	3363.81
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	*P1 21/n1*
Unit cell dimensions	a = 14.4715(11) Å α = 90°
	b = 20.1344(15) Å β = 98.1469(10)°
	c = 20.7470(16) Å γ = 90°
Volume	5984.2(8) $Å^3$
Z	2
Density (calculated)	2.017 g/m^3
Absorption coefficient	9.964 mm^{-1}
F(000)	3432
Crystal size	0.15 x 0.21 x 0.33 mm^3
Theta range for data collection	1.42 to 25.02°
Index ranges	$-17 \le h \le 16$, $-13 \le k \le 23$, $-22 \le l \le 24$
Reflections collected	28224
Independent reflections	10522 [R(int) = 0.0250]
Reflections with $I > 2s(I)$	8451
Completeness to theta = 26.73°	99.7 %
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.3200 and 0.2100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10522 / 746 / 699
Goodness-of-fit on F^2	1.120
Final R indices [$I > 2s(I)$]	R_1 = 0.0541, wR_2 = 0.1386
R indices (all data)	R_1 = 0.0769, wR_2 = 0.1678
Largest diff. peak and hole	5.099 and -2.924 $eÅ^{-3}$

1-6. 参考文献

(1) P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4027-4037.

(2) K. Konishi, *Struct. Bonding* **2014**, *161*, 49-86.

(3) R. Jin, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1549-1565.

(4) N. A. Sakthivel, A. Dass, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1774-1783.

(5) R. Guo, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12140-12143.

(6) Y. Negishi, U. Kamimura, M. Ide, M. Hirayama, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4263-4268.

(7) Y. Song, J. Zhong, S. Yang, S. Wang, T. Cao, J. Zhang, P. Li, D. Hu, Y. Pei, M. Zhu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 13977-13985.

(8) M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519-13522.

(9) C. Zeng, C. Liu, Y. Pei, R. Jin, *ACS Nano.* **2013**, *7*, 6138-6145.

(10) Y. Chen, C. Zeng, D. R. Kauffman, R. Jin, *Nano. Lett.* **2015**, *15*, 3603-3609.

(11) C. Zeng, Y. Chen, A. Das, R. Jin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2976-2986.

(12) Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442-7445.

(13) N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078-16081.

(14) M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754-3755.

(15) Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570-6575.

(16) A. Das, C. Liu, C. Zeng, G. Li, T. Li, N. L. Rosi, R. Jin, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8264-8269.

第２章

配位子間π–相互作用を通じた Au_8 クラスターの光学特性制御

2–1. 本章の概要

前章では、[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターにおけるチオラート配位子の電子的な摂動効果について明らかにした。本章では、それらの結果と踏まえて Au_8 クラスターの光学特性を利用したクロモジェニックなセンシング材料への発展について検討した。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吸収および発光応答について調べた。ピリジル基のプロトン化による吸収応答では、2–と 4–ピリジンチオラート修飾クラスターが 3–ピリジル異性体よりも大きな吸収帯のシフトを示したことから、この挙動はチオラート配位子の共鳴構造に依存することが示唆された。一方で、発光応答は 3–と 4–ピリジル異性体において同程度の発光増大が観測されたことから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 ^{1}H NMR 解析により、発光応答にはピリジル基のプロトン化より誘起される配位子部位での構造変化が関与していることが示唆された。これらの結果は、Au_8 クラスターの化学センサーへの発展の可能性を示唆した。

2–2. 緒言

金クラスターは金骨格内での電子遷移に由来するユニークな光学特性を示すことが明らかにされてきた [1–6]。このような光学特性を利用することでこれまでにセンシング材料としての検討がなされてきた [7–10]。例えば、 [core+*exo*]–型 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4Cl_2]^{2+}$）が水銀イオンと選択的に反応し、光学特性の変化を示すことがわかっている [11]。また、ピリジルエチニル修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPy)_2]^{2+}$）がピリジル基のプロトン化により吸収・発光応答を示すことを明らかにしている [12]。この応答挙動はピリジン環の窒素原子の位置に依存していた。特に、3–ピリジル異性体ではプロトン化によりほとんど発光強度は変わらないのに対して、2–や 4–ピリジル異性体では明確な消光を示した。これらの観測から、配位子の共鳴構造がクラスターの電子構造に影響を及ぼすことがわかっている。そこで本章では、ピリジル基と金骨格の間の連結部位の効果を明らかにするため、ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(SPy)_2]^{2+}$）のピリジル基のプロトン化による応答挙動について検討した（Figure 2–1）。

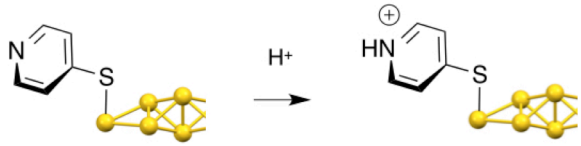


Figure 2–1. Protonation event of pyridinetholate–modified Au_8 cluster.

2–3. 結果と考察

2–3–1. ピリジル基のプロトン化による光吸収応答と共鳴構造

ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスターの酸の添加による光吸収応答について調べた。これらのクラスターは MeOH 溶液中で酸を添加すると可視域の孤立吸収帯がレッドシフトした。例えば、4–ピリジンチオラート Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$; **4**, 2 μM）はメタンスルホン酸を 600 当量加えることで吸収帯が 526 nm から 535 nm に吸収帯がレッドシフトした（Table 2–1、Figure 2–2c）。この吸収帯のシフトは塩基（2–エタノールアミン）の添加により戻った。また、様々な酸（塩酸や硝酸）を用いても同様の吸収帯のシフトが観測された。窒素原子を持たないベンゼンチオラート修飾クラスター（$[Au_8(dppp)_4(SPh)_2]^{2+}$; **1**）は酸を添加しても吸収帯は全くシフトしなかった。全てのピリジル異性体の滴定操作において等吸収点が観測された（Figure 2–3）ことから、ピリジンチオラート修飾クラスターでの酸の添加による吸収帯のシフトはピリジル基のプロトン化による挙動であることがわかった。

Table 2–1. Absorption responses of thiolate–modified Au_8 clusters to $MeSO_3H$.

Cluster	λ_f[a] (nm)	λ_c[b] (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
$[Au_8(dppp)_4(SPh)_2]^{2+}$; **1**	530	530	0
$[Au_8(dppp)_4(S2Py)_2]^{2+}$; **2**	518	543	25
$[Au_8(dppp)_4(S3Py)_2]^{2+}$; **3**	528	532	4
$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$; **4**	526	535	9

[a] In MeOH at 20 ºC. [b] With $MeSO_3H$ (1.20 mM).

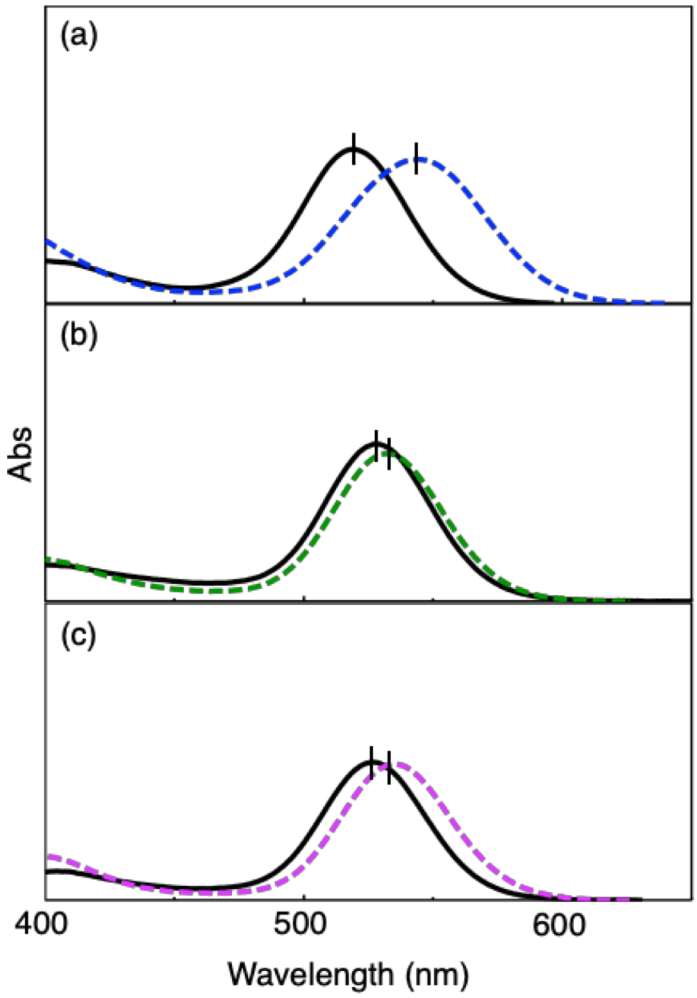


Figure 2–2. Absorption spectra of (a) **2**, (b) **3** and (c) **4** in MeOH (2 μM) at 20 ºC before (solid line) and after (dashed line) the addition of $MeSO_3H$ (600 molar equiv.).

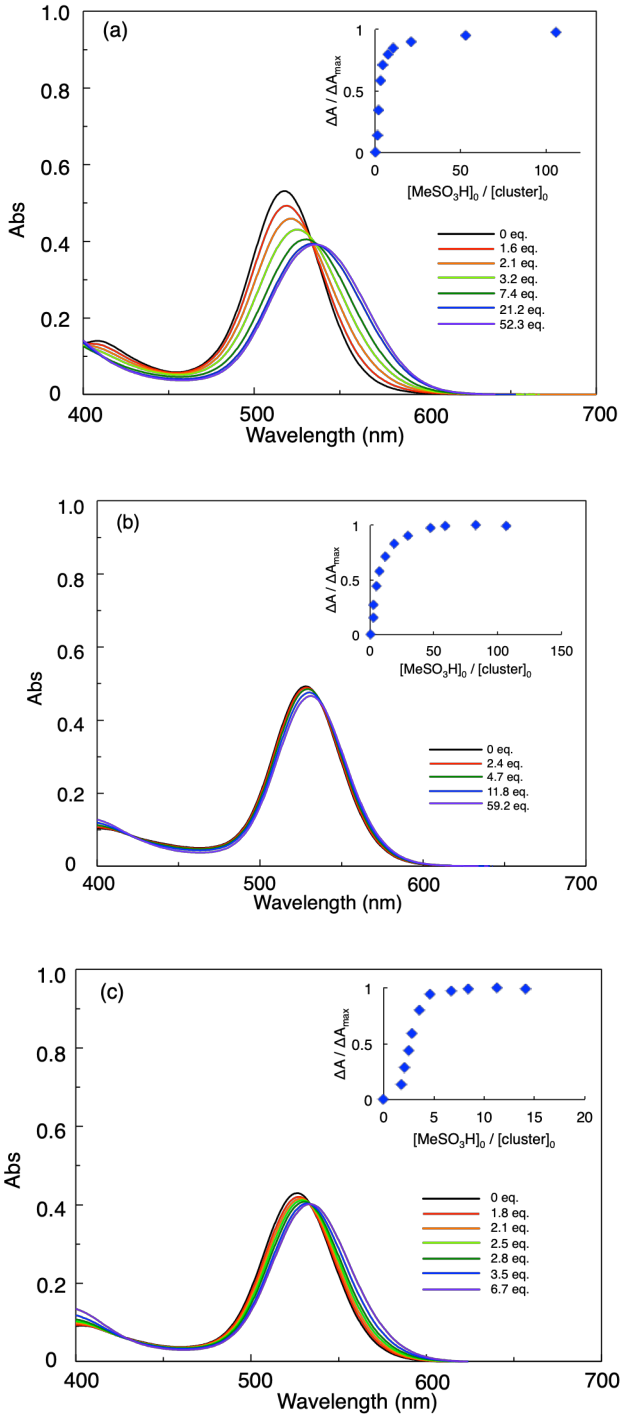


Figure 2–3. Absorption spectral change of (a) **2** (12.2 μM), (b) **3** (11. 2 μM) and (c) **4** (9.5 μM) in MeOH upon titration with methanolic $MeSO_3H$. The insets show the absorbance changes at (a) 557 nm, (b) 555 nm and (c) 555 nm.

ピリジル基のプロトン化による吸収帯のレッドシフトの程度（Δλ）はピリジル基の窒素原子の位置により著しく異なった（Table 2–1、Figure 2–2）。同様の挙動はピリジルエチニル修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPy)_2]^{2+}$）においても観測されている。これらのクラスターの吸収帯のシフトはピリジルエチニル配位子の共鳴構造から説明することができる[12]。チオラート修飾クラスターにおいても同じく共鳴構造から矛盾なく解釈することができた。例えば、3-ピリジンチオラート修飾クラスター（**3**）はプロトン化により生じたカチオンが末端のピリジル基のみで非局在化する（Figure 2–4a）。そのため、配位子の電子的な効果は弱くなり、吸収帯のシフトは小さくなったと考えられる（Δλ = 4 nm）。一方で、2 や 4–ピリジル異性体（**2**、**4**）では生じたカチオンが金骨格近傍の S 原子まで移動することが可能である（Figure 2–4b）。そのため、金骨格への電子的な効果は強くなり、**3** に比べて吸収帯のシフトは著しく大きくなった。三つの異性体の中で、2–ピリジンチオラートクラスターが最も大きな吸収帯のシフトを示した（Δλ = 25 nm）。これは、前章で述べた **2** でのピリジンの窒素原子と *exo* 位金原子の相互作用が関与していると考えられる。プロトン化によってそのような相互作用がなくなるため、その他の異性体よりも著しく大きなシフトを示したと考えられる。

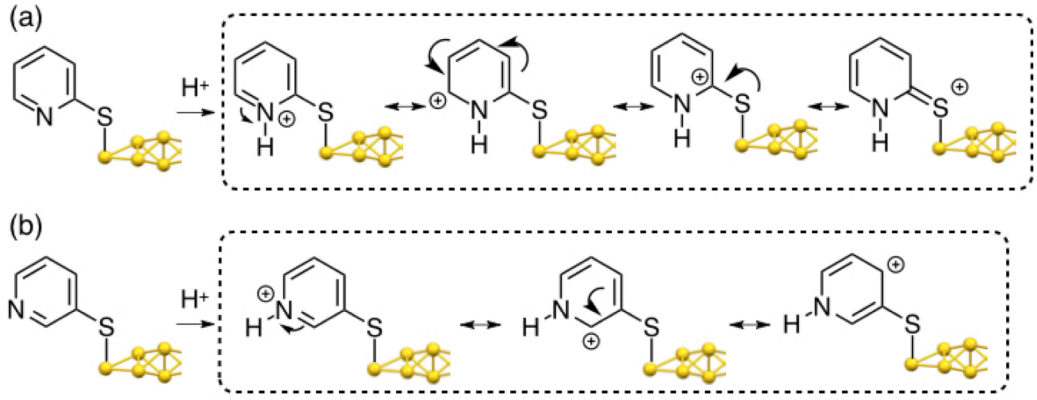


Figure 2–4. Possible resonance contributors of the protonated forms of (a) **2** and (b) **3**.

ピリジル基のプロトン化前後でのクラスターの構造を比較した。4–ピリジンチオラート修飾クラスターのプロトン化前後の単結晶 X 線構造解析に成功した。前章で述べたように、[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターにおける金骨格の僅かな構造の違いは光学特性にほとんど影響しないことがわかっている。Table 2–2 には、Au_8 骨格の結合距離および結合角を比較した。Au_6 コアの辺共有双四面体内では、プロトン化前後において結合距離および結合角の変化はなかった。一方で、Au_6 コアと *exo* 位金原子の結合距離はプロトン化後の方が僅かに短かった。このように、ピリジル基のプロトン化によって金骨格構造は僅かな変化しかなく、本質的な[core+*exo*]–型構造は変わらなかった。

Table 2–2. Crystal structures of $[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$ (**4**) and $[Au_8(dppp)_4(S4PyH)_2]^{4+}$ (**4'**).

	$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$; **4**	$[Au_8(dppp)_4(S4PyH)_2]^{4+}$; **4'**
Distance Au-Au(Å)		
core-*exo*	3.010, 3150	2.984, 3.071
Bitertrahedral core	2.629–2.866	2.636–2.877
Angle Au-Au-Au(°)		
core-*exo*	108.80–127.40	109.24–124.72
Bitertrahedral core	55.70–63.72	55.54–63.43

4–ピリジンチオラート修飾クラスターのピリジル基のプロトン化の前後における明らかな構造的な違いはチオラート配位子部分において観測された。Table 2–3 にはチオラート配位子の S 原子と結合あるいは近接する金原子との距離を示した。チオラート配位子の S 原子と結合した *exo* 位金原子との距離はプロトン化前後においてほとんど変化しなかった。一方で、S 原子に近接する Au_6 コア（辺共有双四面体）のエッジの金原子（Au_{edge}）の距離では明らかな違いがみられた。前章で述べたように、ピリジル基

がフリーベースの場合においては、Au_{edge} と S 原子の間に相互作用が示唆された。Au_{edge}–S 距離は 3.166, 3.418 Å であり、van deer Waals 半径の和（3.46 Å）よりも明らかに短かった。それに対して、ピリジル基がプロトン化状態（**4'**）ではそのような Au_{edge}–S 相互作用はなかった。Au_{edge}–S 間の距離は 3.488, 3.615 Å であり、フリーベース状態（**4**）に比べて長くなっていた。前章で述べたように、チオラート配位子の Au_8 骨格への電子的な効果では、π 系が重要であることがわかっている。また、ピリジル基のプロトン化による吸収帯のレッドシフトには Au_8 ユニットと $SPyH^+$の共鳴構造の電子的なカップリングが関与していることが示唆された。したがって、Figure 2–5 に示すようにピリジル基がプロトン化して生じたカチオンが S 原子まで移動することで相互作用が開裂すると考えられる。この S 原子にカチオンを持つ共鳴寄与体（**4'b**）がクラスターと電子的にカップリングしているかもしれない。

Table 2–3. The Au–S distances of $[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$ (**4**) and $[Au_8(dppp)_4(S4PyH)_2]^{4+}$ (**4'**).

Bond	$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$; **4**	$[Au_8(dppp)_4(S4PyH)_2]^{4+}$; **4'**
Au_{exo}–S (Å)	2.320	2.180
Au_{edge}–S (Å)	3.166, 3.418	3.488, 3.165

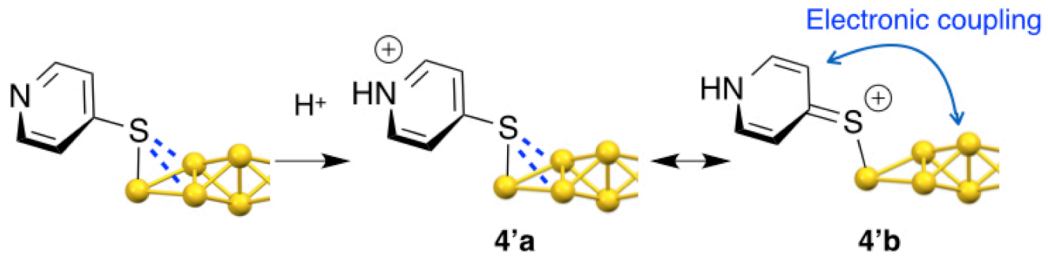


Figure 2–5. Schematic illustration of protonation of **4** to **4'**. The formation of a resonance contributor of **4'** (**4'b**) accompanies the cleavage the Au–S interactions and the generation of cluster–π interaction.

2–3–2. ピリジル基のプロトン化による発光応答と配位子部位での構造変化

続いて、ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスターの酸の添加による発光応答について調べた。[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターは溶液中において 600 nm 程度に発光を示す。この発光はピコ秒オーダーであることから蛍光性であることが示唆されている [13]。全てのチオラート修飾 Au_8 クラスターで 600 nm 付近に発光が観測された。ピリジンチオラート修飾クラスターは、吸収帯と同様に酸の添加により発光帯がレッドシフトした。例えば、4–ピリジンチオラート修飾クラスター（$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$; **4**, 2 μM）はメタンスルホン酸を 600 当量 加えることで発光帯が 609 nm から 625 nm にレッドシフトした（Table 2–4、Figure 2–6c）。この発光帯のレッドシフトは他の酸を用いても同様に観測された。N 原子を持たないフェニルチオラオート型（**1**）では酸の添加に伴って発光帯はシフトしなかった。したがって、ピリジンチオラート修飾クラスターの酸の添加による発光帯のレッドシフトは吸収帯のレッドシフトと同様にピリジル基のプロトン化に起因していることがわかった。

Table 2–4. Photoluminescence responses of thiolate–modified Au_8 clusters to $MeSO_3H$.

Cluster	λ_f[a] (nm)	λ_c[a] (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	I_c/I_f
$[Au_8(dppp)_4(SPh)_2]^{2+}$; **1**	621	621	0	1.0
$[Au_8(dppp)_4(S2Py)_2]^{2+}$; **2**	604	629	25	10.2
$[Au_8(dppp)_4(S3Py)_2]^{2+}$; **3**	612	618	6	4.7
$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2]^{2+}$; **4**	609	625	16	4.5

[a] In MeOH at 20 ºC. [b] With $MeSO_3H$ (1.20 mM).

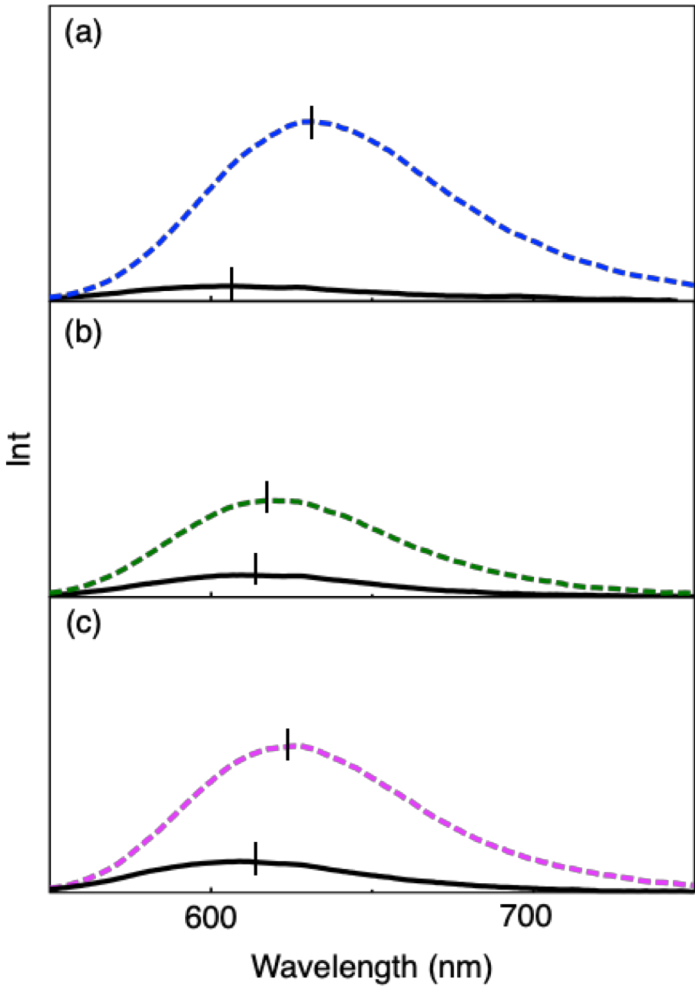


Figure 2–6. Photoluminescence spectra of (a) **2** (λ_{ex}= 531 nm), (b) **3** (λ_{ex}= 533 nm) and (c) **4** (λ_{ex}= 532 nm) in MeOH (2 μM) at 20 ºC before (solid line) and after (dashed line) the addition of $MeSO_3H$ (600 molar equiv.).

ピリジル基のプロトン化による発光帯のレッドシフトは光吸収における挙動と同様に、ピリジンチオラート配位子の共鳴構造から解釈することができた。発光帯のレッドシフトの程度はピリジル基の窒素原子の位置により著しく異なっていた。例えば、3–ピリジル異性体ではプロトン化より生じたカチオンが末端のピリジル基のみで非局在化するため、他の二つのクラスターに比べて発光帯のシフトは小さかった（$\Delta\lambda = 6$ nm）。一方で、2 や 4–ピリジル異性体（**2**、**4**）では生じたカチオンが金骨格近傍の S 原子まで移動することが可能であるため、金骨格への効果は強くなり、発光帯のシフトは大きくなった（Table 2–4, Figure 2–6）。

ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスターのピリジル基のプロトン化による発光挙動は、発光帯のシフトだけでなく発光強度の増大も同時に起こっていた。例えば、4–ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスターはメタンスルホン酸の添加により発光強度が 4.5 倍になった。この挙動についても塩基の添加により戻ることからピリジル基のプロトン化に起因していることがわかった。このピリジル基のプロトン化による発光増大は吸収帯や発光帯のシフトとは異なり、ピリジンチオラート配位子の共鳴構造からは解釈できなかった。吸収・発光帯のシフトとの顕著な差違としては、3–ピリジル異性体と 4–ピリジル異性体の発光増大が同程度であった（Table 2–4, Figure 2–6）。したがって、ピリジンチオラート修飾クラスターのピリジル基のプロトン化による発光増大は、吸収・発光帯のシフトとは異なるメカニズムが関与していることがわかった。

続いて、こうした発光増大のメカニズムを明らかにするため、構造変化について着目した。先で述べたように、金骨格内においてはピリジル基のプロトン化により僅かな変化しか観測されなかった（Table 2–2）。また、そのような変化は金クラスターの光学特性にはほとんど影響しないことがわかっている。単結晶 X 線構造解析から、ピリジル基のプロトン化による最も大きな変化は配位子環境の芳香環の配列において観測された（Figure 2–7b）。ピリジル基がフリーベース状態の **4** では、チオラート配位子のピリ

ジル基とそれに近接したジホスフィンのフェニル基がヘリーボーンのような配列で配置していた。一方で、プロトン化された **4'**では、それらの芳香環がスタックを形成していた。ピリジニウム基とフェニル基間の最短の炭素–炭素距離は 3.36 Å であり、van der Waals 半径の和とほとんど同程度であった。文献より、炭素–炭素間距離が 3.8 Å よりも短い場合、それらの芳香環の間にπ–相互作用が働いていると述べられている[14–16]。したがって、**4'**でのスタックにはピリジニウム基とフェニル基の間のπ–相互作用が示唆された。このπ–相互作用はプロトン化により芳香環の電子が不足することで誘起されたと考えられる[14]。

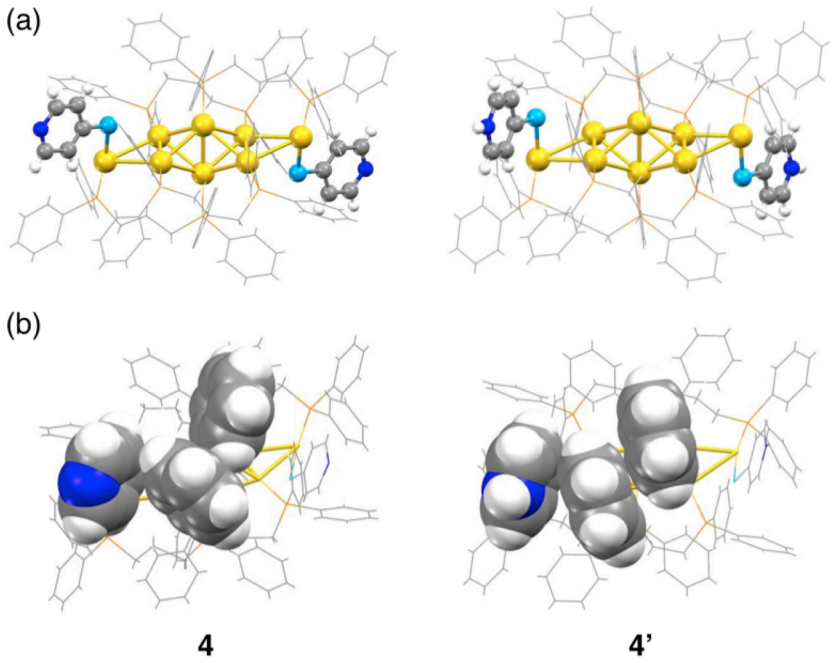


Figure 2–7. (a) Crystal structures of **4** and **4'**. (b) Structures with the orientation of a pyridine ring and the neighboring Ph ring highlighted.

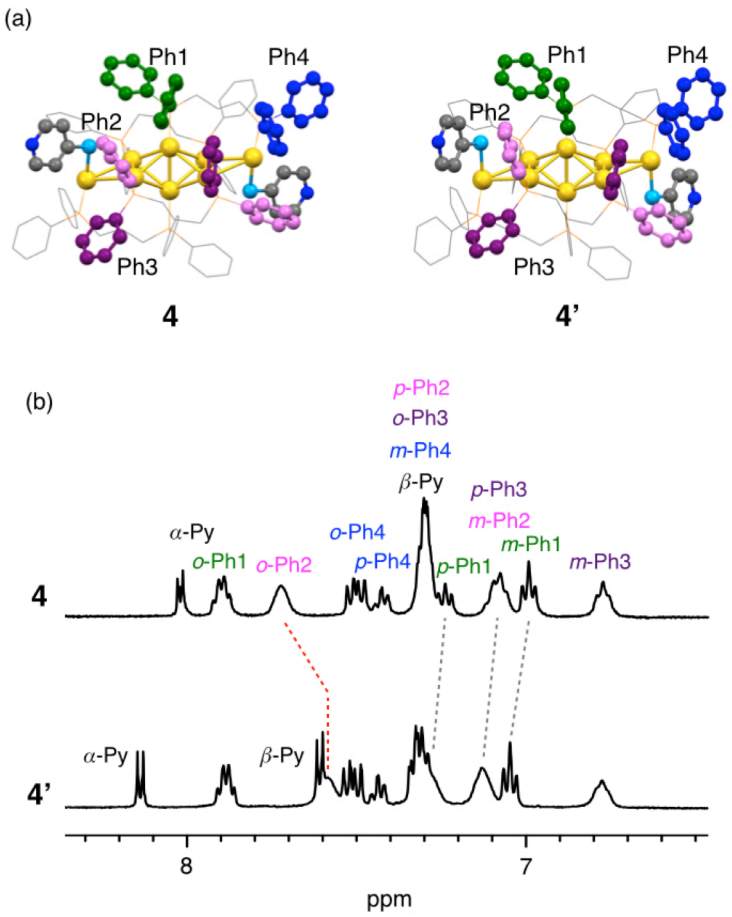


Figure 2–8. (a) Crystal structures of **4** and **4'**. (b) ^{1}H NMR spectra of **4** (top) and **4'** (bottom) in CD_3OD (1 mM) at 293 K.

これらの結果に基づいて、溶液中での構造を明らかにするため、4–ピリジンチオラート修飾クラスター（**4**）の NMR スペクトルを調べた。**4** の ^{1}H NMR スペクトルの芳香環領域（6〜9 ppm 付近）においてチオラート配位子のピリジル基とジホスフィン配位子が有する四種類のフェニル基のプロトンシグナルが観測された（Figure 2–8b top）。これらのシグナルは ^{1}H–^{1}H COSY NMR スペクトルにより帰属を行った（Figure 2–9）。温度可変 ^{1}H NMR スペクトルからジホスフィンの Ph2 および Ph3 のプロトンシグナルが交換していることが示唆された。323 K では Ph2 と Ph3 のシグナルが 7〜8 ppm 付近の間で一つのブロードなシグナルとなっているのに対して、293 K ではそれらのフェニル基の *o*, *m*, *p*–位のシグナルとしてそれぞれ分離していた（Figure 2–10）。これらの結果は結晶中での[core+*exo*]–型骨格構造の対称性と矛盾しないことから、溶液中においても配位子部分の構造が保持されていることを示した。

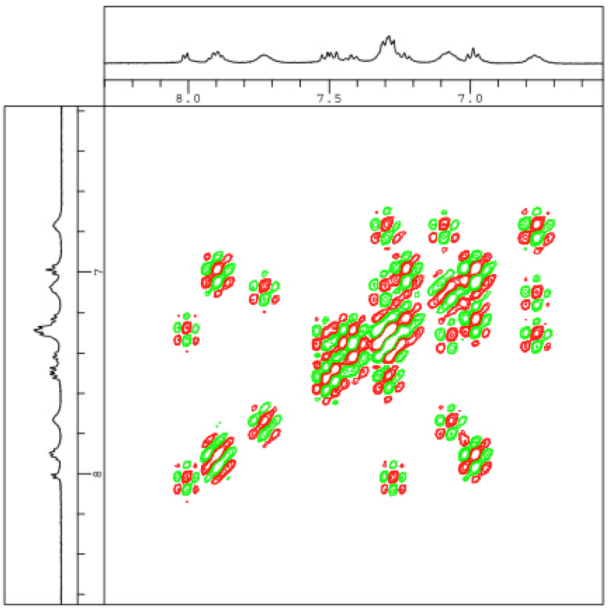


Figure 2–9. ^{1}H–^{1}H COSY NMR spectrum of **4** in CD_3OD at 293 K.

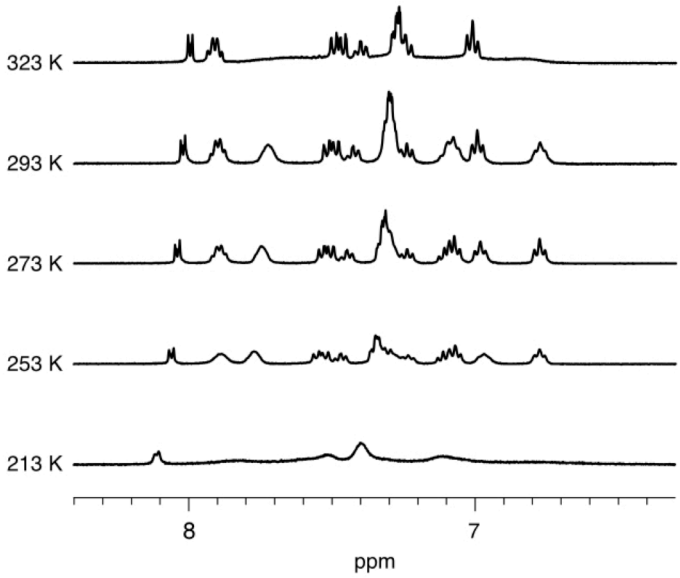


Figure 2–10. ^{1}H NMR spectra of **4** in CD_3OD at 323 K, 293 K, 273 K, 253 K and 213 K.

次に、ピリジル基のプロトン化前後での 4–ピリジンチオラート修飾クラスター（**4**）の ^{1}H, ^{31}P NMR スペクトルを比較した。Figure 2–8b には **4** の $MeSO_3H$（2 当量）添加前後の ^{1}H NMR スペクトルの芳香環領域を示した。酸の添加によりピリジル基のプロトンが低磁場シフトしたことから、プロトン化により芳香環の電子密度が低下していることがわかった。ピリジル基のプロトン化がジホスフィンの構造や配列に影響しない場合、その他のフェニル基に由来するシグナルはほとんどシフトしないはずである。しかしながら、ピリジル基のプロトン化によっていくつかのフェニル基のプロトンシグナルが明らかにシフトしていた（Table 2–5）。特に、ピリジル基に近接している Ph2 の *o*–位のプロトンのシグナルが著しいシフトを示した。さらに、Ph1 や Ph2 のいくつかのシグナルがシフトしていた。一方で、ピリジル基から遠い位置にあるフェニル基（Ph4）はほとんど変化がなかった。これらの結果から、結晶構造において観測された配位子部位での芳香環の配列変化が溶液中においても反映されていることが示唆された。

Table 2–5. ^{1}H NMR assignments for the Ph protons of **4** and its protonated form (**4'**).[a]

Protons [b]	**4** (ppm)	**4'** (ppm) [c]	Δδ (ppm)
o–Ph1	7.89	7.88	–0.01
o–Ph2	7.72	7.60	–0.12
o–Ph4	7.50	7.51	0.01
p–Ph4	7.43	7.44	0.01
p–Ph2, *o*–Ph3, *m*–Ph4	7.30	7.32	0.02
p–Ph1	7.24	7.28	0.04
m–Ph2, *p*–Ph3,	7.09	7.13	0.04
m–Ph1	6.99	7.05	0.06
m–Ph3	6.77	6.78	0.01

[a] In CD_3OD at 20 ºC. [b] For the numbering of Ph groups, see Fig. 2–8a. [c] In the presence of $MeSO_3H$ (2 molar eq.).

^{31}P NMR スペクトルについても溶液中における構造を調べることができる。前章でも述べたように、[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターは骨格構造の対称性と一致して 1:2:1 の積分強度比で三つのシグナルが観測される。プロトン化前後での ^{31}P NMR スペクトルを比較したところ、結晶中で観測された構造変化が溶液中においても反映されていることが示唆された。Figure 2–11 に示すように、**4** はピリジル基がプロトン化されることで Ph1 や Ph2/Ph3 が結合した P_{center} と P_{edge} のシグナルがシフトしたが、Ph4 が結合した P_{exo} は全く変化しなかった。

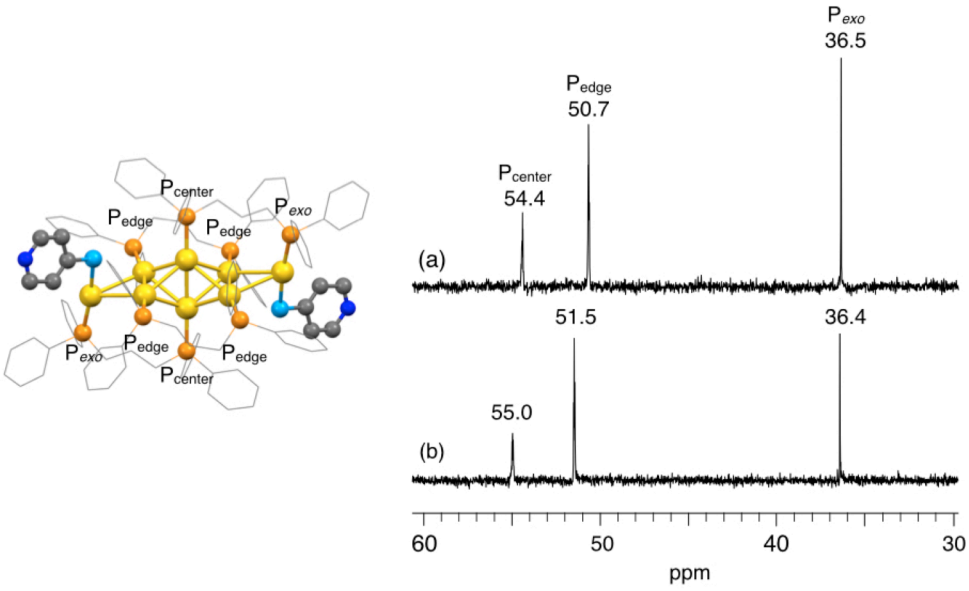


Figure 2–11. ^{31}P NMR spectra of **4** in CD_3OD (1.0mM) at 293 K (a) before and (b) after the addition of methanolic $MeSO_3H$ (2 molar eq.).

4 のピリジル基のプロトン化による NMR スペクトルの挙動は、結晶中で観測された芳香環の配列変化と一致した結果を示した。上記で述べたように、**4'**でのπ–スタックの形成はピリジニウム環での電子密度の低下により引き起こされたと考えられる。したがって、そのような配位子間でのπ–π相互作用には、NMR のシグナルシフトが関係していると推測できる。実際に、電子吸引性のニトロ基を導入したニトロベンゼンチオラート修飾クラスター（$[Au_8(dppp)_4(SC_6H_4NO_2)_2]^{2+}$; **5**）では Ph2 の *o*–位のプロトンシグナル（δ = 7.63）がベンゼンチオラート修飾クラスター（$[Au_8(dppp)_4(SPh)_2]^{2+}$; **1**, δ = 7.76）に比べて明らかに低磁場シフトしていた（Figure 2–12）。この挙動はピリジル基のプロトン化前後の **4** と **4'**の結果と非常に類似していた。このように芳香環のπ電子密度の

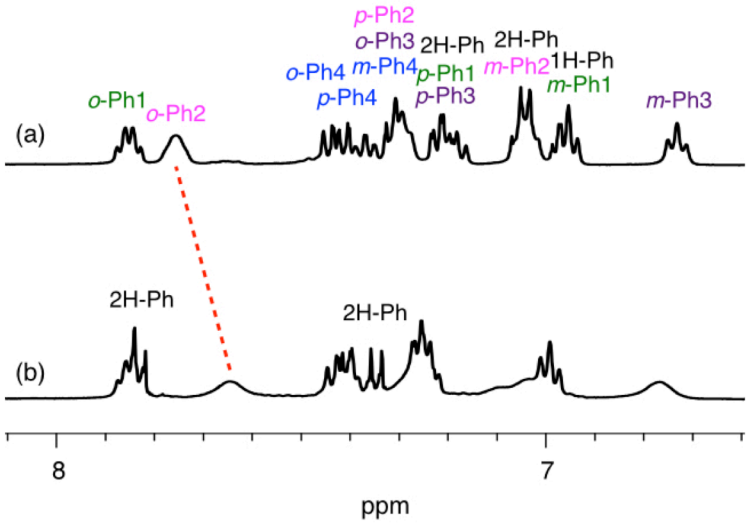


Figure 2–12. ^{1}H NMR spectra of (a) **1** and (b) **5** in CD_3OD/CD_2Cl_2 (50/50 = v/v, 1 mM) at 293 K. The numbering the Ph groups is the same as those in Figure2–8a.

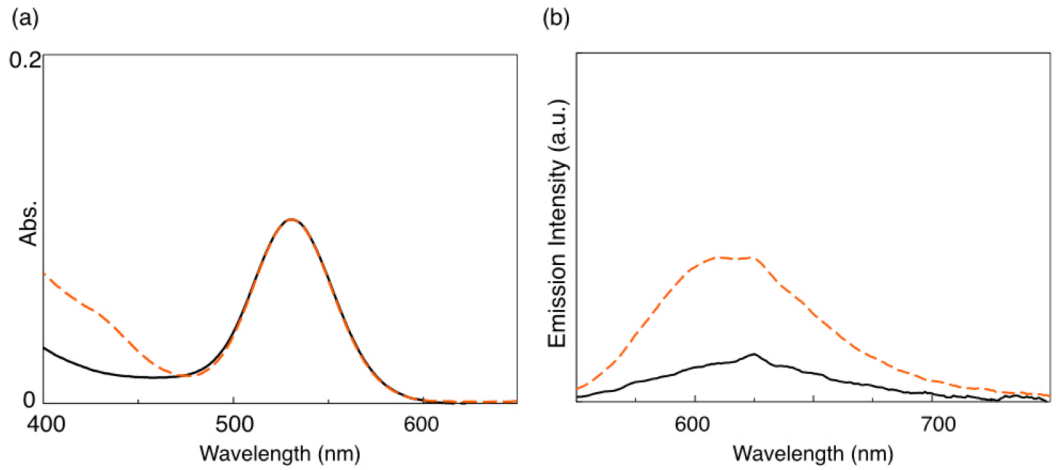


Figure 2–13. (a) Absorption and (b) photoluminescence spectra of **1** (solid lines, λ_{ex} = 530 nm) and **5** (dashed lines, λ_{ex} = 531 nm) in MeOH (2 μM) at 293 K.

制御を通じてクラスター表面での芳香環の配列をスイッチングできることが明らかになった。また、これらの二つのクラスター（**1** と **5**）の発光特性を比較するとピリジル基のプロトン化と同じ挙動が観測された。NMR において π–スタックの形成が示唆された **5** が **1** に比べて 4 倍程度発光強度が高かった（Figure 2–13b）。したがって、配位子環境での芳香環の配列変化の π–スタックの形成がクラスターの発光増大に関与していることが示唆された。

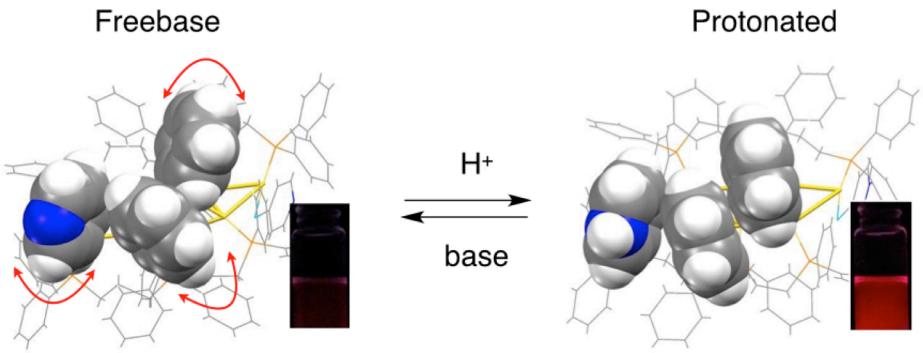


Figure 2–14. Schematic illustration of orientation change of aromatic rings and photoluminescence response up on pyridine protonation (**4** and **4'**).

上記で述べたように、ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスターはピリジル基のプロトン化によって発光強度が増大した。これに関連して、Jin らは$[Au_{25}(SR)_{18}]^-$の発光特性の置換基効果について報告している [17]。彼らは官能基（R）の電子供与性の増加がクラスターの発光を増大させると述べている。しかしながら、Au_8 クラスターではピリジル基のプロトン化により電子吸引性が増加するため、そのようなメカニズムでは解釈することができない。また、3–ピリジル異性体と 4–ピリジル異性体において同程度の発光増大が観測されたことから、配位子部位の共鳴構造からも解釈することができなかった。

これらのことから、観測された発光増大は電子的ではなく構造的な要因が主として関与していることが考えられる。上記で述べたように、結晶構造解析から配位子環境での芳香環の配列変化が観測され、そのπ–スタックの形成が発光増大に関与していることが示唆された。これに関連して、最近発光性金属錯体において配位子環境での立体障害が増加することで錯体の発光強度が増大することが報告されている[18, 19]。これらは基底状態と励起状態の構造変化が配位子部位の立体障害により抑制されることで、無輻射失活が減少するためであると述べられている。そのようなメカニズムは Au_8 クラスターでの挙動においても矛盾なく解釈することができた。このように、ピリジル基のプロトン化によるπ–スタックの形成が配位子の運動性を低下することで、基底状態と励起状態における構造変化を抑制して高い発光強度に繋がったと考えられる（Figure 2–14）。これらの結果から、Au_8 クラスターの発光効率がクラスター表面での配位子間相互作用をスイッチングすることで制御できることが明らかになった。

2–4. 結論

ピリジンチオラート修飾 Au_8 クラスターがピリジル基のプロトン化によって光学応答を示すことを明らかにした。これらのクラスターはピリジル基のプロトン化によって吸収帯および発光帯のレッドシフトと発光強度の増大を示した。吸収帯および発光帯のシフトについては異性体でシフト幅が大きく異なり、ピリジンチオラートの共鳴構造に依存していた。一方で、発光応答は光吸収応答とは異なるメカニズムであることが示唆された。構造解析よりにピリジル基のプロトン化前後で配位子環境の構造が変化していることがわかった。ピリジル基がフリーベース状態ではピリジル基とそれに隣接するジホスフィンのフェニル基がヘリーボーン状に配列していた。プロトン化状態においてはそれらの芳香環がπ–スタックを形成していた。このスタック形成が基底状態と励起状態の構造変化を抑制したためクラスターの発光が増大したと考えられる。同様に、電子吸引性のニトロ基を導入したフェニレンチオラート修飾クラスターにおいても同様の構造変化と発光増大が観測された。したがって、金クラスターの発光特性を配位子部位の構造設計を通じてチューニングできることが明らかになった。これらの結果は、金クラスターを有用な化学センサーとして応用するための設計指針となる。

2–5. 実験項

・ 装置・測定

UV-vis スペクトル測定は JASCO 製 V-670、発光スペクトル測定は JASCO 製 FP-6500 を用いてそれぞれ行った。発光スペクトル測定の測定モードは medium で行った。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析は Bruker Daltonics microOTOF を用いて行った。単結晶 X 線構造解析は Bruker AXS 製 SMART APEX II (Mo κ を線源とする)を用いて測定し、SHELX で解析した。 ^{1}H, ^{31}P NMR スペクトル測定は、JEOL 製 JNM-EX400 を用いて行った。^{1}H NMR 測定においては、各重溶媒の溶媒ピークでケミカルシフトの補正を行った。^{31}P NMR 測定においては、85% H_3PO_4 (in D_2O)が示すピークを 0.00 ppm に補正して解析した。元素分析は、共用機器管理センター委託分析部門に依頼し、ジェイ・サイエンス製マイクロコーダーJM-10, ヤナコ製 CHN コーダーMT-6 を用いて分析して頂いた。

・ 試薬

試薬と溶媒は市販のものをそのまま使用した。塩化金酸($HAuCl_4 \cdot nH_2O$, > 47.5 % for gold) はフルヤ金属から購入した。1,3-bis(diphenylphosphino)propane (97%)、4-mercaptopyridine(95%)、2-mercaptopyridine (99%)は Sigma-Aldrich から購入した。benzenethiol (98%)、4-nitrobenzenethiol (90%)、3-hydroxylpyridine (98%)、dimethylcarbamothioic chloride(97%)、methanesulfonic Acid (99%) は東京化成から購入した。HBF_4、Na_2SO_4(99%)、$MgSO_4$ (98%)、triphenylphosphine (97%)、diphenyl ether は和光純薬から購入した。MeOH (99.5%)、CH_2Cl_2 (99%)、Et_2O(99%)、CH_3CN (99%)、hexane (95%)、酢酸エチル (99.3%)、silica 60N (球状・中性, 40-50 μm) は関東化学から購入した。$[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$や$[Au_8(dppp)_4Cl_2](NO_3)_2$は既報に従い、$HAuCl_4 \cdot nH_2O$から 4 段階で合成した[12, 13]。チオラート修飾 Au_8 クラスター（**1–5**）は前章と同様の方法で合成した。

$[Au_8(dppp)_4(S4PyH)_2](BF_4)_4$ （**4'**•BF_4）の合成

$[Au_8(dppp)_4(S4Py)_2](NO_3)_2$ （**4**•NO_3）をメタノールに溶解し、過剰量の NaBF4 を添加して析出された。フィルターした後、水で洗浄した。ジクロロメタンに溶解し、 減圧下で溶媒を留去した後、得られた赤色の固体は、CH_2Cl_2/MeOH(1/1)に溶解 し、1M HBF_4 メタノール溶液を 10 モル等量加えて Et_2O を用いた蒸気拡散法に より結晶化し、赤色の菱形の結晶を得た。

・ 結晶構造解析データ

Empirical formula	$C_{121}H_{122}Au_8\ B_2Cl_4F_8N_2OP_8S_2$
Formula weight	3823.23
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 1 2/c 1
Unit cell dimensions	a = 33.432(6) Å α = 90°
	b = 17.913(3) Å β = 102.277(2)°
	c = 24.121(4) Å γ = 90°
Volume	14.115(4) Å3
Z	4
Density (calculated)	1.799 g/m^3
Absorption coefficient	8.531 mm^{-1}
F(000)	7261
Crystal size	0.07 x 0.16 x 0.26 mm3
Theta range for data collection	1.25 to 25.03°
Index ranges	-39 ≤ h ≤ 36, -20 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	24289
Independent reflections	12217 [R(int) = 0.0711]
Reflections with I > 2s(I)	7689

Completeness to theta = 26.73°	97.9 %
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.5900 and 0.2200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	12217 / 1001 / 696
Goodness-of-fit on F2	1.061
Final R indices [I > 2s(I)]	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1743
R indices (all data)	R1 = 0.1178, wR2 = 0.2099
Largest diff. peak and hole	2.443 and -3.480 eÅ^{-3}

2-6. 参考文献

(1) J. F. Parker, C. A. Fields-Zinna, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1289-1296.

(2) S. Knoppe, T. Burgi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1318-1326.

(3) K. Konishi, *Struct. Bonding* **2014**, *161*, 49-86.

(4) R. Jin, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1549-1565

(5) N. A. Sakthivel, A. Dass, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1774-1783.

(6) Q. Tang, G. Hu, V. Fung, D. E. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2793-2802.

(7) A. George, E. S. Shibu, S. M. Maliyekkal, M. S. Bootharaju, T. Pradeep, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 639-644.

(8) T. H. Wu, Y. Y. Hsu, S. Y. Lin, *Small* **2012**, *8*, 2099-2105.

(9) Y. Yang, X. L. Pei, Q. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16184-16191.

(10) H. Yang, F. Lu, Y. Sun, Z. Yuan, C. Lu, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 12846-12853.

(11) Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442-7445.

(12) N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *J.Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078-16081.

(13) M. Sugiuchi, J. Maeba, N. Okubo, M. Iwamura, K. Nozaki, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17731-17734.

(14) C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.

(15) H. G. Kim, C.-W. Lee, S. Yun, B. H. Hong, Y.-O. Kim, D. Kim, H. Ihm, J. W. Lee, E. C. Lee, P. Tarakeshwar, S.-M. Park, K. S. Kim, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3971-3974.

(16) H. W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 91-119.

(17) Z. Wu, R. Jin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2568-2573.

(18) S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5805-5813.

(19) C. E. McCusker, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8114-8120.

第 3 章

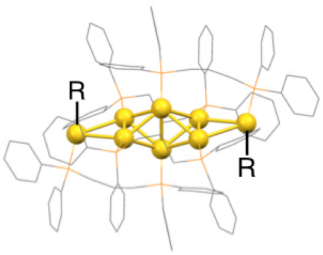
ジインと Au_8 クラスターの特異な Au–π 相互作用

3–1. 本章の概要

1 章、2 章より、[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターにおいて *exo* 位に結合した補助配位子がクラスターの光学特性に影響を与えることが明らかになった。本章では導入された補助配位子の π 系の拡張の効果を明らかにするため、新規にジイン修飾 Au_8 クラスターを合成した。単結晶 X 線構造解析により、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 Au_6 コアと相互作用していた。このような Au–π 相互作用はモノイン修飾 Au_8 クラスターでは観測されなかった。NMR および IR スペクトル解析からもジイン修飾 Au_8 クラスターでの Au–π 相互作用が示唆された。ジイン修飾クラスターの光学特性を調べたところ、ジインと Au_8 骨格の間の電子的なカップリングが明らかになった。これらの結果からジインと金クラスターの間の特異な Au–π 相互作用が明らかにされた。

3–2. 緒言

アルキニル配位子はσおよびπ結合が可能であるため、金クラスター表面で複雑な結合モチーフを形成することが予想される。アルキニル配位子で保護された金クラスターとしては、佃らが 2012 年に初めて組成が明確な $Au_{55}(C{\equiv}CPh)_{26}$ を合成したが、その構造は明らかにされていなかった[1]。その後、当研究室では Au_8[2] と Au_{13} クラスター[3] に対して atop モチーフでアルキニル配位子が導入されることを明らかにしている。また、Wang らは様々な構成金原子数のアルキニル修飾クラスターを合成し、それらの構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした[4–9]。その結果、これまでにアルキニル配位子の多様な結合モチーフが報告された。しかしながら、これらの配位子はすべてモノイン（C≡CAr）であり、π系の拡張されたジイン（C≡CC≡CAr）の報告例はこれまでになかった。そこで本章ではπ系の拡張による効果を明らかにするため、新規にアリール 1,3–ジイニル修飾 Au_8 クラスターを合成し、その構造を調べたところ特異な Au–π 相互作用が明らかになった。



$[Au_8(dppp)_4R_2]^{2+}$

R = —C≡C— **1**

R = —C≡C— N **2**

R = —C≡C—$(CH_2)_3CH_3$ **3**

R = —C≡C—C≡C— **4**

R = —C≡C—C≡C— N **5**

R = —C≡C— N **6**

R = —C≡C— C≡C— N **7**

3–3. 結果と考察

3–3–1. ジイン修飾 Au_8 クラスターの合成と構造

当研究室で見出したモノイン修飾 Au_8 クラスターの合成法[2]を参考して、ジイン修飾 Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}CPh)_2]^{2+}$;**4**, $[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$;**5**）を合成した。例えば、**4** は前駆体となる$[Au_8(dppp)_4]^{2+}$と buta-1,3-diyn-1ylbenzene の反応により得た。得られたクラスターは硝酸塩として結晶化により単離精製し、エレクトロスプレーイオン化質量分析（ESI MS）および NMR 解析により同定した。

フェニルブタジイニル修飾 Au_8 クラスター（**4**）の単結晶 X 線構造解析に成功した。**4** の金骨格構造は、辺共有双四面体の両端に *exo* 位金原子が結合した[core+*exo*]–型であった（Figure 3–1b）。モノイン型 **1** と比較すると、わずかな違いが観測された。Au_6 辺共有双四面体の内での金–金間結合距離および角度は **1** と **4** でほとんど変わらなかった（Table 3–1）。しかしながら、**4** の Au_6 コアと exo 位金原子の結合距離は 3.048, 3.180 Å であり、モノイン型に比べて長かった。また、結合角も **1** と異なっており、*exo* 位金原子が長軸方向からずれて配置されて骨格構造が歪んでいた（Figure 3–1f）。

Table 3–1. Selected bond lengths and angles of **1** and **4**.

	1	**4**
Distance Au-Au(Å)		
core-exo	2.931, 3.091	3.048, 3.180
Bitertrahedral core	2.628–2.865	2.649–2.881
Angle Au-Au-Au(º)		
core-exo	114.64–119.55	120.71–127.21
Bitertrahedral core	55.86–63.29	55.61–63.81

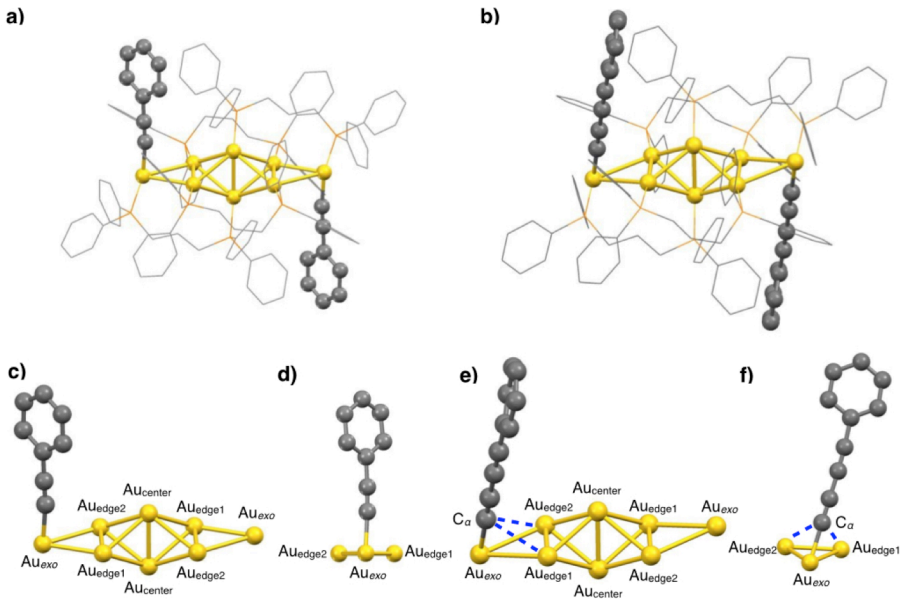


Figure 3–1. X-ray crystal structures of (a) **1** and (b) **4**. Partial structures of **1** (front view; c and side view; d) and **4** (front view; e and side view; f).

4 の結晶構造は、ジイニル配位子が Au_6 コアと接触していることも明らかにした。部分構造で示すように（Figure 3–1e, f)、ジイニルユニットは明確に Au_8 骨格側に傾いていた（Au_{edge}–Au_{exo}–C_α : 65.7, 77.5 Å)。ジイニルユニットの末端炭素（C_α）は Au_6 辺共有双四面体のエッジの金原子（Au_{edge}）と近接していた。Au_{edge}– C_α 距離は 2.98, 3.26 Å であり、van der Waals 半径の和（3.36 Å）よりも明らかに短かった。したがって、末端炭素は双四面体のエッジの金原子と相互作用していることが示唆された。そのような相互作用はモノイン型 Au_8 クラスター（**1**）では観測されなかった。Au_{edge}– C_α 距離は 3.41, 3.53 Å であり、**4** や van der Waals 半径の和よりも長かった。モノイン配位子は Au_8 骨格に対して傾いてはおらず、四面体の端に結合した三角形に対してほぼ垂直に配向していた。これらの結果から、モノイニル配位子は一つの金原子とのみ結合するのに対して、ジイニル配位子は結合するだけでなく、近接する金原子と相互作用していることがわかった。

Table 3–2. Selected structural parameters of **1**, **3** and **4**.[a]

	1	**3**	**4**
Au_{edge}–Au_{exo}	2.93, 3.02 Å	2.94, 3.03 Å	3.05, 3.18 Å
Au_{edge}–C_{α}	3.41, 3.53 Å	3.24, 3.44 Å	2.98, 3.26 Å
Au_{exo}–C_{α}	2.02 Å	2.02 Å	2.00 Å
Au_{edge}–Au_{exo}–C_{α}	84.8, 86.7 º	79.2, 83.4 º	65.7, 77.5 º
Tilted angle [b]	2.0 º	5.1 º	14.2 º

[a] For atom labeling, see Figure 3–1. [b] Angle between the terminal Au_3 triangles and the mean plane composed of four Au_{edge} atoms.

上記述べたように、ジイン修飾 Au_8 クラスター（**4**）にはアルキニル配位子の末端炭素（C_{α}）が関与した分子内相互作用があり、その一方でモノイン型クラスター（**1**）ではそのような相互作用は観測されなかった。このような相互作用の要因の一つとして立体的な効果があげられる。**1** ではアルキニル配位子のフェニル基が C_{α}≡C の Au_{edge} への近接を立体障害により制限している可能性がある（Figure 3–1a）。しかしながら、そのような立体的な効果はほとんど関与していないことが 1–ヘキシニル修飾クラスター（**3**）において観測された。**3** では **1** に比べて C_{α}≡C が僅かに Au_6 コアに傾き、**1** での立体障害が確認された。また、**3** の Au_{edge}–C_{α} の距離も **1** と比較して短くなっていたが、その距離は VDW 半径付近であり、**4** に比べて明らかに長かった。このように、**3** では **1** と同様に C_{α}≡C が関与した相互作用はないことがわかった。したがって、ジイン修飾 Au_8 クラスターで観測された引力的な相互作用は立体的な要因というよりはむしろ電子的な要因が関与していることが示唆された。

結晶構造解析から、モノインとジインでは Au_8 クラスター表面で異なる結合形式で修飾されることが明らかにされた。これに関連して、佃らは EXAFS 解析からアルキン配位子のみで保護された金クラスターにおいてモノイン配位子は多座配位で導入されることを明らかにしている [10]。実際、いくつかのグループにより単結晶 X 線構造解析によりモノイン配位子が様々な結合モチーフを示すことが報告されている [8]。モノインのみ

で保護された金クラスターでは末端炭素が σ–結合および π–結合するため、L 字型 (a) や直線型モチーフ（b）を形成することがわかっている（Figure 3–2)。ホスフィンと共に保護された金クラスターでは L 字型（d）や直線型モチーフ（e）を取ることが明らかにされている。また、当研究室で見出された Au_8 クラスターや Au_{13} クラスターでは単座で配位して atop の結合モチーフを示すことが明らかにされている（Figure 3–2e）[2, 3]。これらに対して、ジイン配位子では末端炭素が σ で単座配位するだけでなく、近接した金原子と相互作用していた（Figure 3–2f)。そのような結合モチーフはモノイン修飾金クラスターには報告例のないジイン配位子特有のモチーフであることがわかった。

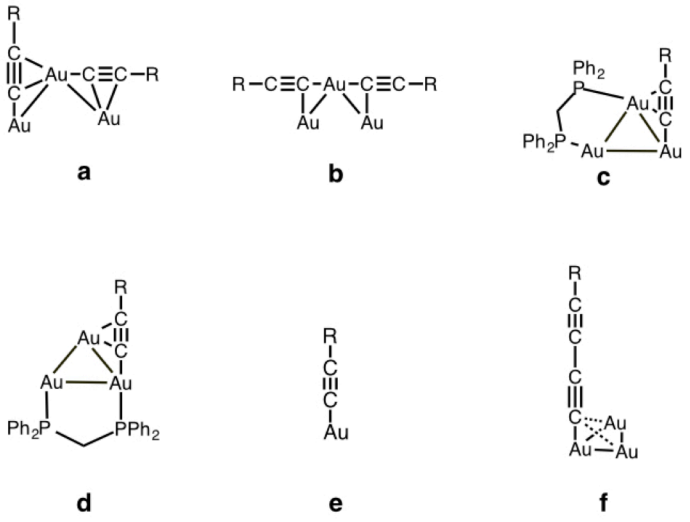


Figure 3–2. Reported binding motifs of gold clusters.

続いて、これらの構造が溶液中において保持されていることを明らかにするため、NMR 解析を行った。前章で述べたように、Au_8 クラスターの配位子環境の構造の違いは ^{1}H NMR スペクトルの芳香環領域において反映されることがわかっている。ジイン型 Au_8 クラスター（**4**）では、従来の[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターと同様に、アルキニル配位子のフェニル基とジホスフィンが有する四種類のフェニル基に由来するプロトンシグナルが芳香環領域に観測された（Figure 3–3b）。モノイン型クラスター（**1**）と比較するとジホスフィンのフェニル基に由来するいくつかのプロトンシグナルがシフトしていた（Figure 3–3, Table 3–3）。アルキニル配位子に近接したジホスフィンのフェニル基（Ph2）の *o*–位のプロトンシグナルが最も大きくシフトしていた（Δδ = –0.12 nm）。同様に、その他のアルキニル基に近接した Ph1 や Ph2 のいくつかのプロトンシグナルもわずかにシフトしていた。これらの挙動は、結晶中で観測されたモノイン型 **1** とジイン型 **4** の Au–π 相互作用の有無の違いによる配位子環境の構造の差違を反映していることが示唆された。したがって、結晶中で観測されたジイン修飾 Au_8 クラスターの構造は溶液中においても保持されていることがわかった。

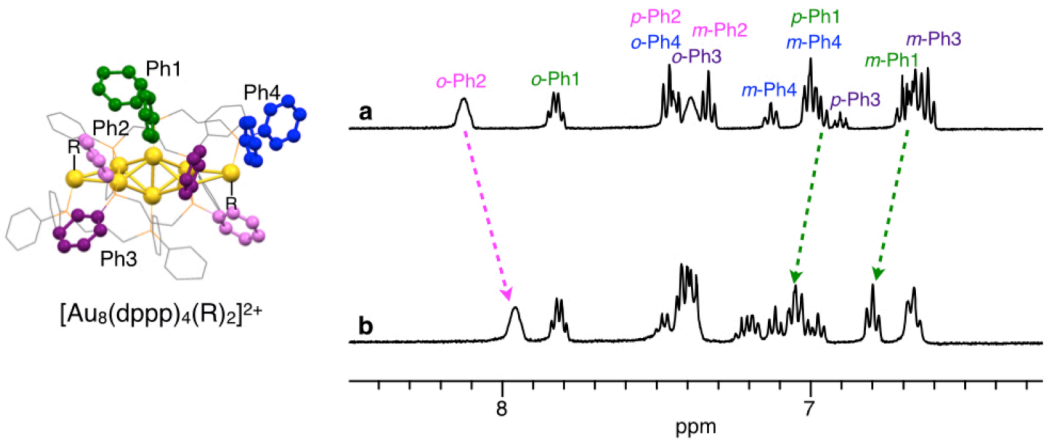


Figure 3–3. ^{1}H NMR spectra of (a) **1** and (b) **4** in CD_3OD/CD_2Cl_2 (50/50 = v/v, 1 mM) at 293 K. For the numbering of Ph group, see left structure.

Table 3–3. ^{1}H NMR assignments for the Ph protons of monoynyl-type (**1**) and diynyl-type (**4**).

Protons [b]	**1** (ppm)	**4** (ppm) [c]	Δδ (ppm)
o–Ph1	7.89	7.88	–0.01
o–Ph2	7.72	7.60	–0.12
o–Ph4	7.50	7.51	0.01
p–Ph4	7.43	7.44	0.01
p–Ph2, *o*–Ph3, *m*–Ph4	7.30	7.32	0.02
p–Ph1	7.24	7.28	0.04
m–Ph2, *p*–Ph3,	7.09	7.13	0.04
m–Ph1	6.99	7.05	0.06
m–Ph3	6.77	6.78	0.01

In CD_3OD/CD_2Cl_2 (50/50 = v/v, 1 mM) at 293 K.

その他のジイン修飾クラスター（**5**）についても ^{1}H NMR 解析から **4** と同様の配位子部位の構造を有していることわかった。Figure 3–4 に示すように、末端にピリジル基を有するモノイン型 **2** とジイン型 **5** ではアルキニル配位子に近接するジホスフィンのフェニル基（Ph1 や Ph2）のプロトンシグナルが明確にシフトしていた。また、ジイン型クラスター（**4** と **5**）は末端官能基に関わらずそれらの Ph1 や Ph2 のプロトンシグナルは同じ位置に観測された。したがって、**5** においてもジインと Au_8 骨格が相互作用していることが示唆された。一方で、その他のモノイン型クラスター（**3**, **6**, **7**）はそのような構造変化は全く観測されなかった。これらの結果から、ジイン型クラスターにおいて特異的に構造変化が起こっていることが明らかにされた。

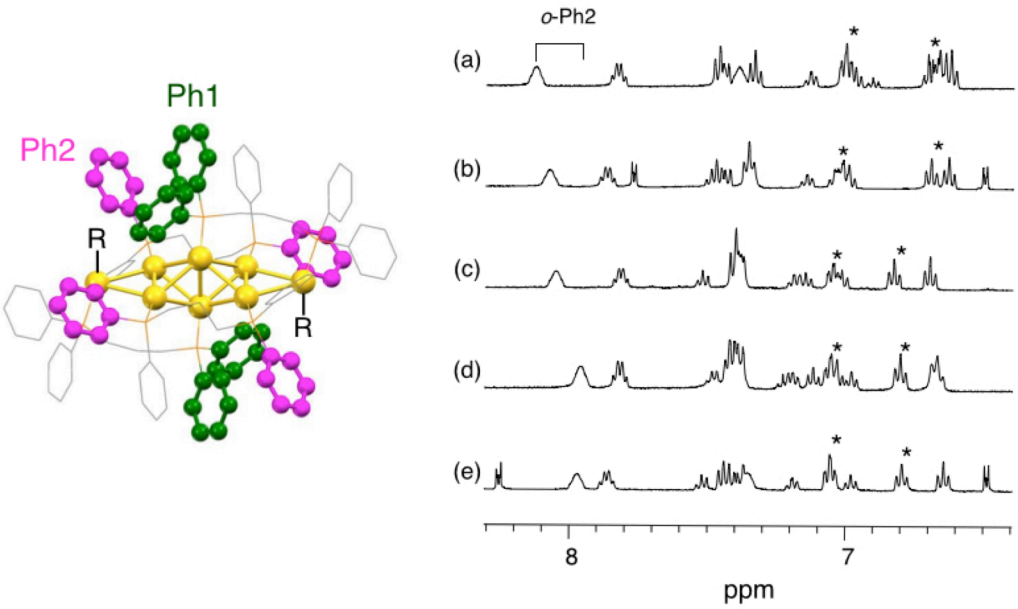


Figure 3–4. ^{1}H NMR spectra of (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4** and (e) **5** in CD_3OD/CD_2Cl_2 (50/50 = v/v, 1 mM) at 293 K. For the numbering of Ph groups, see left structure.

.

3-3-2. Au_8 骨格とジインの逆供与性の相互作用

Au_6 コアと C_α の間での引力的な相互作用にはジイニル配位子のπ系が関与していると考えられる。C≡C 結合について詳細に調べるため、IR スペクトルを測定した。ジイン修飾 Au_8 クラスター（**4**）は 2054, 2179 cm^{-1} に二つのピークが観測された（Figure 3–5c）。一方で、クラスター**4** に対応する金単核錯体（$Ph_3PAuC{\equiv}CC{\equiv}CPh$）は 2134, 2181 cm^{-1} に二つの C≡C 結合のストレッチングピークを示すことが報告されているが、それらのピークは帰属されていなかった。長波長側の 2054 cm^{-1} のピークを$[Au_8]^{2+}$に直結した C_α≡C 結合のストレッチングに由来するピークと帰属すると、この単核錯体と比較して、80 cm^{-1} もレッドシフトしていた。一方で、金骨格から遠方にある C≡C 結合のストレッチングピークはほとんど同じ位置に観測された（$\Delta\nu$ = 8 cm^{-1}）。これらの結果は、

Table 3–4. The terminal C_α≡C stretching peaks of alkynyl–modified Au_8 clusters (**1**–**6**).

Cluster		–C≡C– stretching peak (cm^{-1})
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPh)_2]^{2+}$	; **1**	2101
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$	; **2**	2107
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CBu)_2]^{2+}$	; **3**	2113
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}CPh)_2]^{2+}$	; **4**	2054
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$	; **5**	2060
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC_6H_44Py)_2]^{2+}$	; **6**	2100
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC_6H_4C{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$	; **7**	2100

結晶中で観測された Au–π 相互作用と矛盾しない結果であった。これに関連して、佃らは金クラスターにおいて多座配位性を示すアルキニル配位子の C≡C のストレッチングピークが 2000 cm^{-1} 付近にシフトすることを報告している。彼らはこのシフトに金クラスターから配位子のπ*軌道への逆供与が関与していると述べていた。したがって、ジイン修飾 Au_8 クラスターでの C≡C のストレッチングピークのレッドシフトにもπ逆供与が関与していると考えられる。

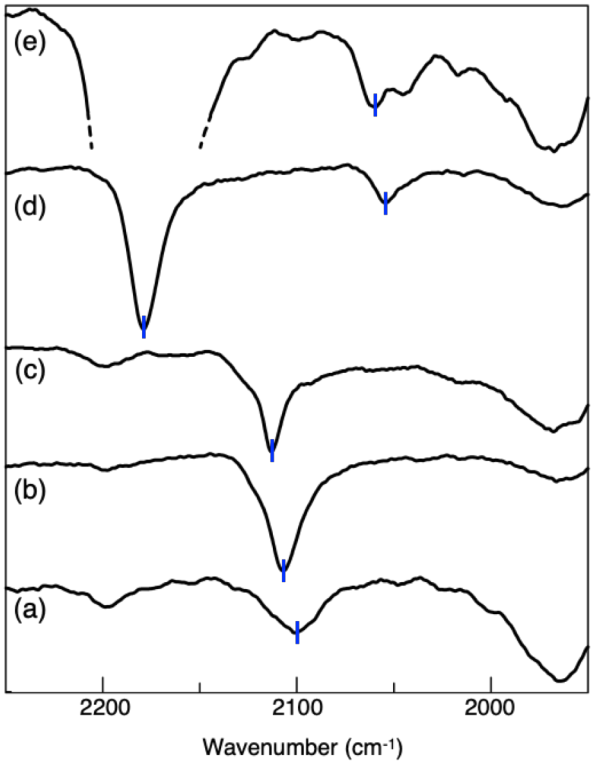


Figure 3–5. IR spectra (KBr pellet) of (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, (d) **4**, (e) **5** and (f) **6** at room temperature.

アルキニル修飾 Au_8 クラスター（**1–7**）の末端の C_α≡C のストレッチングピークを比較した（Table 3–4）。ジイン修飾クラスター（**3** と **4**）は末端官能基に関わらず 2050 cm^{-1} 付近にピークを示した。一方で、モノイン型クラスターは 2100 cm^{-1} シグナルが観測された。このようなピークの長波長シフトはジイン型クラスターにおいてのみ観測された。これらの結果は単結晶 X 線構造解析や NMR 解析の結果と一致し、ジイン型クラスターのみが Au–π 相互作用を示すことを明らかにした。

上記で述べたように、ジイン修飾 Au_8 クラスターにおいて配位子の末端炭素（C_α）と Au_6 コアの間に引力的な相互作用があることがわかった。これに関連して、ジイン配位子はモノイン配位子に比べてπ*のエネルギーレベルが低いため、わずかにπ逆供与性が強いことが知られている [11, 12]。一方で、四電子系金クラスターでは価電子が金骨格全体に非局在化することで芳香環の C–H と静電的な相互作用を示し、金クラスターが電子ドナーとして働くことが明らかにされている [13]。特に[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターでは Au_6 コアの辺共有四面体に価電子が偏っていることが理論計算によりわかっている [14]。これらのことから、ジイン修飾 Au_8 クラスターで観測された相互作用は四電子系 $[Au_8]^{2+}$の 6(sp)からジイニルユニットのπ*への逆供与が関与していると考えられる（Figure 3–6）。

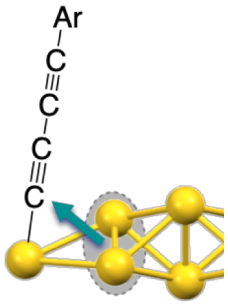


Figure 3–6. Schematic illustration of back–donation–like interactions involving the electron donation from Au_6 core to butadiynyl unit.

ジイン修飾クラスター特有の Au–π 相互作用についてより詳細に調べるため、**1** および **4** の DFT 計算を行なった。Figure 3–7 に示したように、**1** と **4** の HOMO と LUMO は同じような軌道分布を示していた。明らかな違いはより低いエネルギーの被占軌道においてみられた。特に、**4** において Au_6 コアの Au_{edge} 原子周辺に位置した超原子クラスターの軌道と C_α≡C の π 軌道の間に結合性相互作用が HOMO–2 と HOMO–4 で確認された。それらは相互作用には C_α≡C に対して垂直な π 軌道（e.g., π_{2py}, π_{2pz}）が関与していた（Figure 3–8）。そのため、ジイン修飾 Au_8 クラスターで観測された引力的な相

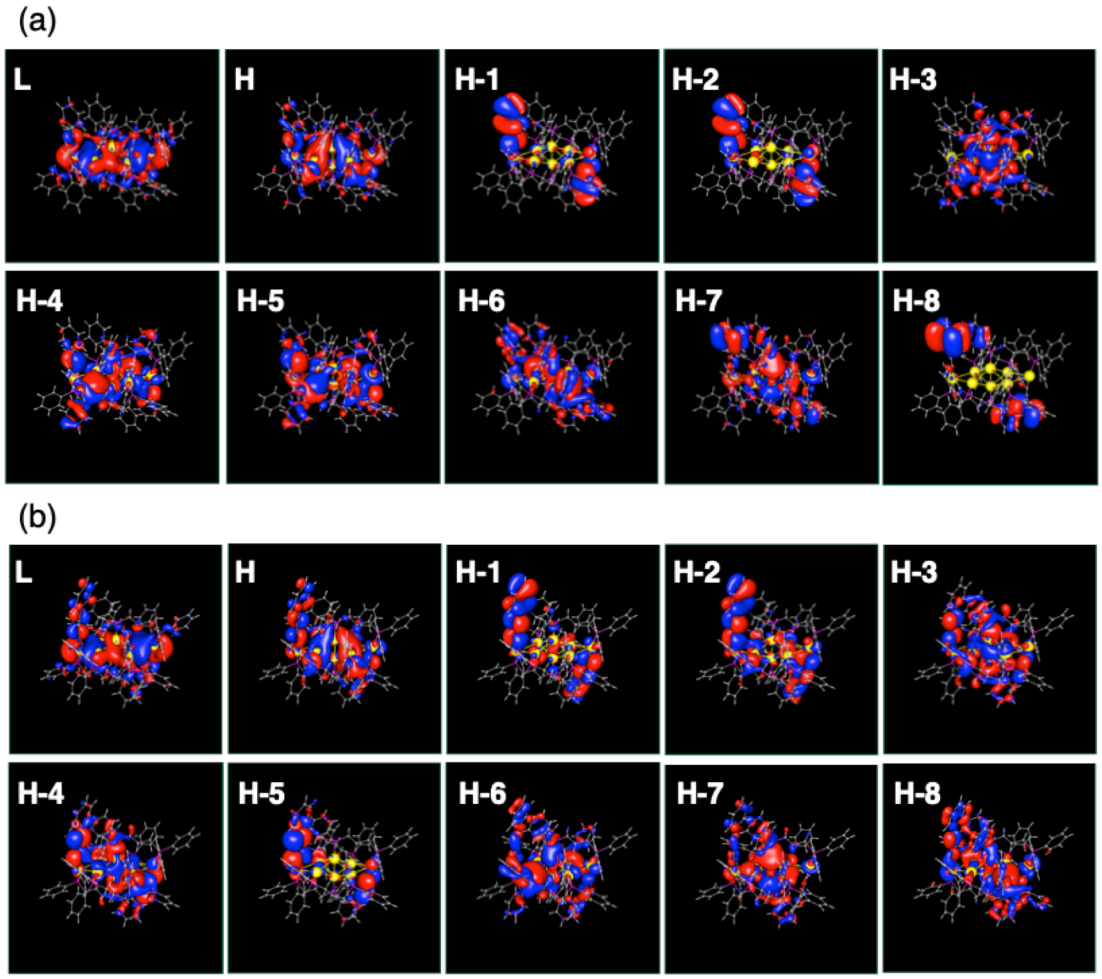


Figure 3–7. Selected molecular orbitals of (a) **1** and (b) **4**.

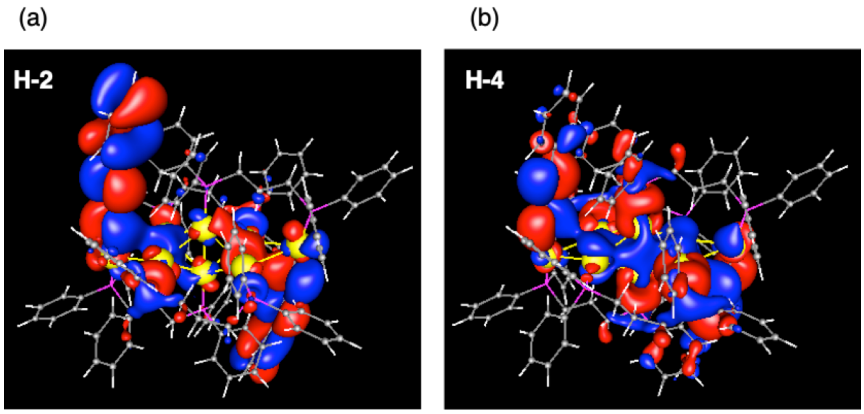


Figure 3–8. DFT molecular orbital plots for (a) HOMO–2 and (b) HOMO–4 of **4**.

互作用は、二つのπ軌道と価電子の間の増強された相互作用であることが示唆された。一方で、モノイン修飾クラスター（**1**）ではクラスターの超原子軌道と C_{α}≡C のπ軌道の間の結合性相互作用は HOMO–8 までの被占軌道ではみられなかった（Figure 3–8）。これに関連して、自然結合性軌道（NBO）解析は **4** において **1** よりも Au_{edge} がより正の電荷を、C_{α}≡C ユニットが負の電荷を帯びていることを明らかにした（Figure 3–9）。**4** の Au_{edge} の自然原子電荷は+0.087, +0.069 であり、**1** に比べて僅かに正の電荷を帯びていた。また、**4** の C_{α}≡C ユニットの電荷は–0.653 であり、**1** よりも負に帯電していた。これらの結果は、Au_6 コアとジインの電子的な相互作用の逆供与性を反映しているかもしれない。

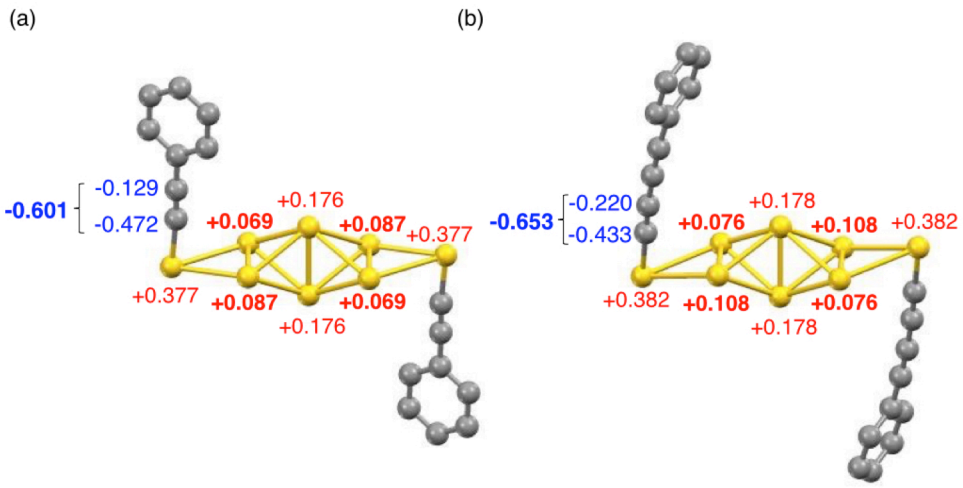


Figure 3–9. Natural atomic charges of selected atoms of (a) **1** and (b) **4**.

3-3-3. ジイン修飾 Au_8 クラスターの光学特性

1 章で述べたように、[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターは孤立吸収帯を 500– 540 nm 程度に示すことがわかっている。ジイン修飾 Au_8 クラスター**4** は 520 nm に孤立した強い吸収帯を示し、モノイン型クラスター**1** に比べて 11 nm レッドシフトしていた。そのような吸収帯のレッドシフトは末端にピリジル基を有するクラスター**2** と **5** の間の比較においても観測された（Figure 3–10a, 512 → 524 nm）。その他のモノイン型クラスター（**6** と **7**）は官能基に関わらず 510 nm 付近に吸収帯を示した。Figure 3–10b にまとめたように、モノイン型とジイン型クラスターの間には 10 nm の吸収帯の位置の違いが観測された。この吸収帯は金骨格内での金–金（6sp）間 HOMO–LUMO の電子遷移に由来することが理論計算により明らかにされている [14]。したがって、これらの結果から Au_8 クラスターにおけるジイニル配位子の π 電子の金骨格への電子的な効果が示唆された。

Table 3–5. The terminal –C≡C– stretching peaks of alkynyl–modified Au_8 clusters (**1**–**6**).

Cluster		λ_f (nm)	λ_c (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPh)_2]^{2+}$	; **1**	509	509	0
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$	; **2**	512	531	19
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}CPh)_2]^{2+}$	; **4**	520	520	0
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$	; **5**	524	543	19
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC_6H_44Py)_2]^{2+}$	; **6**	511	515	4
$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC_6H_4C{\equiv}C4Py)_2]^{2+}$	; **7**	512	515	3

以前、当研究室ではピリジルエチニル修飾クラスター（**2**）はピリジル基のプロトン化により吸収帯がレッドシフトする（Δλ = 19 nm）ことを明らかにしている。この吸収帯のシフトはピリジルエチニルユニットの共鳴構造から解釈することができた[2]。ジイン型クラスター（**5**）もピリジル基のプロトン化により吸収帯が明確にシフトした。例えば、**5** の MeOH 溶液（10 μM）に $MeSO_3H$ を 150 当量加えたところ、吸収帯が 524 nm から 543 nm へとレッドシフトした。滴定操作により得られた挙動から等吸収点が

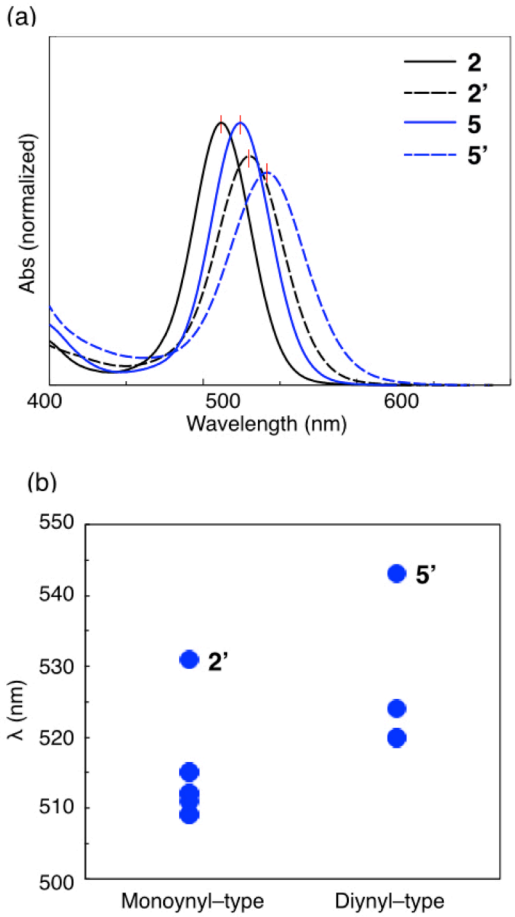


Figure 3–10. (a) Absorption spectra of pyridyl–modified Au_8 clusters (solid line, back; **2**, blue; **5**) and protonated forms (dotted line, black; **2'**, blue; **5'**). Absorption band wavelength of monoynyl–type (**1**, **2**, **2'**, **6**, **6'**, **7** and **7'**) and diynyl–type Au_8 clusters (**4**, **5**, and **5'**).

観測されたことからこの吸収帯のシフトはピリジル基のプロトン化に起因していることがわかった。吸収帯のシフトの程度はモノイン型とジイン型で全く同じであった（Figure 3–10a, Table 3–5）。**2'**の吸収帯のシフトは共鳴構造として末端ピリジル基で生じたカチオンが金骨格近傍までカチオンが移動し、金コアの電子状態に影響を与えることがわかっている。したがって、**5'**での 19 nm のシフトも金骨格近傍までカチオンが移動することによって起こることが示唆された。しかしながら、プロトン化状態におけるモノイン型 **2'**とジイン型 **5'**の吸収帯の位置が大きく異なっていた（Figure 3–10b）。この結果はジイン型ではプロトン化状態 **5'**でも配位子と金骨格の間の Au–π 相互作用が保持されていることを示唆した。実際、**5** および **5'**の ^{1}H NMR スペクトルを比較したところ、ジイニル配位子近傍のフェニル基（Ph1 や Ph2）のプロトンシグナルはほと

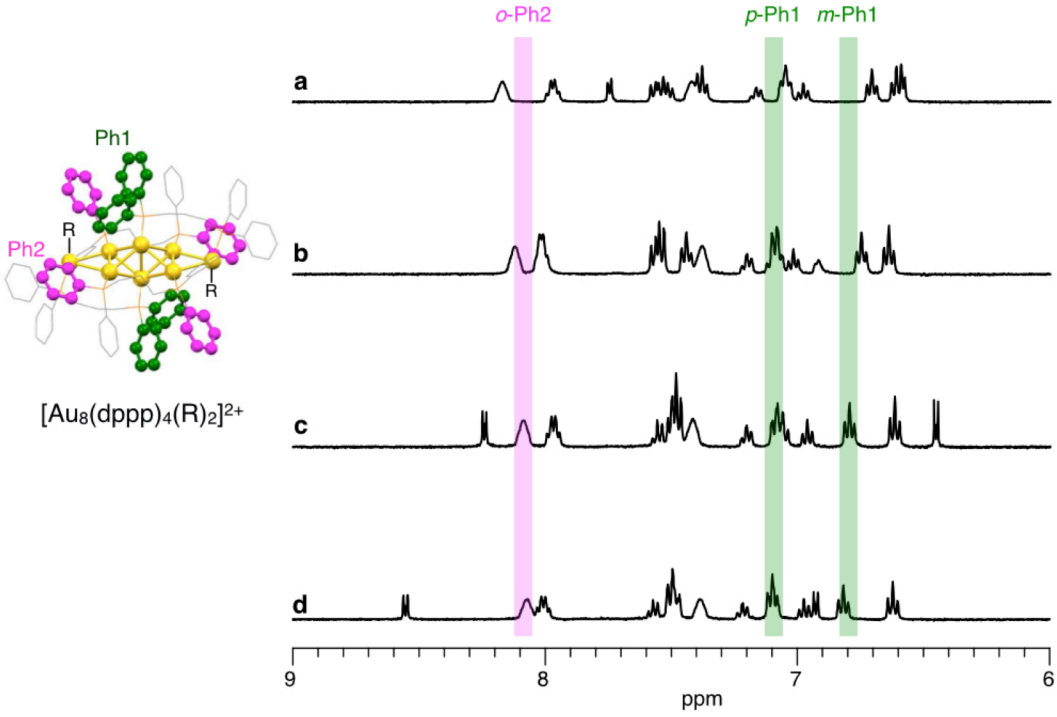


Figure 3–11. ^{1}H NMR spectra of **2** (a) and **5** (b) in CD_3OD (0.5 mM) at 293K before and after (**2'**; c and **5'**; d) the addition of $MeSO_3H$ (4 molar eq.).

んど同じ位置に観測された(Figure 3–11)。溶液中におけるジイニル配位子近傍の構造はプロトン化前後においてほとんど変化せず、Au_8 骨格とジインの間の相互作用は保持されていることが確認された。これらの結果から、**5** のプロトン化により Figure 3–12 に示したような共鳴寄与体（**5'a–c**）が形成されていることが示唆された。プロトン化状態 **5'**においても全ての共鳴寄与体で Au–π 相互作用を保持し、カチオンが金骨格近傍まで移動した **5'b** や **5'c** を形成することできるため、アルキニル修飾 Au_8 クラスターの中で最も長波長に孤立吸収帯を示したと考えられる。

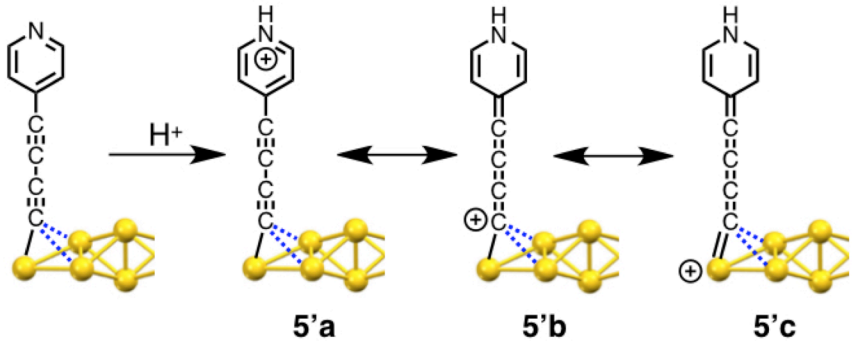


Figure 3–12. Schematic illustrations of the protonation of **5** to **5'**.

フェニレンでπ系を拡張したモノイン型クラスターについてピリジル基のプロトン化における挙動を調べた。例えば、**6** の MeOH 溶液（10 μM）に $MeSO_3H$ を 150 当量加えたところ、吸収帯が 511 nm から 515 nm へと僅かなシフトしか示さなかった（Table 3–5）。この僅かなシフトは **7** でも共通して観測されたことから、π系をフェニレンで拡張していることが要因であることがわかった。これに関連して、二つの芳香環が連結されている場合、片方の芳香環がカチオン化されるとそれらの芳香環が直交することでそれらの共役系が切断されることが報告されている [16]。**6** や **7** においてもピリジル基の

プロトン化によりそのような共役系の切断が起こったため僅かなシフトしか示さなかったと考えられる。すなわち、プロトン化により生じたカチオンが金骨格近傍まで伝搬されず遠方でのみカチオンが非局在化して金骨格に与える電子的な効果が著しく弱くなったことが示唆された（Figure 3–13）。このように、ピリジル基のプロトン化による Au_8 クラスターの光学応答を利用することでπ系の電荷の移動性について評価できることがわかった。

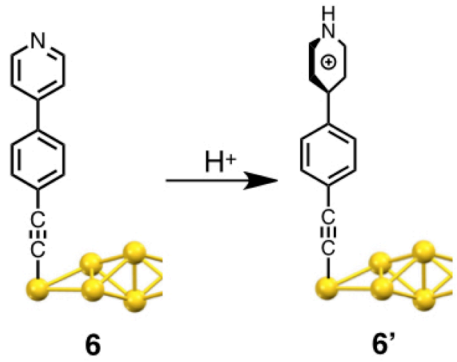


Figure 3–13. Schematic illustrations of the protonation of **6** to **6'**.

3–4. 結論

初めてジイン配位子を有する金クラスターの合成に成功した。単結晶 X 線構造解析および IR スペクトル解析から、このジイン修飾 Au_8 クラスターではモノイン型にはない特異な Au–π 相互作用が発現することがわかった。また、NMR 解析によりそのような相互作用は溶液中においても保持されていることが示唆された。この相互作用はジイン型クラスターのみで観測されたことから、Au_8 骨格からジインの π^*への逆供与が関与していることが示唆された。クラスターの光学特性について調べたところ、ジインと金骨格の間に電子的な相互作用が観測された。これらの結果は、金クラスターの価電子(6s)がジインの C≡C を活性化していることを明らかにした。このように、分子性の金クラスターでは単核錯体には見られない新たな機能が発現することがわかった。したがって、金クラスターはジインなどの共役 π 系と特異な反応性を示すことが期待される。

3–5. 実験項

・ 装置・測定

UV-vis スペクトル測定は JASCO 製 V-670、発光スペクトル測定は JASCO 製 FP-6500 を用いてそれぞれ行った。発光スペクトル測定の測定モードは medium で行った。エレクトロスプレーイオン化（ESI）質量分析は Bruker Daltonics microOTOF 用いて行った。単結晶 X 線構造解析は Bruker AXS 製 SMART APEX II (Mo κ を線源とする)を用いて測定し、SHELX で解析した。^{1}H, ^{31}P NMR スペクトル測定は、JEOL 製 JNM-EX400 を用いて行った。^{1}H NMR 測定においては、各重溶媒の溶媒ピークでケミカルシフトの補正を行った。^{31}P NMR 測定においては、85% H_3PO_4 (in D_2O)が示すピークを 0.00 ppm に補正して解析した。元素分析は、共用機器管理センター委託分析部門に依頼し、ジェイ・サイエンス製マイクロコーダーJM-10, ヤナコ製 CHN コーダー MT-6 を用いて分析した。

・ 試薬

試薬と溶媒は市販のものをそのまま使用した。

塩化金酸（$HAuCl_4$・$n$$H_2O$, > 47.5% for gold）はフルヤ金属から購入した。1,3-bis(diphenylphosphino)propane（97%）、diisopropylamine（99.95%）、 triethylamin（99.5%）は Sigma-Aldrich から購入した。Triisopropylsilylacetylene（95%）、N-bromosuccinimide（99.0%）、*n*-butylamine（99.0%）、hydroxylamine hydrochloride (97.0%)、1M TBAF in THF、 4-aminophenylboronic acid pinacol ester（98%）、4-bromopyridine hydrochloride（98%）、Na_2CO_3、$Pd(PPh_3)_4$（98%）、trimethylsilylacetylene（98%）は東京化成から購入した。2-methylbut-3-yn-2-ol（98%）、CuCl（99.9%）、KOH（85%）、$NaNO_2$（97%）、HBF_4、KI（99.5%）、$Na_2S_2O_3$、$Pd(PPh_3)_2Cl_2$、Na_2CO_3、4-bromoiodobenzene（98%）、 Na_2SO_4（99 %）、 $MgSO_4$（98 %）、triphenylphosphine（97 %）は和光純薬から購入した。MeOH（99.5%）、CH_2Cl_2（99%）、Et_2O（99%）、CH_3CN（99%）、$CHCl_3$（99%）、 hexane（95%）、 酢酸エチル（99.3%）、

CuI（I）（99%）、silica 60N（球状・中性, 40-50 μm）は関東化学から購入した。NaOH（97%）はナカライ テスクから購入した。

$[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$、$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPh)_2](NO_3)_2$、$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CBu)_2](NO_3)_2$ は、既報に従い $HAuCl_4$・$n$$H_2O$ から 5 段階で合成した [2]。Buta-1,3-diyn-1ylbenzene は既報に従って ethynylbenzene から 2 段階で合成した [17]。4–Iodopyridine は既報に従って 4–aminopyridine から合成した [18]。4–Triisopropylsilyl–1,3–butadiyne は既報に従って 3 段階で trimethylsilylacetylene から合成した [19]。4–(4–iodophenyl)pyridine は既報に従って 2 段階で 4–bromopyridine から合成した [20, 21]。((4–ethynylphenyl)ethynyl)triisopropylsilane は既報に従って 3 段階で trimethylsilylacetylene から合成した [22]。

・ 合成

アルキニル配位子の合成

4–((Triisopropylsilyl)–buta–1,3–diyl–1–yl)pyridine の合成

4-iodopyridine (1.78 g, 8.69 mmol, 1.5 eq.)、4-triisopropylsilyl-1,3-butadiyne (1.20 g, 5.79 mmol)、$Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.20 g, 0.29 mmol, 0.05 eq.)、CuI (0.044 g, 0.23 mmol, 0.04 eq.)を Et_3N 150ml に溶解した。凍結脱気を三度行った後、窒素雰囲気下 50 ºC で 40 時間撹拌した。常温に戻し、濾過した後に減圧下で溶媒を 留去した。シリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2: Et_2O=1:1)で分離精製し、褐色の固体(1.56 g, 95%)を得た。^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.26 (d, 2H), 7.36 (d, 2H) 7.36 (s, 21H).

4–(buta–1,3–diynyl)pyridine の合成

4-((triisopropylsilyl)-buta-1,3-diy-1-yl)pyridine (206 mg, 0.728 mmol,)、1M TBAF in THF (0.800 ml, 8.00 mmol, 1.1 eq.)を THF 30 ml に加えて、窒素雰囲気下 0 ºC で 10 分間撹拌した。水を加えて希釈した後、Et_2O を用いて抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2: Et_2O=1:1)で分離精製し、白色の固体(231 mg, 85%)を得た。^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.26 (d, 2H), 7.36 (d, 2H), 2.59 (s, 1H).

4–((Triisopropylsilyl)–buta–1,3–diyl–1–yl)pyridine の合成

4-iodopyridine (1.78 g, 8.69 mmol, 1.5 eq.)、4-triisopropylsilyl-1,3-butadiyne (1.20 g, 5.79 mmol)、$Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.20 g, 0.29 mmol, 0.05 eq.)、CuI (0.044 g, 0.23 mmol, 0.04 eq.)を Et_3N 150ml に溶解した。凍結脱気を三度行った後、窒素雰囲気下 50 ºC で 40 時間撹拌した。常温に戻し、濾過した後に減圧下で溶媒を 留去した。シリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2: Et_2O=1:1)で分離精製し、褐色の固体(1.56 g, 95%)を得た。^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.26 (d, 2H), 7.36 (d, 2H) 7.36 (s, 21H).

4–(4–((trimethylsiliy)ethynyl)phenyl)pyridine の合成

4-(4-iodophenyl)pyridine (200 mg, 0.711 mmol) trimethylsilylacetylene (104 mg, 1.07 mmol)、$Pd(PPh_3)_4$ (41.1 mg, 0.0356 mmol, 0.05 eq.)、CuI (6.7 mg, 0.0356 mmol, 0.05 eq.)を Et_3N 5 ml と THF 10 ml に溶解した。凍結脱気を三度行った後、窒素雰囲気下 60 ºC で 21 時間撹拌した。常温に戻し、濾過した後に減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2: Et_2O=6:1)で分離精製し、褐色の固体(131 mg, 73%)を得た。^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.66 (d, 2H), 7.58 (s, 4H), 7.49 (d, 2H), 0.27 (s, 9H).

4–(4–ethynylphenyl)pyridine の合成

4-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)pyridine (100 mg, 0.398 mmol)、1M TBAF in THF(0.398 ml, 0.398 mmol, 1 eq.)を THF 20 ml に加えて、窒素雰囲気下 0 ºC で 20 分間撹拌した。水を加えて希釈した後、Et_2O を用いて抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2: Et_2O=6:1)で分離精製し、白色の固体(64.4 mg, 90%)を得た。^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.68 (d, 2H), 7.61 (s, 4H), 7.50 (d, 2H), 3.18 (s, 1H).

4–((4–((triisopropyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)pyridine の合成

((4-ethynylphenyl)ethynyl)triisopropylsilane (200 mg, 0.709 mmol, 1 eq.)、4-iodopyridine (145 mg, 0.709 mmol)、$Pd(PPh_3)_4$ (49.1 mg, 0.0425 mmol, 0.06 eq.)、CuI (8.1 mg, 0.0425 mmol, 0.06 eq.)を Et_3N 5 ml と THF 10 ml に溶解した。 凍結脱気を三度行った後、窒素雰囲気下 50 ºC で 40 時間撹拌した。常温に戻し、 濾過した後に減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2: hexane = 4:1, Et_3N 1%)で分離精製し、褐色の固体(227 mg, 89%)を得た。 ^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.16 (d, 2H), 7.48 (s, 4H), 7.38 (d, 2H), 1.14 (s,
21H).

4–((4–ethynylphenyl)ethynyl)pyridine の合成

4-((4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)pyridine (227 mg, 0.632 mmol)、1M TBAF in THF (0.6312 ml, 0.632 mmol, 1 eq.)を THF10 ml に加えて、窒素雰 囲気下で 20 分間撹拌した。減圧下で溶媒を留去した後に、シリカゲルクロマト グラフィー(CH2Cl2: hexane = 4:1, Et_3N 1%)で分離精製し、褐色の固体(114 mg, 89%)を得た。^{1}H NMR (400MHz, $CDCl_3$) δ 8.61 (d, 2H), 7.50 (s, 4H), 7.38 (d, 2H), 3.21 (s, 1H).

クラスターの合成

新規アルキニル修飾 Au_8 クラスターは既報に従い、合成した[2]。

$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}CPh)_2](NO_3)_2$ の合成

$[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$ (20.0 mg, 5.97 μmol) を MeOH 30 ml に溶解して、Buta-1,3-diynylbenzene (3.0 mg, 23.9 μmol)と $NaOCH_3$ (6.4 mg, 119 μmol)を加えて室温で 13 時間撹拌した。純水を加え、減圧下で溶媒を留去した。CH_2Cl_2 で溶解した後、純水で洗浄し、Na_2SO_4 で乾燥した。溶媒を留去し、得られた赤色の固体を少量の MeOH に溶解し、貧溶媒に Et_2O を用いた蒸 気拡散法により結晶化を行い、ピンク色の菱形の結晶を得た(6.5 mg, 59%)。ESI-MS: 1737.5. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD) δ 7.96 (br, 8H), 7.82 (q, 8H), 7.48 (t, 4H), 7.40 (m, 24H), 7.23 (t, 2H), 7.19 (t, 4H), 7.14 (t, 4H), 7.05 (t, 16H), 6.98 (t, 4H), 6.80 (t, 8H), 6.67 (t, 8H), 2.63 (br, 8H), 2.45 (br, 4H), 2.35 (br, 4H), 2.04 (br, 4H), 1.56 (br, 4H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD) δ 54.8 (2P), 51.6 (4P), 38.2 (2P).

$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}C4Py)_2](NO_3)_2$、$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC_6H_4Ph)_2](NO_3)_2$、$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}C\ C_6H_4C{\equiv}CPh)_2](NO_3)_2$ についても同様に合成した。

$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}C4Py)_2](NO_3)_2$; ピンク色の菱形の結晶(40%)。ESI-MS: 1738.1. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD/CD_2Cl_2 = 1/1) δ 8.25 (d, 4H), 7.98 (br, 8H), 7.87 (q, 8H), 7.52 (t, 4H), 7.44 (t, 8H), 7.37 (br, 24H), 7.19 (t, 4H), 7.05 (t, 12H), 6.98 (t, 12H), 6.64 (t, 8H), 2.68 (br, 8H), 2.50 (br, 4H), 2.35 (br, 4H), 2.07 (br, 4H), 1.59 (br, 4H). ^{31}P NMR (162MHz, CD_3OD/CD_2Cl_2 = 1/1) δ 54.9 (2P), 51.5 (4P), 38.5 (2P).

$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC_6H_4Ph)_2](NO_3)_2$; ピンク色の菱形の結晶(40%)。ESI-MS: 1790.7. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD/CD_2Cl_2 = 1/1) δ 8.55 (d, 4H), 8.15 (br, 8H), 7.88 (q, 8H), 7.47 (q, 16H), 7.37 (t, 16H), 7.15 (t, 4H), 7.00 (m, 20H), 6.81 (d, 4H), 6.68 (t, 8H), 6.62 (t, 4H), 2.76 (br, 4H), 2.69 (br, 4H), 2.51 (br, 4H), 2.37 (br, 4H), 2.06 (br, 4H), 1.47 (br, 4H). ^{31}P NMR (162MHz, CD_3OD/CD_2Cl_2 = 1/1) δ 55.7 (2P), 51.0 (4P), 38.5 (2P).

$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}C\ C_6H_4C{\equiv}CPh)_2](NO_3)_2$; ピンク色の菱形の結晶(49%)。ESI-MS: 1814.2. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3OD/CD_2Cl_2 = 1/1) δ8.53 (d, 4H), 8.13 (br, 8H), 7.87 (q, 8H), 7.48 (q, 12H), 7.43 (d, 4H), 7.38 (br, 8H), 7.14 (t, 4H), 7.04 (m, 12H), 6.98 (t, 4H), 6.85 (d, 4H), 6.70 (t, 12H), 2.77 (br, 4H), 2.68 (br, 4H), 2.50 (br, 4H), 2.36 (br, 4H), 2.06 (br, 4H), 1.42 (br, 4H). 31P NMR (162MHz, CD_3OD/CD_2Cl_2 = 1/1) δ 55.6 (2P), 51.1 (4P), 38.5 (2P).

・結晶構造解析データ

Empirical formula	$C_{128}H_{114}Au_8N_2O_6P_8$
Formula weight	3599.70
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C *2 / c*
Unit cell dimensions	a = 29.493(3) Å α = 90°
	b = 19.6563(19) Å β = 111.868(1)°
	c = 23.590(2) Å γ = 90°
Volume	12692(2) Å^3
Z	4
Density (calculated)	1.884 g/m^3
Absorption coefficient	9.362 mm^{-1}
F(000)	6784

Crystal size	0.16 x 0.13 x 0.07 mm^3
Theta range for data collection	1.27 to 26.73°
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 21, -24 ≤ k ≤ 23, -29 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	34431
Independent reflections	13429 [*R*(int) = 0.0352]
Reflections with I > 2s(I)	9843
Completeness to theta = 26.73°	99.6 %
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.320 and 0.560
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	13439 / 804 / 673
Goodness-of-fit on F2	1.017
Final R indices [I > 2s(I)]	R_1 = 0.0398, wR_2 = 0.1743
R indices (all data)	R_1 = 0.0676, wR_2 = 0.1031
Largest diff. peak and hole	3.407 and -1.857 $eÅ^{-3}$

・ 理論計算

$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPh)_2]^{2+}$および$[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CC{\equiv}CPh)_2]^{2+}$は TURBOMOLE を使い分散補正密度汎関数理論（DFT–D3）を行った [23, 24, 25]。構造最適化および一点基底状態は def2–TZVP の基底関数を使い B3LYP で計算した [26, 27, 28]。全ての計算において、計算コストを削減するため、相対論の有効内殻ポテンシャル（ECP）[29] を金原子に用い、クーロン相互作用の近似単位分解 [30] を行った。単結晶 X 線構造解析により決定された構造を構造最適化の初期構造として用いた。電荷量は NBO 解析を用いて見積もった [31]。

3-6. 参考文献

(1) P. Maity, T. Wakabayashi, N. Ichikuni, H. Tsunoyama, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, *Chem. Commun.* **2012**, *48*.

(2) N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078-16081.

(3) M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519-13522.

(4) X.-K. Wan, S.-F. Yuan, Q. Tang, D.-e. Jiang, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5977-5980.

(5) X. K. Wan, Q. Tang, S. F. Yuan, D. E. Jiang, Q. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 652-655.

(6) X. K. Wan, W. W. Xu, S. F. Yuan, Y. Gao, X. C. Zeng, Q. M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9683-9686.

(7) T. Wang, W.-H. Zhang, S.-F. Yuan, Z.-J. Guan, Q.-M. Wang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10367-10370.

(8) Z. Lei, X. K. Wan, S. F. Yuan, J. Q. Wang, Q. M. Wang, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3427-3434.

(9) Z. Lei, J.-J. Li, X.-K. Wan, W.-H. Zhang, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8639-8643.

(10) P. Maity, S. Takano, S. Yamazoe, T. Wakabayashi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9450-9457.

(11) O. F. Koentjoro, R. Rousseau, P. J. Low, *Organometallics* **2001**, *20*, 4502-4509.

(12) W. Y. Lo, C. H. Lam, V. W. Yam, N. Zhu, K. K. Cheung, S. Fathallah, S. Messaoudi, B. Le Guennic, S. Kahlal, J. F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7300-7310.

(13) M. A. Bakar, M. Sugiuchi, M. Iwasaki, Y. Shichibu, K. Konishi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 576.

(14) Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570-6575.

(15) V. W. W. Yam, K. L. Cheung, S. K. Yip, K. K. Cheung, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 196-209.

(16) T. Terashima, T. Nakashima, T. Kawai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4195-4198.

(17) L. Su, J. Dong, L. Liu, M. Sun, R. Qiu, Y. Zhou, S. F. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12348-12351.

(18) A. C. Spivey, L. Shukla, J. F. Hayler, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 891-894.

(19) M. X. Jiang, M. Rawat, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5970-5971.

(20) S. J. Vella, J. Tiburcio, S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **2007**, 4752-4754.

(21) A. N. Khlobystov, M. T. Brett, A. J. Blake, N. R. Champness, P. M. Gill, D. P. O'Neill, S. J. Teat, C. Wilson, M. Schroder, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6753-6761.

(22) A. Florian, M. J. Mayoral, V. Stepanenko, G. Fernandez, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14957-14961.

(23) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

(24) S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.

(25) TURBOMOLE V7.2 2017, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2017, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com.

(26) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

(27) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

(28) F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

(29) D. Andrae, U. Häuerßmann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.

(30) R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn and C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.

(31) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. J. Weinhold, *Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.

第４章

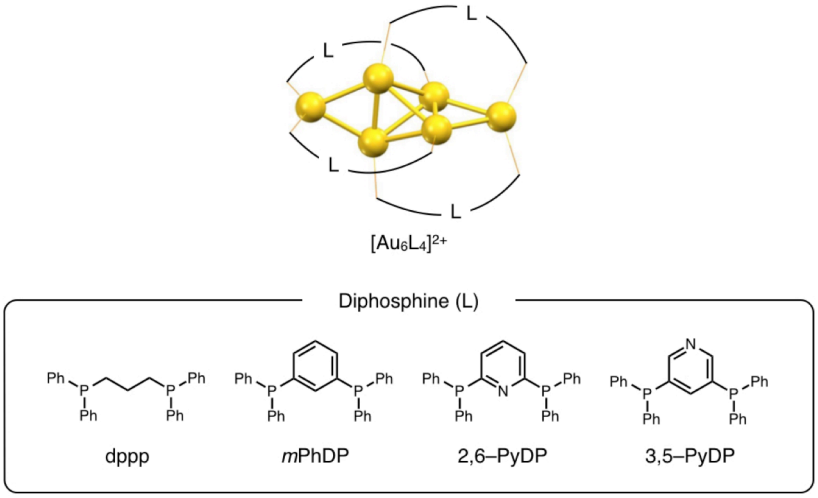
芳香環架橋ジホスフィン配位子保護金クラスターの安定性と光学特性

4-1. 本章の概要

前章までは、[core+*exo*]–型 Au_8 クラスターの補助配位子による電子的な効果を明らかにした。当研究室ではトリメチレン架橋ジホスフィン配位子を用いることで四電子系金クラスター（Au_6、Au_7、Au_8）が合成できることを明らかにしている。そこで本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、新規に芳香環架橋ジホスフィン配位子で保護された金クラスター（Au_6、Au_7）を合成した。クラスターの構造解析と安定性評価から、金骨格–配位子間相互作用が金クラスターの安定性に寄与していることが明らかになった。また、ジホスフィン架橋部のπ系と金骨格の間に電子的なカップリングがあることがわかった。これらの結果から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が明らかにされた。

4-2. 緒言

ジホスフィン配位子で保護された[core+*exo*]–型金クラスターは従来のモノホスフィン保護金クラスターと比較してユニークな光学特性を示す[1–8]。トリメチレン架橋ジホスフィン配位子（1,3–bis(diphenylphosphino)propane; dppp）では四電子系の[core+*exo*]–型クラスター（Au_6, Au_7, Au_8）を系統的に合成することができる[9]。また、*m*–フェニレンで架橋されたジホスフィン配位子（1,3-bis(diphenylphosphino)benzene; *m*–PhDP）を用いても同様の金骨格構造を有する[core+*exo*]–型 Au_6 クラスターが合成できることが明らかにされている。この Au_6 クラスターでは架橋部のフェニレンと金骨格の間に Au•••H–C 相互作用が存在し、そのような相互作用がクラスターの安定性を向上した。また、架橋部のπ系と金骨格の間で電子的なカップリングが誘起されていた。このようにジホスフィンに導入されたπ系はクラスターの電子状態に影響することがわかっている。そこで本章では、ジホスフィンの架橋のπ系の効果を調べるため、いくつかのピリジン架橋配位子（2,6–PyDP や 3,5–PyDP）を用いて金クラスターを合成し、それらの構造や安定性、光学特性について調べた。



4-3. 結果と考察

4-3-1. ピリジン架橋ジホスフィン配位子保護金クラスターの合成と安定性

当研究室ではこれまでに dppp や *m*PhDP などのジホスフィンを配位子として用いることで[core+*exo*]–型 Au_6 クラスターの合成に成功している。この Au_6 クラスターの構築には三つあるいは四つの炭素で架橋されたジホスフィンが重要であることがわかってきている。そこで、既報に従って同じ三原子架橋の 3,5–PyDP と 2,6–PyDP ジホスフィン配位子を用いて Au_6 クラスターを合成した（Figure 4–1）。CH_2Cl_2 中で$[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ に 3,5–PyDP を加え、5 時間反応させることで Au_6 クラスター（$[Au_6(3,5\text{–PyDP})_4]^{2+}$; **1a**）を合成した。得られたクラスターは PF_6 塩として結晶化により単離し、イオン化質量分析や元素分析により$[Au_6(3,5\text{–PyDP})_4]^{2+}$と同定された。

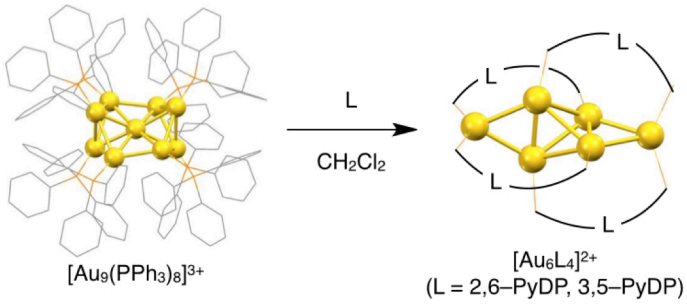


Figure 4–1. Syntheses of [core+*exo*]–type Au_6 clusters

同じピリジン架橋の 2,6–PyDP の場合においても$[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$の配位子交換により Au_6 クラスターが同様に得られたが、その Au_6 クラスターは非常に不安定であるため NO_3 や PF_6 塩として単離精製が困難であった。カウンターアニオンに BPh_4^-を用いることで Au_6 クラスター（$[Au_6(2,6–PyDP)_4](BPh_4)_2$; **1b**·$BPh_4$）を単離することに成功した。これらのカウンターアニオンは有機および無機アニオンとして分類される。表面が有機配位子で被覆された Au_6 クラスターは有機アニオンとの親和性が高く、溶液中ではイオンペアとして溶媒和される。そのため、クラスターへの溶媒分子のアクセスが制限されるため安定性が向上されたと考えられる（Figure 4–2a）。一方で、親和性が低い無機アニオンではクラスターとカウンターアニオンがそれぞれ溶媒和されるため、安定性が低くなったと考えられる（b）。これらの結果から、BPh_4^-の有機アニオンを用いることでクラスターの安定性を向上できることが示唆された。

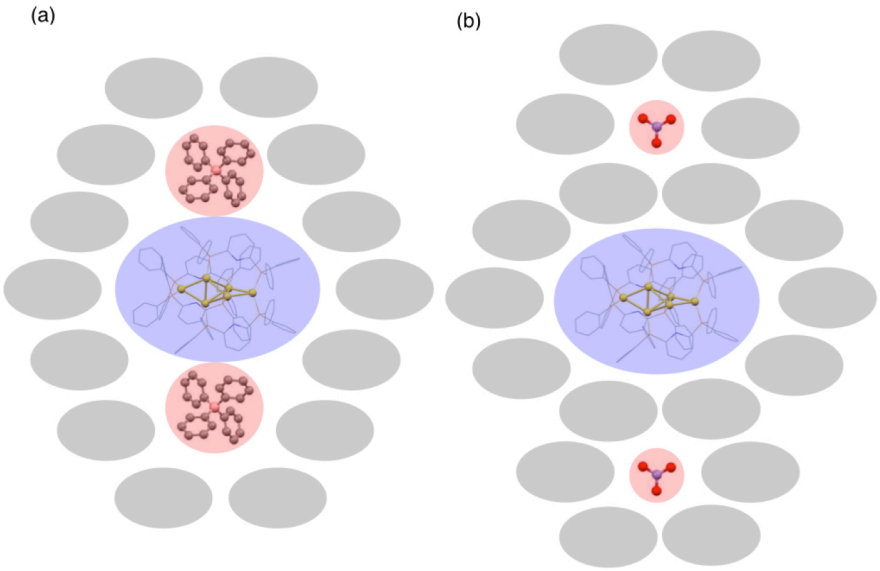


Figure 4–2. Schematic illustrations of solvations of gold cluster with (a) organic and (b) inorganic anions.

続いて、Au_6 クラスター（$[Au_6(2,6\text{–}PyDP)_4](NO_3)_2$; **1b**•$NO_3$）の分解について調べた。**1b** は MeOH に溶解した直後では青色の溶液色を示したが、室内光下で 17 時間放置すると紫色に変化した。この溶液色の変化から Au_6 クラスターの分解とともに新たなクラスターが生成していることが示唆された。生成したクラスターは PF_6 塩として単離精製することができた。エレクトロスプレーイオン化質量分析（ESI–MS）により Au_7 クラスター（$[Au_7(2,6\text{–}PyDP)_4]^{3+}$； **2b**）であることがわかった(Figure 4–3)。したがって、2,6–PyDP 保護 Au_6 クラスターは溶液中、室内光下で Au_7 クラスターへと変化することが明らかになった(Figure 4–4)。

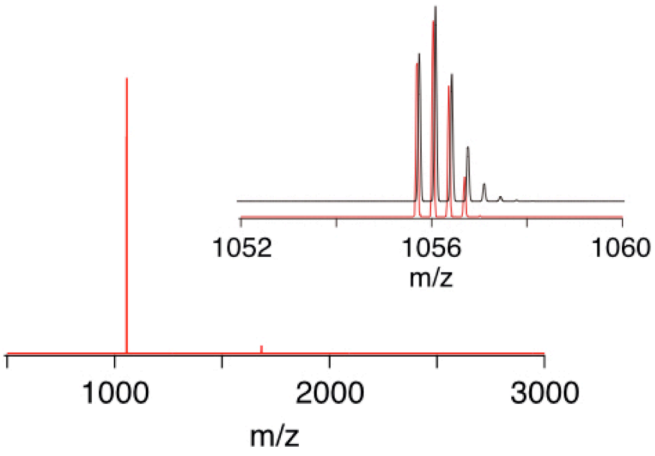


Figure 4–3. ESI mass spectrum of **2b**. The inset shows a comparison of experimental data (black line) with the calculated isotope patterns of $[Au_7(2,6\text{–}PyDP)_4]^{3+}$.

このような Au_6 クラスターから Au_7 クラスターへの変化は 2,6–PyDP 保護クラスターにおいて特有の挙動であることがわかった。$[Au_6(3,5\text{–PyDP})_4]^{2+}$を MeOH に溶解し、室内光下で放置しても Au_7 クラスターの生成は確認されなかった。MeOH 溶解直後では青色の溶液色を示し、17 時間後もほとんど変化しなかった。さらに光を照射し続けても **1a** は二核錯体へと分解していくだけであった。したがって、3,5–PyDP 配位子保護 Au_6 クラスターでは Au_7 クラスターは生成されずにクラスターの分解のみが起こった。既報の[core+*exo*]–型 Au_6 クラスターである$[Au_6(dppp)_4]^{2+}$や$[Au_6(m\text{PhDP})_4]^{2+}$でもこのような MeOH 中での光照射による Au_7 クラスターの生成は起こらなかった。これらの結果から、この Au_6 クラスターから Au_7 クラスターの変化にはジホスフィンの 2,6–PyDP 配位子が重要な役割を果たしていることが示唆された。

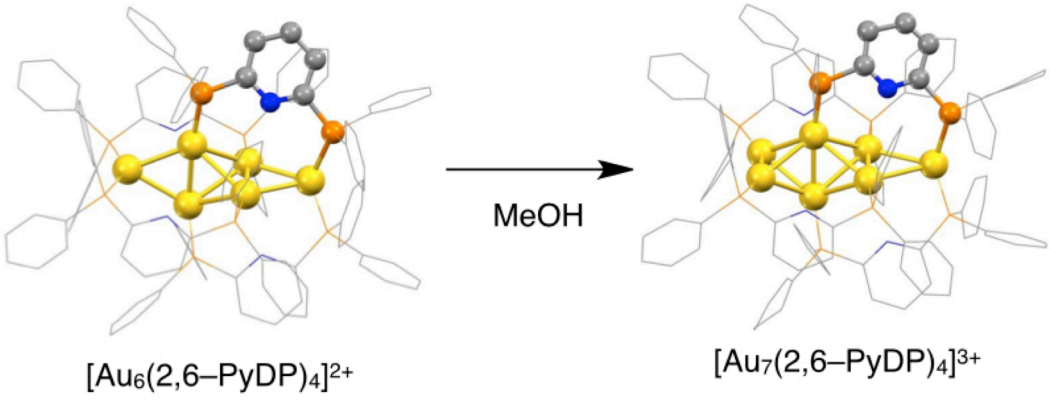


Figure 4–4. Schematic of transformation of **2b**.

4-3-2. [core+*exo*]–型 Au_6 および Au_7 クラスターの構造

$[Au_6(3,5\text{–}PyDP)_4](PF_6)_2$（**1a**･$PF_6$）および$[Au_6(2,6\text{–}PyDP)_4](BPh_4)_2$（**1b**･$BPh_4$）の単結晶 X 線構造解析に成功した。二つのクラスターは既報の[core+*exo*]–型 Au_6 クラスター（$[Au_6(dppp)_4]^{2+}$; **1c** や$[Au_6(m\text{PhDP})_4]^{2+}$; **1d**）と同様の金骨格構造を有していた（Figure 4–5）。例えば、**1a** の Au_6 骨格は四面体 Au_4 コアに二つの金原子が *exo* 位に結合した[core+*exo*]–型構造であった。**1b** についても同様の Au_6 骨格構造を有していた。四つの[core+*exo*]–型 Au_6 クラスター（**1a–d**）の Au_6 骨格内での金–金間の結合距離を比較すると明らかな差異があった（Table 4–1）。**1b** の Au_6 骨格長軸方向の金–金間距離はその他の Au_6 クラスターに比べて短かった。例えば、**1b** の Au_{edge}–Au_{exo} 間の結合距離は 2.747–2.753 Å であり、**1a**（2.795–2.816 Å）や **1c**（2.790–2.815 Å）、**1d**（2.788–2.810 Å）よりも短かった。一方で、**1b** の Au_6 骨格の短軸方向の金–金間距離は 2.614 Å であり、その他の Au_6 クラスターとほとんど変わらなかった。結果として、**1b** の Au_6 骨格の大きさは **1a** や **1c**、**1d** に比べて小さいことがわかった。実際、**1b** の長軸方向の末端の金原子間の距離は 7.01 Å であり、その他の Au_6 クラスター（**1a** や **1c**、**1d**）に比べて 0.1 Å 短かった。

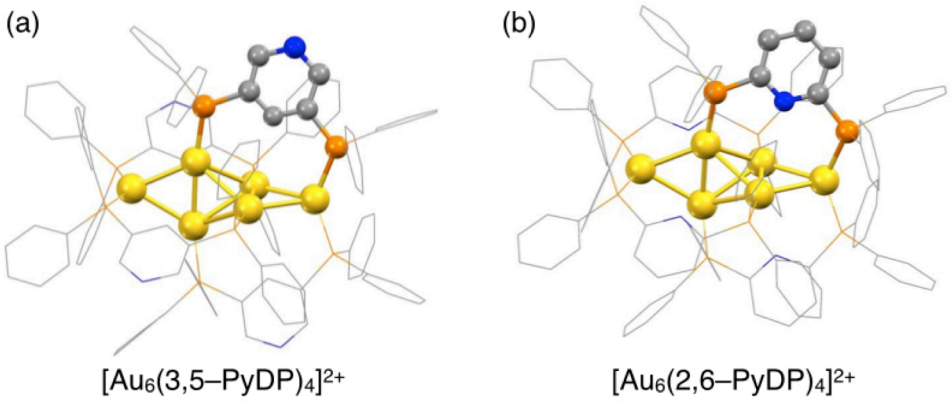


Figure 4–5. Crystal structures of $[Au_6(3,5\text{–}PyDP)_4]^{2+}$ (**1a**) and $[Au_6(2,6\text{–}PyDP)_4]^{2+}$ (**1b**)

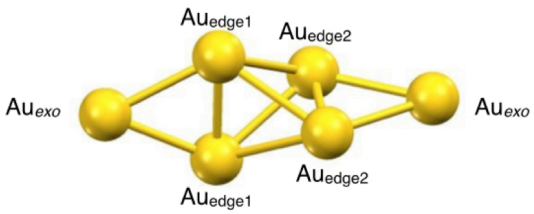


Figure 4–6. Labeling of [core+*exo*]–type Au_6 framework.

Table 4–1. The Au–Au distances of [core+exo]–type Au_6 clusters.

Bond	**1a** (3,5–PyDP)	**1b** (2,6–PyDP)	**1c** (dppp)	**1d** (*m*PhDP)
Au_{edge1}–Au_{edge2}	2.880–2.981	2.837–2.981	2.780–2.971	2.853–2.971
Au_{edge1}–Au_{edge1} Au_{edge2}–Au_{edge2}	2.616, 2.621	2.614, 2.614	2.609, 2.609	2.615, 2.626
Au_{edge1}–Au_{exo} Au_{edge2}–Au_{exo}	2.795–2.816	2.747–2.753	2.790–2.815	2.788–2.810
Au_{exo}–Au_{exo}	7.23	7.01	7.12	7.18

金骨格のサイズや結合距離は配位子の構造が重要な役割を果たす。当研究室では最近、同じ架橋炭素数のジホスフィン配位子であっても官能基の立体障害により P–P 間距離が変わることで生成するクラスターの金原子数が異なることを見出している[11]。これに関連して、四つの[core+*exo*]–型 Au_6 クラスターの長軸方向の大きさには配位子の構造が関与していると考えられる。ジホスフィン配位子の構造を比較すると P–P 間距離に差異がみられた（Table 4–2）。**1b** の 2,6–PyDP 配位子の P–P 間距離は 5.271–5.291 Å であり、他の三つのジホスフィン配位子（3,5–PyDP; 5.436–5.482 Å, dppp;

Table 4–2. The P–P, C–C and C–N distances of [core+*exo*]–type Au_6 clusters.

Bond	**1a** (3,5–PyDP)	**1b** (2,6–PyDP)	**1c** (dppp)	**1d** (*m*PhDP)
P–P	5.436–5.482	5.271–5.291	5.389–5.445	5.437–5.460
C–C	1.357–1.414	1.380–1.398	1.518–1.574	1.363–1.410
C–N	1.294–1.355	1.336–1.355	–	–

5.389–5.445 Å, *m*PhDP; 5.389–5.445 Å）に比べて近接していた。これは架橋部芳香環の構造と矛盾しない結果であった。芳香環内での結合距離は C–C 結合よりも C–N 結合の方が短いため、ピリジン環は正六角形ではなく僅かに窒素原子側が歪んでいる。そのため、2,6–ピリジル誘導体の P–P 間距離がその他の芳香環架橋ジホスフィン配位子（3,5–PyDP や *m*PhDP）よりも近接することになった。これの結果は Au_6 クラスターの金骨格の大きさに関与していることが示唆された。実際に、P–P 間距離が近接している 2,6–PyDP で保護された Au_6 クラスター**1b** は金骨格の大きさが他の Au_6 クラスターに比べて小さくなっていた。

2,6–PyDP 保護 Au_7 クラスター（$[Au_7(2,6\text{–PyDP})_4](PF_6)_2$; **2b**）についても単結晶 X 線構造解析に成功した。当研究室では、dppp 配位子で保護された[core+*exo*]–型の骨格構造を有する Au_7 クラスター（$[Au_7(2,6\text{–PyDP})_4](PF_6)_2$; **2c**）を見出している。**2b** の Au_7 骨格は、辺共有双四面体の片側の端に一つの金原子が結合した[core+*exo*]–型構造であり、**2c** とほぼ同様の構造を有していた（Figure 4–5a）。金骨格内の結合距離についても、**2b** と **2c** 共にほとんど変化はみられなかった。Au_7 骨格の長軸方向の大きさについても **2b** は 6.883, 6.937 Å であり、**2c**（6.843, 6.907 Å）とほぼ同じであった。この挙動は Au_6 クラスターとは対照的な結果であった。上記で述べたように、Au_6 クラスターでは 2,6–PyDP 保護クラスター（**1b**）のみ明確に金骨格のサイズが小さくなっていた。Au_6 クラスターの金骨格のサイズは～7.0 Å であるのに対して Au_7 クラスターは 6.9 Å であり、Au_7 クラスターに比べて小さくなっていることがわかった。

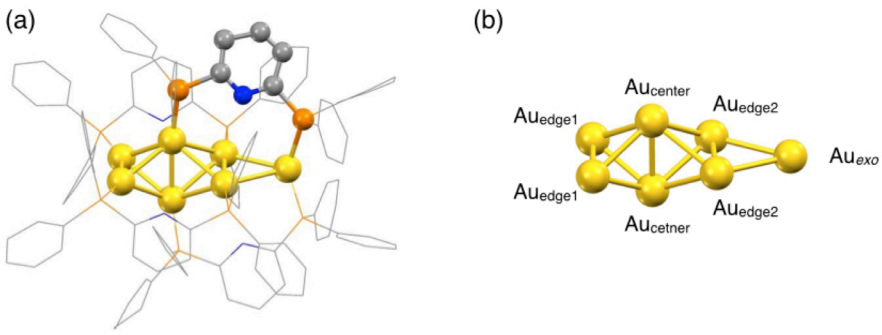


Figure 4–7. (a) Crystal structure of $[Au_7(2,6\text{–}PyDP)_4]^{3+}$. (b) Labeling of [core+*exo*]–type Au_7 framework.

Table 4–3. The Au–Au distances of [core+*exo*]–type Au_6 clusters.

Bond	**2b** (2,6–PyDP)	**2c** (dppp)
Au_{center}–Au_{edge1}	2.767–2.894	2.778–2.878
Au_{center}–Au_{edge2}	2.749–2.812	2.721–2.804
Au_{center}–Au_{center}	2.647	2.670
Au_{edge1}–Au_{edge1}	2.631	2.653
Au_{edge2}–Au_{edge2}	2.646	2.651
Au_{edge2}–Au_{exo}	2.795–2.816	2.747–2.753
Au_{edge1}–Au_{exo}	6.883, 6.937	6.843, 6.907

金クラスターの安定性は金骨格–配位子間の相互作用によっても著しく向上されることが報告されている。PhDP で保護された Au_6 クラスター（**1d**）では架橋部フェニレンと Au_6 骨格の間で Au•••H–C 相互作用が見出されており、この相互作用が安定性の向上に関与していることがわかっている [10]。3,5–PyDP 保護 Au_6 クラスター（**1a**）は結晶中で架橋部ピリジンの金骨格方向に向いた水素（H–4）と Au_6 骨格の金原子（Au2）が接触していた。H–4 と Au2 の距離は VDW 半径の和（2.86 Å）よりも短かった。また、**1d** と同様に ^{1}H NMR より相互作用していたフェニレンのプロトンシグナルは 11.5 ppm に観測され、一般的な芳香環のプロトンシグナルに比べて著しく低磁場にシフトしていた。これらの結果から、**1a** の架橋ピリジンと Au_6 骨格の間にも **1d** と同様に Au•••H–C 相互作用が存在することがわかった。

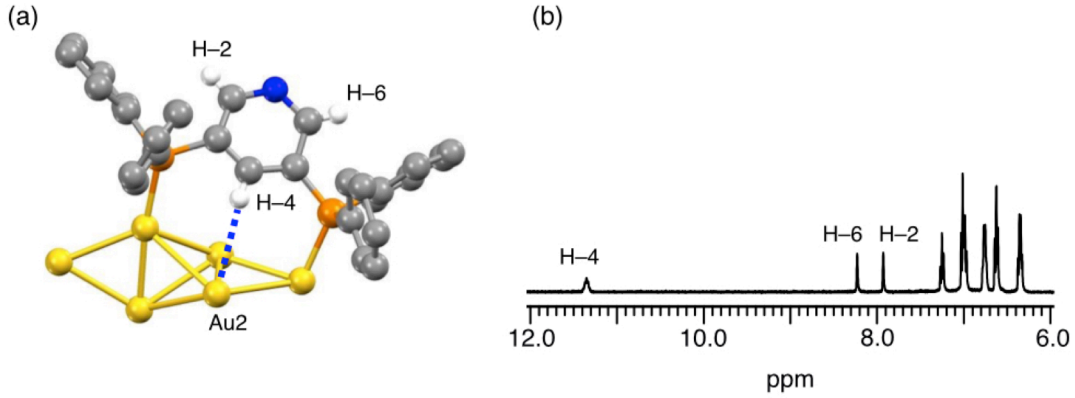


Figure 4–8. (a) Au•••H–C interaction in 3,5–PyDP–modified Au_6 cluster. (b) ^{1}H NMR spectrum of **1a** in CD_3CN at room temperature.

続いて、2,6–PyDP 配位子保護金クラスター（Au_6; **1b** と Au_7; **2b**）における金骨格–配位子間の相互作用について調べた。2,6–PyDP 配位子では金骨格方向に N 原子が向いていることから、Au と N 原子の相互作用が誘起される可能性がある。そこで、**1b** および **2b** の Au–N 間距離を調べた。Au_6 クラスターでの Au–N 間距離は 3.49–3.76 Å であり、最短距離でも VDW 半径の和（3.21 Å）よりも明らかに長かった。これらの結果から、**1b** では架橋部のπ系と金骨格の間の相互作用は存在しないことがわかった。したがって、**1a** では金骨格–配位子間の相互作用が存在するが **1b** はそのような相互作用が存在しないため非常に不安定であることがわかった。

一方で、2,6–PyDP 配位子保護 Au_7 クラスター（**2b**）では Au_7 骨格と架橋部ピリジンの間に相互作用があることが示唆された。**2b** では Au_7 骨格の対称性から二種類のジホスフィン架橋部（Py1 と Py2）に分類できる（Figure 4–9a）。Au_6 コアのエッジと連結した Py1 は、Au_7 骨格と接触していた（Figure 4–9b）。Au_{edge1}–N1 間距離は 3.10, 3.14 Å であり、VDW 半径の和（3.21 Å）よりも短かった。さらに、ピリジン環（Py1）の C2 も Au_{edge1} と接触しており、Au_{edge1}–C2 間距離（3.23, 3.25 Å）も VDW 半径の和（3.36 Å）よりも短かった。実際、架橋部のピリジン（Py1）は Au_{edge1} と Au_{edge2} の間に位置するのではなく、Au_{edge1} 側に偏っていた。Py1 の中心と Au_{edge1} の距離は 4.21, 4.18 Å であり、Au_{edge2} との距離（4.54, 4.63 Å）に比べて近接していた。一方で、架橋部 Py2 ユニットの構造は Au_6 クラスター**1b** の架橋部と類似し、Py2 の構成原子と Au_7 骨格の間には接触は全くなかった（Figure 4–9e）。ピリジン環 Py2 も Au_{center} や Au_{exo} への偏りはあまりなく、Py2 の中心と金原子間の距離は 5.42–5.69 Å 程度であった。これの結果から、ジホスフィン架橋部のピリジン（Py1）が特異的に Au_7 骨格と相互作用していることがわかった。

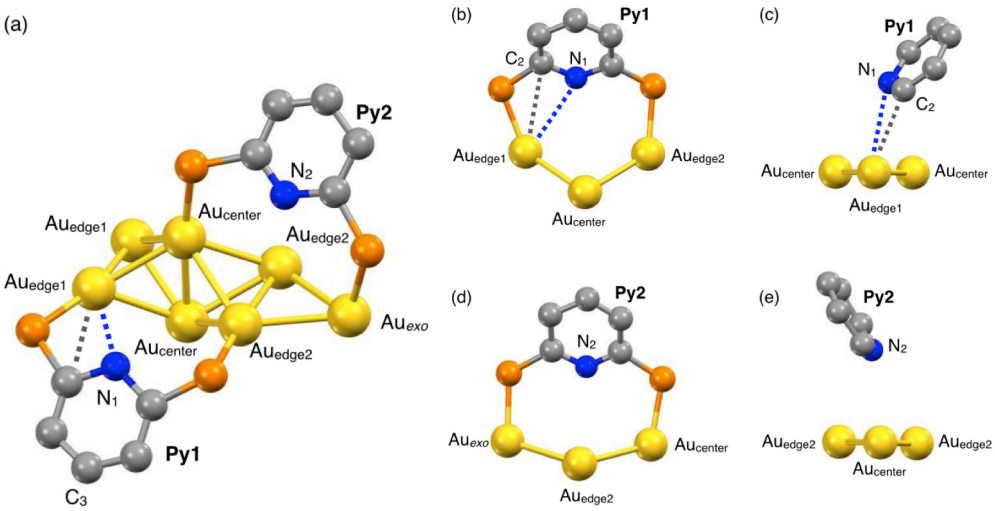


Figure 4–9. X–ray crystal structure of **2b.** (a) Entire and (b), (c), (d), (f) partial structures of the cationic moieties with hydrogen atoms omitted for clarity.

Au_7 クラスター（**2b**）において架橋部ピリジン（Py1）と Au_7 骨格の相互作用が明らかにされた。これに関連して、金ナノ粒子ではピリジンが保護剤として働くことが明らかにされているがその保護様式は明らかにされていない [11, 12]。ピリジンは Au–N 結合や Au–π 結合での相互作用が可能であるため、金表面に対して垂直や並行など様々な角度での吸着が想定される。Irish らは Au(111)面単結晶電極界面においてピリジンが垂直に吸着されることを実験的に明らかにしている [13]。一方で、Paulus らは理論計算により比較的大きなナノ粒子の Au(111)に対して垂直より平行が優位な保護様式であることを報告している [14]。**2b** では四面体を構成する三角形平面（Au_{center}–Au_{edge1}–Au_{center}）に対する Py1 平面の角度は 50.7, 58.2 °であった。また、架橋部ピリジン Py1 の N1 だけでなく、隣接する炭素原子（C2）も Au_6 コアの金原子（Au_{edge1}）と接触していた。これらの結果から、**2b** での Au_7 骨格とピリジンの間の引力的な相互作用は Au–N 結合と Au–π 結合から増強されていることが示唆された（Figure 4–10）。金錯体では Au–N 結合が報告されているが [15]、このようなデュアルな Au–ピリジン相互作用は金化合物として初めての報告例である。

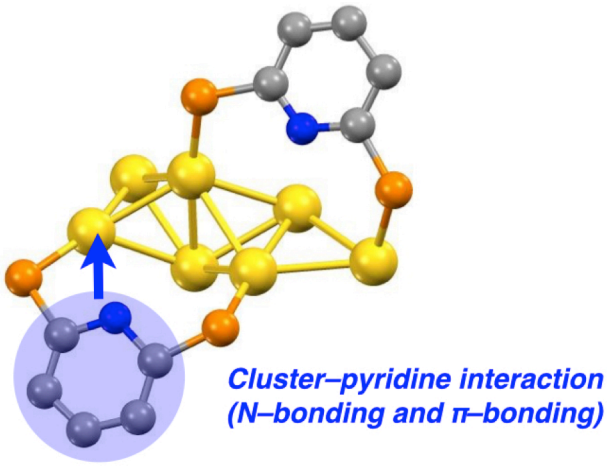


Figure 4–10. Schematic illustration of Au–pyridine interaction in $[Au_7(2,6\text{–}PyDP)_4]^{2+}$.

上記で述べたように、2,6–PyDP 配位子で保護された Au_7 クラスター（**2b**）では金骨格ー配位子間相互作用（Au–ピリジン相互作用）が存在していたのに対して Au_6 クラスター（**1b**）ではそのような相互作用はなかった。これに関連して、**1b** は溶液中において非常に不安定であり、**2b** へと変化していくことが明らかにされた。一方で、3,5–PyDP あるいは PhDP 保護 Au_6 クラスター（**1a** と **1d**）は金骨格ー配位子間相互作用（Au•••H–C 相互作用）が存在し、溶液中において高い安定性を示した。これらの結果から、溶液中における Au_6 クラスター（**1b**）から Au_7 クラスター（**2b**）の変化には金骨格ー配位子間相互作用が関与していることが示唆された。すなわち、**1b** は金骨格ー配位子間相互作用がないため溶液中において不安定であり、Au–ピリジン相互作用が存在するより熱力学的に安定な **2b** へと変化したと考えられる。

4-3-3. ピリジル架橋ジホスフィン配位子を用いた金クラスターの光学特性

[core+*exo*]–型 Au_6 クラスターは金–金間の電子遷移に由来する孤立吸収帯を可視域に示すことがわかっている[4]。ピリジンで架橋されたジホスフィン保護 Au_6 クラスターも同様に孤立吸収帯を示した。これらのクラスターは同一な金骨格構造を有しているにも関わらず、吸収帯の波長は配位子により著しく異なっていた（Figure 4–11）。アルキル鎖架橋ジホスフィンで保護されたクラスター(**1c**; 585 nm)に比べて全ての芳香族架橋ジホスフィン保護クラスター（**1a** と **1b**、**1d**）の吸収帯はレッドシフトしていた。この結果は Au_6 骨格への架橋部芳香環π電子の電子的な効果を示唆した。架橋部芳香環は金骨格に近接していることから、結合あるいは空間を通じて Au_6 ユニットと電子的にカップリングしていることが予想された。

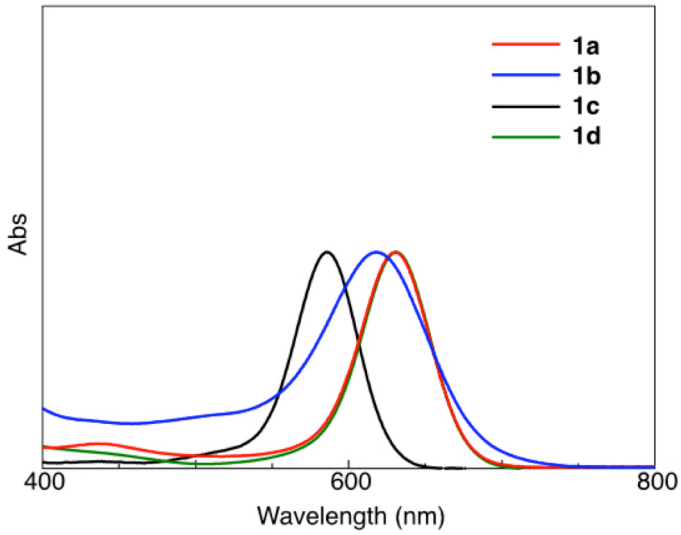


Figure 4–11. Absorption spectra of **1a**, **1b**, **1c** and **1d** in CH_2Cl_2.

ピリジル架橋ジホスフィン保護 Au_6 クラスターでは窒素原子の位置により波長が異なっていた（Figure 4–7）。例えば、3,5–PyDP 配位子を有している Au_6 クラスター（**1a**）は 530 nm に吸収帯を示すのに対して、2,6–PyDP 配位子保護クラスター（**1b**）の吸収帯は 518 nm であった。芳香族架橋ジホスフィン保護クラスターの中でも、前項で述べた Au•••H–C 相互作用を示すクラスター（**1a** と **1d**）は同じ波長に吸収帯を示し、そのような相互作用が存在しないクラスター（**1b**）に比べて 10 nm 程度レッドシフトしていた。この差異は、相互作用を通じた電子的な効果の違いを反映していることが示唆された。すなわち、**1b** では Au_6 ユニットが Au–P 結合を通じた影響のみを受けているのに対して（Figure 4–12a）、**1a** や **1d** では Au•••H–C 相互作用を通じた電子的な効果が加わることで吸収帯がより長波長シフトしたと考えられる（4–12b）。

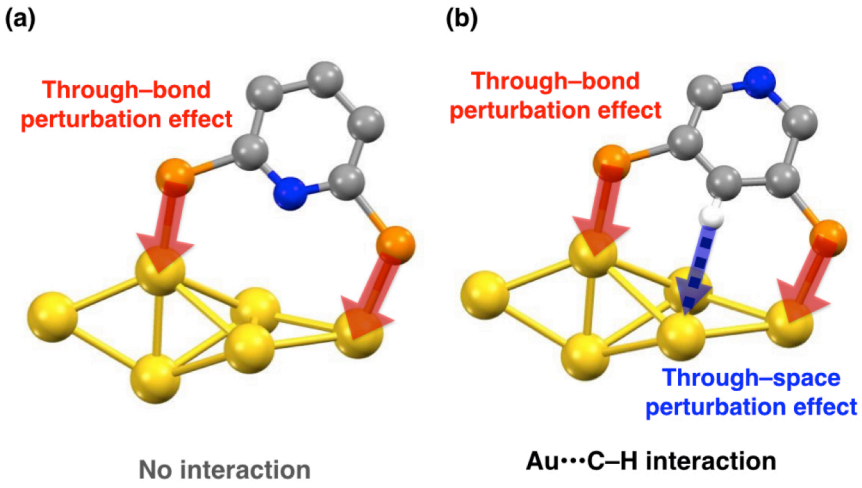


Figure 4–12. Schematic illustration of perturbation effect of (a) 2,6–PyDP and (b) 3,5–PyDP.

2,6–PyDP 配位子保護 Au_7 クラスター（**2b**）においても架橋部ピリジンのπ系の電子的な影響が観測された。例えば、**2b** の MeCN 溶液は 563 nm に孤立吸収帯を示した。アルキル架橋ジホスフィンで保護された Au_7 クラスター（**2c**; 554 nm）と比較すると 9 nm レッドシフトしていた（Figure 4–13a）。**2b** と **2c** では同一の[core+*exo*]–型構造を有していることから、**2b** では Au_7 ユニットと架橋部ピリジンのπ電子の間に電子的なカップリングが示唆された。上記で述べたように **2b** では Au_6 クラスター（**1b**）には存在しない Au–ピリジン相互作用があることが明らかにされた。したがって、Au_7 クラスターではピリジンのπ電子の Au_7 ユニットへの電子的な効果にはそのような相互作用が関与しているかもしれない。

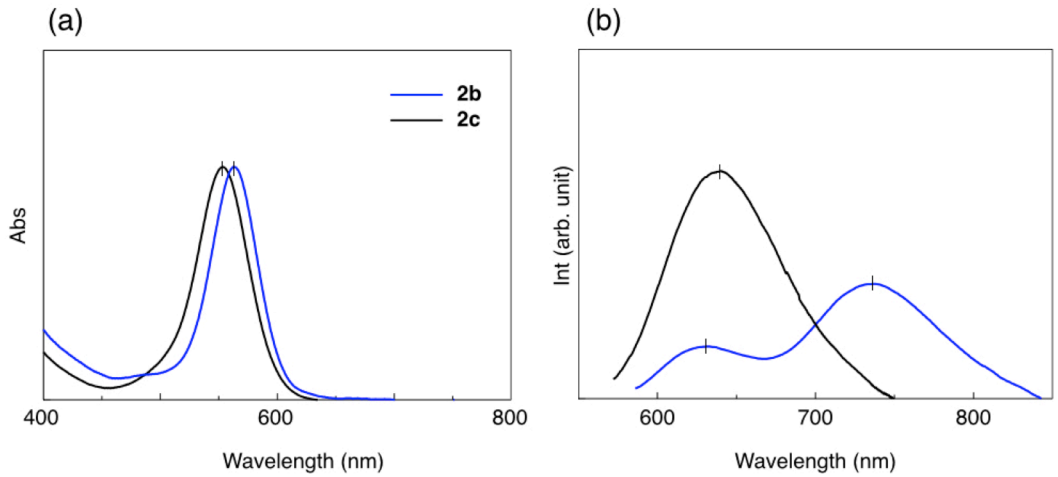


Figure 4–13. (a) Absorption spectra and (b) photoluminescence spectra of **2b** (blue line) and **2c** (black line) in MeCN (λ_{ex} = 563 nm; **2b**, 554 nm; **2c**).

[core+*exo*]–型 Au_7 クラスターは可視域に発光を示すことも報告されている[9]。ピリジン架橋ジホスフィン保護クラスター（**2b**）についても発光を示すが、発光スペクトル形状は既報の Au_7 クラスター（**2c**）と比較して著しく異なった。**2c** では 641 nm に一つの発光帯が観測されたのに対して、**2b** は 632, 737 nm に二つの発光帯を示すことがわかった（Figure 4–13b）。これまでいくつかの分子性金クラスターが発光を示すことが報告されている[1, 8, 9, 16, 17]。しかしながら、これまでに本質的な二色発光を示すクラスターの例は、当研究室で見い出された dppb（$PPh_2(CH_2)_4PPh_2$）配位子で保護された [core+*exo*]–型 Au_6 クラスターと Au_7 クラスター(**2b**)のみであった。

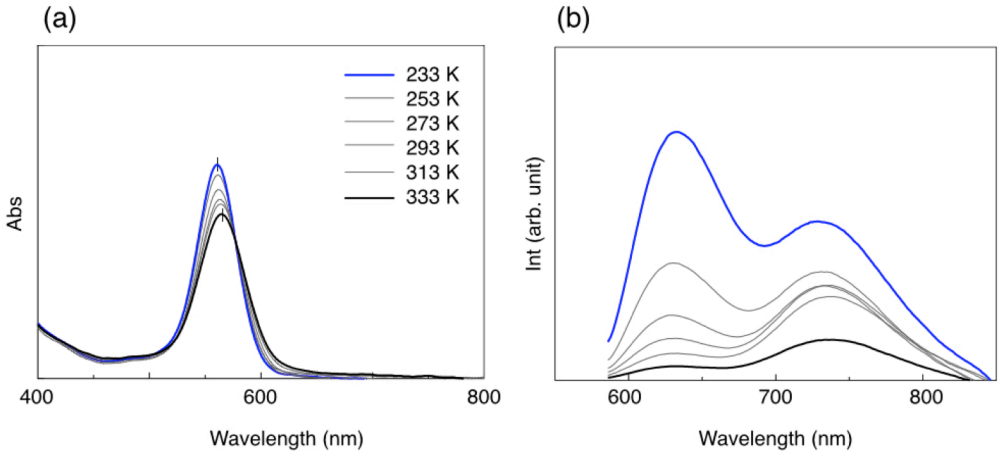


Figure 4–14. Variable tempurature (a) absorption spectra and (b) photoluminescence spectra of **2b** in MeCN (λ_{ex} = 567 nm).

二色発光はその二つの発光の強度比が温度により変化するため、温度センサーの材料としての応用が期待されている[18–20]。そこで、2,6–PyDP 配位子保護 Au_7 クラスター（**2b**）の光学特性の温度依存性について調べた。吸収スペクトルでは 233 K で 562 nm に孤立した吸収帯を示すのに対して、333 K に昇温すると吸収帯がわずかにレッドシフトした（Figure 4–10a, Δλ = 3 nm）。発光スペクトルでは温度変化により発光帯の波長はほとんど変化しなかった（Figure 4–10b）。全体の発光強度（E_{total}）は温度が低下すると増大した。この発光増加は温度の低下により無輻射失活が抑制されているためである。**2b** の全発光強度の自然対数（$\ln(E_{total})$）を温度の逆数でプロットしたが、そのプロットはアレニウスの式には従わなかった。二つの発光帯が重なっていたため、ガウス関数を

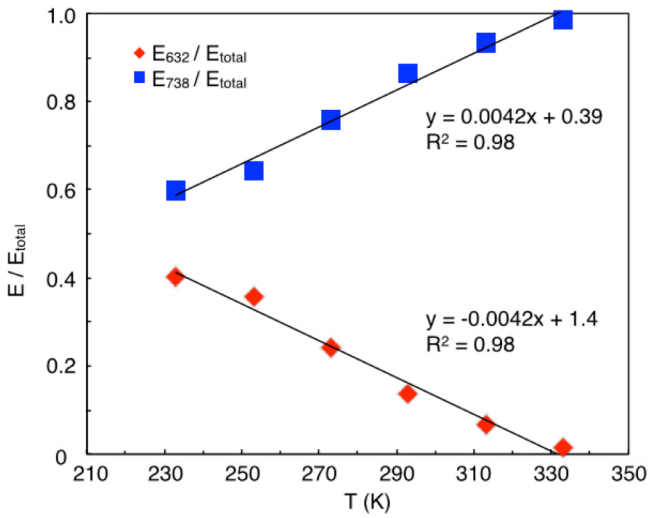


Figure 4–15. Plots of the E_{632}/E_{total} and E_{738}/E_{total} ratios of **2b** with temperature. The black line corresponds to the linear fit between 233 and 333 K.

用いてピーク分離して二つの発光の強度比をプロットした（Figure 4–11）。333 K では全発光強度の 98 %が 737 nm の長波長側の発光であった。温度を 233 K まで低下すると 737 nm の発光の強度比が 59 %まで低下した。したがって、温度上昇とともに 737 nm の発光強度が増大していることがわかった。また、その温度範囲（233 – 333 K）では 737 nm の発光強度比は温度に比例して増大していた。このような温度変化に応じた二つの発光強度比の変化は熱的に活性化された項間交差を起こす蛍光と燐光の二色発光において観測される [21]。したがって、**2b** の短波長側の発光帯は蛍光であり、長波長側は燐光であることが示唆された。これらの結果から、2,6–PyDP 配位子保護 Au_7 クラスターは温度センサーとして利用できる可能性が明らかにされた。

4-4. 結論

ピリジン架橋ジホスフィン配位子を用いて Au_6 クラスターの合成に成功した。2,6–ピリジン架橋ジホスフィンで保護された Au_6 クラスターは、溶液中で容易に Au_7 クラスターへと変換されることがわかった。単結晶 X 線構造解析から、Au_7 クラスターでは金骨格とピリジンの窒素原子および酸素原子が相互作用していることが明らかにされた。この Au–ピリジン相互作用は Au–N 結合と Au–π 結合から増強されていることが示唆された。一方で、このような Au–ピリジン相互作用は Au_6 クラスターでは観測されなかった。したがって、Au_7 クラスターの形成にはこのような金骨格–配位子間相互作用が関与していることが示唆された。また、これらのピリジン架橋ジホスフィン保護金クラスターでは配位子架橋部の π 系と金骨格が電子的なカップリングしていることがわかった。以上の結果により、ジホスフィン配位子の設計を通じてクラスターの光学特性や安定性をチューニングできることが明らかになった。

4–5. 実験項

・ 装置・測定

UV-vis スペクトル測定は JASCO 製 V-670、発光スペクトル測定は JASCO 製 FP-6500 を用いてそれぞれ行った。発光スペクトル測定の測定モードは medium で行った。エレクトロスプレーイオン化（ESI）質量分析は Bruker Daltonics microOTOF を用いて行った。単結晶 X 線構造解析は Bruker AXS 製 SMART APEX II（Mo κ を線源とする）を用いて測定し、SHELX で解析した。^{1}H, ^{31}P NMR スペクトル測定は、JEOL 製 JNM-EX400 を用いて行った。^{1}H NMR 測定においては、各重溶媒の溶媒ピークでケミカルシフトの補正を行った。^{31}P NMR 測定においては、85% H_3PO_4 (in D_2O)が示すピークを 0.00 ppm に補正して解析した。

・ 試薬

試薬と溶媒は市販のものをそのまま使用した。

塩化金酸（$HAuCl_4$・$n$$H_2O$, > 47.5% for gold）はフルヤ金属から購入した。1,3-bis(diphenylphosphino)propane（97%）、Potassium diphenylphosphide THF 溶液(0.5 M) は Sigma-Aldrich から購入した。3,5–difluoropyridine(98.0%) 、 2,6–difluoropyridine(98.0%)は東京化成から購入した。Na_2SO_4（99 %）、$MgSO_4$（98 %）、triphenylphosphine（97 %）は和光純薬から購入した。MeOH（99.5%）、CH_2Cl_2（99%）、Et_2O（99%）、CH_3CN（99%）、$CHCl_3$（99%）、 hexane（95%）、 酢酸エチル（99.3%）、silica 60N（球状・中性, 40-50 μm）は関東化学から購入した。NaOH（97%）はナカライテスクから購入した。

$[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$、$[Au_6(dppp)_4](NO_3)_2$ は、既報に従い $HAuCl_4$・$n$$H_2O$ から合成した [2]。

・ 合成

ジホスフィン配位子の合成

3,5–bis(diphenylphosphino)pyridine の合成

0.5 M Ph_2PK の THF 溶液（8.69 ml）に 3,5–difluoropyridine (250 mg)を加えて窒素雰囲気下、室温で撹拌した後、24 時間還流した。常温に戻してから減圧下で溶媒を留去した。CH_2Cl_2 で再度溶解して不溶物を濾過により除いた。また、減圧下で溶媒を留去して無色のスラリー状の液体(285 mg)を得た。得られたジホスフィン配位子は単離せずそのまま金クラスターの配位子交換に用いた。

2,6–bis(diphenylphosphino)pyridine の合成

0.5 M Ph_2PK の THF 溶液（8.69 ml）に 2,6–difluoropyridine (250 mg)を加えて窒素雰囲気下、室温で撹拌した後、24 時間還流した。常温に戻してから減圧下で溶媒を留去した。CH_2Cl_2 で再度溶解して不溶物を濾過により除いた。また、減圧下で溶媒を留去して無色のスラリー状の液体(285 mg)を得た。得られたジホスフィン配位子は単離せずそのまま金クラスターの配位子交換に用いた。

クラスターの合成

Au_6 クラスターは既報に従って$[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$から合成した [10]。

$[Au_6(3,5–PyDP)_4](PF_6)_2$ の合成

$[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$(50 mg, 12.3 μmol) を CH_2Cl_2 (5 ml) に溶解し、3,5–bis(diphenylphosphino)pyridine(110 mg)を加えて 1 時間撹拌した。Et_2O で再沈殿させて青色の粉体を得た。得られた粉体を MeOH に溶解して過剰な KPF_6 を加えた。得られた青色の固体をろ過した後、MeOH で二回洗浄した。CH_2Cl_2/MeOH 混合溶媒で溶解して Et_2O による蒸気拡散法により青色の結晶（20 mg, 75%）を得た。ESI-MS: 1485.6. ^1H NMR (400MHz, CD_3CN) δ 11.6 (br, 4H), 8.43 (s, 4H), 8.13 (s, 4H), 7.45 (t, 8H), 7.20 (q,

24H), 6.96 (q, 16H), 6.83 (t, 16H), 6.55 (q, 16H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD) δ 59.2 (4P), 50.7 (4P).

$[Au_6(2,6–PyDP)_4](BPh_4)_2$ の合成

$[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$(100 mg, 24.6 μmol) を CH_2Cl_2 (10 ml) に溶解し、2,6–bis(diphenylphosphino)pyridine(220 mg)を加えて 1 時間撹拌した。Et_2O で再沈殿させて青色の粉体を得た。得られた粉体を MeOH に溶解して過剰な $NaBPh_4$ を加えた。得られた青色の固体をろ過した後、MeOH で二回洗浄した。CH_2Cl_2/MeOH 混合溶媒で溶解して Et_2O による蒸気拡散法により青色の結晶(17 mg, 29%)を得た。ESI-MS: 1485.6. ^{1}H NMR (400MHz, CD_2Cl_2) δ 7.44 (t, 8H), 7.29 (br, 16H), 7.11 (m, 60H), 6.96 (m, 20H), 6.82 (t, 8H), 6.66 (t, 16H), 6.51 (d, 4H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ 61.4 (4P), 52.1 (4P).

$[Au_7(2,6–PyDP)_4](PF_6)_2$ の合成

$[Au_6(2,6–PyDP)_4](NO_3)_2$ (30 mg, 9.69 μmol)を MeOH (30 ml)に溶解して 24 時間撹拌した。Et_2O で再沈殿させて紫色の粉体を得た。得られた粉体を MeOH に溶解して過剰な KPF_6 を加えた。得られた青色の固体をろ過した後、MeOH で二回洗浄した。CH_2Cl_2/MeOH 混合溶媒で溶解して Et_2O による蒸気拡散法により紫色の結晶(8 mg, 21%)を得た。ESI-MS: 1056.0. ^{1}H NMR (400MHz, CD_3CN) δ 8.17 (t, 2H), 7.72 (t, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.52 (t, 4H), 7.42 (d, 2H), 7.35 (t, 10H), 7.29 (t, 4H), 7.12 (m, 36H), 6.85 (d, 2H), 6.75 (t, 8H), 6.68 (m, 12H), 6.59 (t, 8H). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN) δ 59.6 (2P), 53.8 (2P), 53.5 (2P), 45.7 (2P).

・結晶構造解析データ

Empirical formula	$C_{172}H_{152}Au_6B_2N_4O_2P_8$
Formula weight	3758.15
Temperature	90 K

Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I *4l c d*
Unit cell dimensions	a = 27.593(4) Å α = 90°
	b = 27.593(4) Å β = 90°
	c = 41.651(6) Å γ = 90°
Volume	31712(9) $Å^3$
Z	8
Density (calculated)	1.574 g/m^3
Absorption coefficient	5.664 mm^{-1}
F(000)	14656
Crystal size	0.307 x 0.258 x 0.204 mm^3
Theta range for data collection	1.43 to 26.73°
Index ranges	$-30 \le h \le 34$, $-30 \le k \le 34$, $-52 \le l \le 42$
Reflections collected	84809
Independent reflections	14632 [*R*(int) = 0.0410]
Reflections with I > 2s(I)	13219
Completeness to theta = 26.73°	99.9 %
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.300 and 0.390
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	14632 / 123 / 932
Goodness-of-fit on F2	1.071
Final R indices [I > 2s(I)]	R_1 = 0.0370, wR_2 = 0.1096
R indices (all data)	R_1 = 0.0462, wR_2 = 0.1017
Largest diff. peak and hole	3.145 and -1.145 $eÅ^{-3}$

4-6. 参考文献

(1) Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442-7445.

(2) Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559-7561.

(3) Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570-6575.

(4) S. Hayashi, K. Tada, K. Sakata, H. Koga, S. Yamanaka, T. Kawakami, Y. Kitagawa, M. Okumura, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 880-882.

(5) N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078-16081.

(6) K. Konishi, *Struct. Bonding* **2014**, *161*, 49-86.

(7) Y. Kamei, N. Robertson, Y. Shichibu, K. Konishi, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10995-10999.

(8) M. Sugiuchi, J. Maeba, N. Okubo, M. Iwamura, K. Nozaki, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17731-17734.

(9) Y. Shichibu, M. Zhang, Y. Kamei, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12892-12895.

(10) M. A. Bakar, M. Sugiuchi, M. Iwasaki, Y. Shichibu, K. Konishi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 576.

(11) W. M. Wang, R. M. Stoltenberg, S. Liu, Z. Bao, *ACS Nano.* **2008**, *2*, 2135-2142.

(12) M. Maccarini, G. Briganti, S. Rucareanu, X.-D. Lui, R. Sinibaldi, M. Sztucki, R. B. Lennox, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6937-6943.

(13) L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, D. E. Irish, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*, 241-262.

(14) Voloshina, B. Paulus, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4470-4479.

(15) E. S. Smirnova, J. M. Munoz Molina, A. Johnson, N. A. Bandeira, C. Bo, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7487-7491.

(16) Y. Yu, Z. Luo, D. M. Chevrier, D. T. Leong, P. Zhang, D. E. Jiang, J. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1246-1249.

(17) K. Pyo, V. D. Thanthirige, K. Kwak, P. Pandurangan, G. Ramakrishna, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8244-8250.

(18) G. A. Baker, S. N. Baker, T. M. McCleskey, *Chem. Commun.* **2003**, 2932–2933.

(19) E. J. McLaurin, V. A. Vlaskin, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14978-14980.

(20) O. Veselska, L. Okhrimenko, N. Guillou, D. Podbevšek, G. Ledoux, C. Dujardin, M. Monge, D. M. Chevrier, R. Yang, P. Zhang, A. Fateeva, A. Demessence, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9843-9848.

(21) T. Hofbeck, Y. C. Lam, M. Kalbac, S. Zalis, A. Vlcek, Jr., H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2441-2449.

終章

本学位論文における結論

本学位論文では、ジホスフィン配位子で保護された分子性金クラスターの配位子環境に着目し、有機配位子が関与した相互作用が与える光学特性への影響について検討した。第一章では、四つの 1,3–bis(diphenylphosphino)propane（dppp）で保護された Au_8 クラスター（$[Au_8(dppp)_4R_2]^{2+}$）におけるチオラート配位子の S 原子と Au_8 骨格の間の相互作用を明らかにした。また、チオラート配位子は Au_8 骨格に電子的な性質に影響を及ぼすことがわかった。第二章ではピリジンチオラート配位子を修飾した Au_8 クラスターがピリジル基のプロトン化により光学応答を示すことがわかった。光吸収応答は、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、発光応答はプロトン化より誘起される配位子部位での構造変化が関与していることが示唆された。第三章では π 系の拡張効果として新規に 1,3–ブタジイン修飾 Au_8 クラスターを合成し、ジイン配位子と Au_8 骨格の間の Au–π 相互作用を明らかにした。この相互作用はジイン配位子において特有の現象であることから、Au_8 骨格からジイン配位子の π^* への逆供与が関与していることが示唆された。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（Au_6、Au_7）を合成し、金骨格–配位子間相互作用が金クラスターの安定性を寄与していることが明らかになった。また、ジホスフィン架橋部の π 系と金骨格の間に電子的なカップリングがあることがわかった。

以上の結果から、金骨格周りの有機配位子が直接的（金骨格–配位子間相互作用）あるいは間接的（配位子間相互作用）に金クラスターの光学特性に影響を与えることがわかった。従来、金クラスターの性質は金骨格に一義的に依存すると考えられてきたが、π 系を始めとする有機部位が関与する相互作用を通じて容易にチューニングできることを明らかにした。最後に、本学位論文に関わる研究において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機能を明らかにしたことは、学術的な関心だけでなく、センシング材料として応用展開が期待される。

業績リスト

1. 学術誌への掲載（参考文献）

(1) Facile Modulation of Optical Properties of Octagold Clusters through the Control of Ligand–mediated Interactions. **Mitsuhiro Iwasaki,** Naoki Kobayashi, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19433.

(2) Ligand-Based Toolboxes for Tuning of the Optical Properties of Subnanometer Gold Clusters. Katsuaki Konishi, **Mitsuhiro Iwasaki**, Mizuho Sugiuchi, Yukatsu Shichibu, *J. Phys. Chem. Lett*. **2016**, *7*, 4267.

(3) Hydrogen bonds to Au atoms in coordinated gold clusters. Md. Abu Bakar, Mizuho Sugiuchi, **Mitsuhiro Iwasaki**, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 576.

(4) Phosphine-Ligated Gold Clusters with Core+exo Geometries: Unique Properties and Interactions at the Ligand–Cluster Interface. Katsuaki Konishi, **Mitsuhiro Iwasaki**, Yukatsu Shichibu, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3125.

(5) Unusual Attractive Au– π Interactions in Small Diacetylene–Modified Gold Clusters. **Mitsuhiro Iwasaki,** Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1.

2. 国際会議における発表

Poster

(1) [Pacifichem 2015] ○**Mitsuhiro Iwasaki**, Naoki Kobayashi, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, “Optical responses of octanuclear gold clusters modifying thiolate ligands”, Honolulu, USA, December 2015. （査読有）

(2) [IPC 2016] ○**Mitsuhiro Iwasaki**, Naoki Kobayashi, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, “Optical property controls of octagold clusters through the non-bonding

interaction of surrounding multiple aromatics groups", Hukuoka, Japan, December 2016. （査読有）

(3) [ACCC6] ○**Mitsuhiro Iwasaki**, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, "Ligand-based control of optical properties of small gold clusters", Melbourne, Australia, July 2017. （査読有）

(4) [ICCC2018] ○**Mitsuhiro Iwasaki**, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, "Perturbation effects of non-bonding interactions in coordinated Au_8 cluster", Sendai, Japan, July 2018. （査読有）

(5) [MRS fall meeting 2018] ○**Mitsuhiro Iwasaki**, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, "Perturbation effects of proximal π- system in small gold clusters", Boston, USA, November 2018. （査読有）

4. 国内学会およびシンポジウム等における発表

(1) [2014 年度北海道高分子若手研究会] ○岩崎光紘・小林直貴・杉内瑞穂・七分勇勝・小西克明, "ピリジル基を有するサブナノ金クラスターの光学的応答", 札幌, 2014 年 8 月, ポスター発表.

(2) [錯体化学第 64 回討論会] ○岩崎光紘・小林直貴・杉内瑞穂・七分勇勝・小西克明, "ピリジル基を導入したサブナノ金クラスターの光化学的な応答性の評価", 東京, 2014 年 9 月, ポスター発表.

(3) [2014 年光化学討論会] ○岩崎光紘・小林直貴・杉内瑞穂・七分勇勝・小西克明, "ピリジル基を導入したサブナノ金クラスターの合成とプロトン応答性の評価", 札幌, 2014 年 10 月, ポスター発表.

(4) [北海道支部 2015 年冬季研究発表会] ○岩崎光紘・小林直貴・杉内瑞穂・七分勇勝・小西克明, "ピリジル基を導入したチオラート修飾 Au_8 クラスターの光化学的な応答挙動", 札幌, 2015 年 1 月, ポスター発表.

(5) [日本化学会第 95 回春季年会] ○岩崎光紘・小林直貴・杉内瑞穂・七分勇勝・小西克明, "有機機能団で修飾したサブナノ金クラスターの光化学的な応答性", 船堀, 2015 年 3 月, 口頭発表.

(6)　[ナノ学会第 13 大会] ○岩崎光紘・小林直貴・杉内瑞穂・七分勇勝・小西克明, “チオラート配位子を有するサブナノ金クラスターの光機能”, 札幌, 2015 年 5 月, ポスター発表.

(7)　[2015 年度北海道高分子若手研究会] ○岩崎光紘・小林直貴・七分勇勝・小西克明, “チオラート配位子を有するサブナノ金クラスターの光応答機能”, 船堀, 2015 年 8 月, ポスター発表.

(8)　[錯体化学第 65 回討論会] ○岩崎光紘・小林直貴・七分勇勝・小西克明, “π 共役系との連携により発現するサブナノ金クラスターの光学応答特性”, 奈良, 2015 年 9 月, 口頭発表.

(9)　[第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015] ○岩崎光紘・小林直貴・七分勇勝・小西克明, “π 共役系を導入したサブナノ金クラスターの光応答機能”, 東京, 2015 年 10 月, ポスター発表.

(11)　[北海道支部 2016 年冬季研究発表会] ○岩崎光紘・小林直貴・七分勇勝・小西克明, “π 相互作用の制御を基軸としたサブナノ金クラスターの特性チューニング”, 札幌, 2016 年 1 月, 口頭発表.

(12)　[日本化学会第 96 回春季年会] ○岩崎光紘・小林直貴・七分勇勝・小西克明, “近傍 π 電子系を利用したサブナノ金クラスターの特性制御”, 京田辺, 2016 年 3 月, 口頭発表.

(13)　[北海道支部 2016 年夏季研究発表会] ○岩崎光紘・小林直貴・七分勇勝・小西克明, “π 共役系との連携による金クラスターの光学特性制御”, 室蘭, 2016 年 7 月, 口頭発表.

(14)　[錯体化学第 66 回討論会] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明, “配位子間での π–相互作用を利用した金クラスターの特性制御”, 福岡, 2016 年 9 月, ポスター発表.

(15)　[第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2016] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明, “芳香族 π 電子系を利用したサブナノ金クラスターの特性チューニング”, 東京, 2016 年 11 月, ポスター発表.

(16)　[日本化学会第 97 回春季年会] ○岩崎光紘･七分勇勝･小西克明, “Tuning of Optical Properties of Small Gold Clusters through π–mediated interactions”, 日吉, 2017 年 3

月，口頭発表.

(17)　[ナノ学会第 15 大会] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明, “配位子間π–相互作用を利用した金クラスターの発光特性制御”，札幌, 2017 年 5 月，ポスター発表.

(18)　[錯体化学第 67 回討論会] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明, “サブナノ金クラスター上でのクムレニリデンの形成”，札幌, 2017 年 9 月，ポスター発表.

(19)　第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2017] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明, “共役ジイン修飾有機金属サブナノクラスターの構造と光学特性”，東京, 2017 年 10 月，ポスター発表.

(20)　[日本化学会第 98 回春季年会] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明，“Unique non-bonding interaction in the diynyl-modified gold clusters”，船堀, 2018 年 3 月，口頭発表.

(21)　[ナノ学会第 16 大会] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明, “ジインと金クラスターの間での非結合性相互作用”，東京, 2018 年 5 月，ポスター発表.

(22)　[分子科学討論会] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明, “ジイン修飾金クラスターでの特異な Au-π 相互作用”，福岡, 2018 年 9 月，口頭発表.

(23)　[日本化学会第 99 回春季年会] ○岩崎光紘・七分勇勝・小西克明，“Unique Au–H interaction in diphosphine–protected gold clusters”，神戸, 2019 年 3 月，口頭発表.

以上、国内学会発表 23 件（口頭発表 9 件、ポスター発表 14 件）

5. 受賞歴

(1)　2015 年度北海道高分子若手研究会, 優秀ポスター賞, （2015 年 8 月）

(2)　第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 優秀ポスター発表賞, (2016 年 11 月)

6. 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)　自然科学実験（化学）(全学教育科目), TA, （2015 年 9 月～2018 年 9 月）

(2)　化学 II , (全学教育科目), TA, (2015 年 9 月～2016 年 2 月)

(3)　化学 II , (全学教育科目), TA, (2016 年 9 月～2017 年 2 月)

(4)　化学 II , (全学教育科目), TA, (2017 年 9 月～2018 年 2 月)

(5)　物質機能科学部門, RA, (2016 年 5 月～2017 年 2 月)

(6)　大学院環境科学院, TA, (2017 年 5 月～2018 年 2 月)

7. その他

(1) 平成 30 年度日本学術振興会特別研究員（DC2）

謝辞

本学位論文の執筆にあたり、多くの方々からご助力をいただいきました。すべての方に感謝申し上げます。

著者の指導教員であり、主査である小西克明教授には多大なるご指導・ご助言を賜わりました。研究への取り組み方や学会での発表スキルなどのご指導は今後の人生において大きな財産となります。高等専門学校のインターンシップから始まり 7 年間、本当にお世話になりました。心から感謝申し上げます。

同研究室の七分勇勝准教授には、実験のご指導や学会発表のチェックなど研究面でも多大なるご助言を頂き、大変お世話になりました。また、本学位論文の審査も引き受けて頂き、論文を執筆する上で大いに参考になるアドバイスを賜り、感謝申し上げます。

同専攻でお忙しい中副査を引き受けて下さった松田冬彦教授、高野勇太准教授には本学位論文の作成、予備審査、公聴会において貴重なご意見、ご質問を賜りましたことを感謝申し上げます。

そして、これまでの大学院生活において研究のご指導をして頂いた福永直人博士、杉内瑞穂博士、先輩方にはお世話になりました。感謝申し上げます。また、同研究室の同期、後輩には研究に関する議論だけでなく、日々の生活において潤いとやすらぎを与えて下さり、充実した研究室生活を送ることができました。研究室の秘書の土屋澄枝さま、本間芳香さま、松原セーラさま、専攻事務の方々には事務作業・手続きにおいて多くのサポートをして頂きました。感謝申し上げます。

最後に、長い学生生活でしたがこれまで多大な支援を頂いた家族に心から感謝申し上げます。

2019 年 2 月

北海道大学環境科学院

環境物質科学専攻ナノ環境材料コース

岩崎　光紘

参考文献

PCCP

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

CrossMark click for updates

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 19433

Facile modulation of optical properties of octagold clusters through the control of ligand-mediated interactions†

Mitsuhiro Iwasaki,[a] Naoki Kobayashi,[a] Yukatsu Shichibu[ab] and Katsuaki Konishi*[ab]

In the recent development of structurally defined ligand-stabilized gold clusters, it has been revealed that not only the inorganic units but also the surrounding organic ligands substantially affect their electronic/optical properties. In this work, a series of core + exo type Au_8 clusters decorated by dppp ($Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$) and arylthiolate ligands ($[Au_8(dppp)_4(SR)_2]^{2+}$, **1–5**) were synthesized, and their optical properties were studied in order to gain insights into the perturbation effects of the organic ligands. **1–5** showed visible absorption and photoluminescence emission bands at longer wavelengths compared to their chloro- and acetylide-modified analogues, suggesting the contribution of weak non-bonding interactions of the Au framework with the ligand heteroatoms. Upon acid treatment, 2- and 4-pyridinethiolate clusters (R = Py, **2** and **4**) showed larger red shifts of the absorption and emission bands than the 3-pyridyl isomer (**3**), implying the involvement of the resonance structures of the SPy units. On the other hand, all regioisomers (**2–4**) showed large photoluminescence enhancements upon pyridine protonation. X-ray crystallographic and NMR analyses of **4** and its protonated form (**4′**) showed that the electron-deficient pyridinium rings of **4′** form π-stacks with neighbouring phenyl groups of dppp, suggesting that the orientation of the surface aromatics is a plausible factor governing the emission efficiency. These observations provide examples of successful modulation of optical properties of small gold clusters through the electronic and/or steric perturbation by the proximal organic ligands, highlighting the importance of the ligand design in the fine tuning of cluster properties directed for optical chemosensors and luminescent materials.

Received 9th May 2016,
Accepted 23rd June 2016

DOI: 10.1039/c6cp03129c

www.rsc.org/pccp

Open Access Article. Published on 29 June 2016. Downloaded on 2/7/2019 8:23:02 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

Introduction

There is considerable current interest in the unique properties of structurally defined ligand-stabilized gold clusters with nuclearity of less than 100.[1] One of the prominent features of such cluster species is their molecule-like behaviour offering structured visible electronic absorptions, which are closely related to the nature of their intrinsic electronic structures and also apparent colors.[2–5] Furthermore, it has been also reported that some clusters are photoluminescence active,[6–13] which sometimes extend to the near-IR region,[14–18] expanding the scope of the potential application of this class of compounds.[19–21] Recent advances in the crystal structure determination have enabled precise structure-based inspection of the factors affecting their electronic and optical properties, which revealed that the overall trends are mostly governed by the nuclearity and geometries of inorganic moieties.[5,9,22–25] The surrounding organic ligands used to keep up the cluster entity have been believed to be virtually electronically inert, but the recent experimental results showed that they sometimes cause substantial perturbation on the cluster's electronic properties.[26–29] For example, it is reported that the ligand moieties of $Au_{25}(SR)_{18}$ affect the geometry of the cluster framework causing the alteration of the electronic properties, which was further interpreted by a theoretical study.[30] The electronic effect of the ligand moieties is an important feature for developing designer clusters with specific functions, but the nature of the role of the organic units is still elusive.

Recently, we reported the site-specific introduction of organic functionality on the core + exo type octagold cluster in the synthesis of $[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CR')_2]^{2+}$, which accommodates four diphosphine (dppp = $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$) and two acetylide ligands.[31] We also provided an example of the modulation of the optical properties through π-conjugated units attached to

[a] *Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, North 10 West 5, Sapporo 060-0810, Japan*
[b] *Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, North 10 West 5, Sapporo 060-0810, Japan. E-mail: konishi@ees.hokudai.ac.jp; Fax: +81 11 7064538; Tel: +81 11 7064538*

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of synthesis and characterisation data, and supporting spectroscopic and crystal data. CCDC 1477150 for **4**·$(NO_3)_2$ and 1477151 for **4′**·$(BF_4)_4$. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6cp03129c

Open Access Article. Published on 29 June 2016. Downloaded on 2/7/2019 8:23:02 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

the gold cluster. For example, pyridylethynyl-modified clusters (R′ = Py) showed protonation-induced absorption and photoluminescence responses, which were critically dependent on the relative position of the pyridine nitrogen atom. Especially, the photoluminescence of the 3-pyridyl isomer was negligibly affected by the protonation event, which is in contrast to the significant quenching observed for the 2- and 4-pyridyl isomers. From these observations, we have proposed that the resonance structures of π-conjugated ligand units critically affect the electronic structure of the cluster moieties.

In the present paper, we used analogous Au_8 clusters with arylthiolate ligands ($[Au_8(dppp)_4(SR)_2]^{2+}$, **1–5**) to obtain insights into the factors affecting the electronic transitions of the Au_8 moiety. First, we demonstrate that weak non-bonding interactions involving the ligand heteroatoms have substantial effects on the clusters' electronic properties through the study on a series of core + exo type Au_8 clusters with different anionic ligands. We also investigated the optical response of the pyridinethiolate (SPy)-modified clusters (R = Py) to the pyridine protonation events, and show that the optical absorption (excitation) and photoluminescence emission energies were critically dependent on the π-resonance structures of the SPy units, but the emission intensity (quantum yield) was not. Based on the ^{1}H NMR investigations coupled with X-ray structural analyses we show that the emission intensities are mainly governed by the structural factors rather than the electronic factors of the ligand environment. Although there are several recent reports of gold clusters that show ligand-dependent electronic properties,[26–28] the present approach is advantageous since the overall geometrical feature of the gold skeleton (Au_8) is essentially preserved, which allows the inspection of the subtle effects of the ligand environments through the systematic studies for clusters with a variety of ligands.

Results

Synthesis and structures of thiolate-modified Au_8 clusters (1–5)

We have previously reported that the reaction of $[Au_8(dppp)_4]^{2+}$ with acetylide anion occurs smoothly accompanied with the oxidative rearrangement of the cluster geometry, leading to the selective formation of the diacetylide Au_8 clusters with a core + exo type geometry.[31] Likewise, dithiolate Au_8 clusters $[Au_8(dppp)_4(SR)_2]^{2+}$ (**1–5**) were easily obtained *via* nucleophilic reactions of the corresponding thiols with $[Au_8(dppp)_4]^{2+}$ (Fig. 1a). The produced cationic clusters were isolated as nitrate salts, which were unambiguously characterised by electrospray ionization (ESI) mass spectrometry, ^{1}H and ^{31}P NMR spectroscopy, and elemental analyses (see the ESI†). X-ray crystal structural analysis was successfully performed for the 4-pyridinethiolate-modified cluster (**4**·$(NO_3)_2$), which confirmed the core + exo type Au_8 unit composed of a bitetrahedral Au_6 core and two attached gold atoms at the exo positions (Fig. 1b). The geometrical features (*i.e.*, bond lengths/angles) of the gold framework of **4** were almost similar to those of the dichloro- (**6**) and di(arylethynyl)-derivatives such as **7** (Tables S3–S5, ESI†). The Au–Au bond

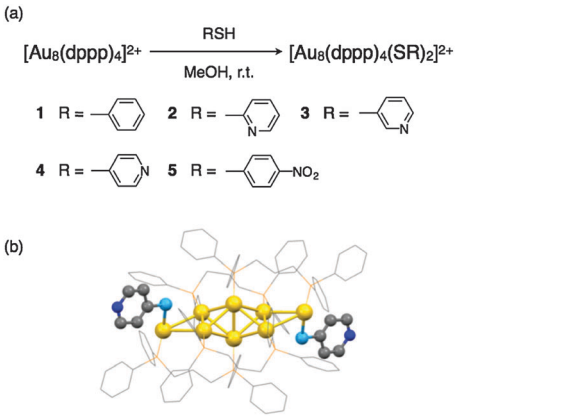


Fig. 1 (a) Synthesis scheme for $[Au_8(dppp)_4(SR)_2]^{2+}$ (**1–5**) and (b) crystal structure of **4** with hydrogen atoms omitted for clarity.

distances in the polyhedral core are in the range of 2.629–2.866 Å, which are comparable to those of **6** (2.648–2.872 Å)[6] and **7** (2.628–2.865 Å).[31] The Au_{exo}–Au_{edge} distances of **4** (3.010–3.150 Å) are slightly longer than those of **6** (2.970–3.072 Å) and **7** (2.931–3.019 Å).

The crystal structure of **4** also reveals that the thiolate ligands are linked to the gold unit in a monodentate manner. This is in contrast to the binding patterns found in conventional all-thiolate protected clusters,[1] whose thiolate ligands mostly have multidentate character to form protecting staple motifs around a polyhedral gold core. The two S-substituents are oriented along the long axis of the prolate-shaped gold units, reflecting the sp^3 character of the S atom and steric hindrance with the neighbouring P–Ph groups. The molecular structure in the solid state appears to be virtually retained in solution. The ^{31}P NMR spectrum of **4**·$(NO_3)_2$ in CD_3OD/CD_2Cl_2 showed signals at 36.1, 50.5 and 54.4 ppm with an integrated intensity ratio of 1 : 2 : 1 (Fig. S4c, ESI†), which is in agreement with the X-ray structure. Such ^{31}P NMR patterns were also observed for the other thiolate-modified clusters (see the ESI†).

Basic optical properties

In previous papers, we have shown that chloro- (**6**) and acetylide- (**7**) modified Au_8 clusters exhibit single absorption bands at ~510 nm,[6,31] which are assigned to the intracluster metal-to-metal transition.[24] The thiolate-modified Au_8 clusters (**1–5**) also showed similar isolated visible bands, but they were observed at substantially long wavelengths (Table 1 and Fig. S5, ESI†). For instance, **4**·$(NO_3)_2$ in methanol showed a band at 526 nm (Fig. 2a(i), solid line), which was red-shifted by ~15 nm from **6**·$(PF_6)_2$. As mentioned, S atoms in the thiolate ligand tend to bind with multiple gold atoms, as found in the staple motifs in the all-thiolate protected clusters. Accordingly, in the present case, the S atom may interact weakly with the proximal gold atoms on the exo-bridged edges of the bitetrahedron, as schematically illustrated in Fig. 3a. In fact, the crystal structure of **4**·$(NO_3)_2$ gave the shortest S–Au_{edge} distances of 3.166 Å, which were evidently shorter than the sum of the van der Waals radii (3.46 Å). It should be also noted that the 2-pyridinethiolate-modified cluster (**2**) gave a

This journal is © the Owner Societies 2016

Open Access Article. Published on 29 June 2016. Downloaded on 2/7/2019 8:23:02 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

Table 1 Absorption and photoluminescence spectral data of $[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$ (**1–7**)[a]

Cluster	X	Absorption λ/nm	Photoluminescence λ/nm
1·$(NO_3)_2$	SPh	530	621
2·$(NO_3)_2$	S(2-Py)	518	604
3·$(NO_3)_2$	S(3-Py)	528	612
4·$(NO_3)_2$	S(4-Py)	526	609
5·$(NO_3)_2$	$SC_6H_4(4\text{-}NO_2)$	531	623
6·$(PF_6)_2$[b]	Cl	509	600
7·$(NO_3)_2$[c]	C≡CPh	509	580

[a] In MeOH at 20 °C (2 μM). [b] Ref. 6. [c] Ref. 31.

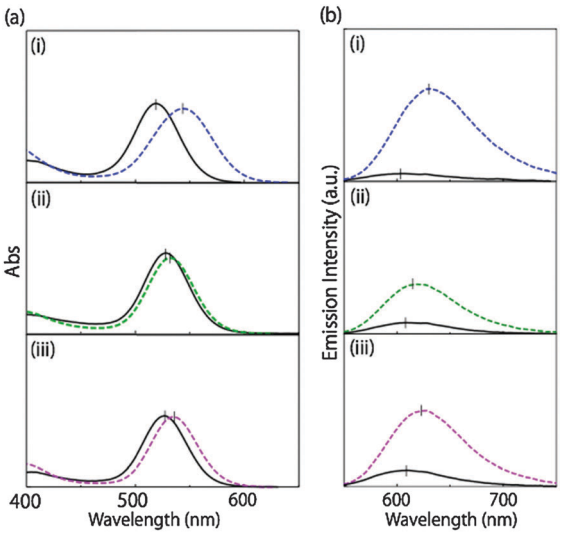


Fig. 2 (a) Absorption and (b) photoluminescence spectra of (i) **2**·$(NO_3)_2$ (λ_{ex} = 531 nm), (ii) **3**·$(NO_3)_2$ (λ_{ex} = 533 nm) and (iii) **4**·$(NO_3)_2$ (λ_{ex} = 532 nm) in MeOH (2 μM) at 20 °C before (solid) and after (dashed) the addition of $MeSO_3H$ (600 molar equiv.). The excitation wavelengths were chosen so as to have the same absorbance before and after the addition of $MeSO_3H$.

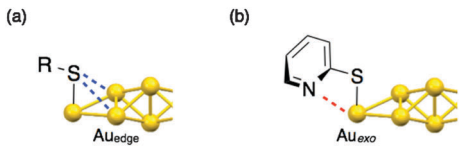


Fig. 3 Schematic illustration of possible weak interactions between the gold unit and the neighbouring (a) S or (b) N atoms.

band at a shorter wavelength (518 nm) than the 3- and 4-regioisomers (528 and 526 nm, respectively), suggesting the involvement of the weak N–Au_{exo} interaction (Fig. 3b). In this regard, the ^{31}P NMR signal due to the P atoms attached to the Au_{exo} atom (P3, Fig. S4, ESI†) was observed at 35.2 ppm for **2**·$(NO_3)_2$, which is evidently upfield from those of **3**·$(NO_3)_2$ and **4**·$(NO_3)_2$ (36.0 and 36.1 ppm, respectively), whereas the signals due to the other P atoms (P1 and P2) were observed at almost identical positions (Fig. S4, ESI†). Although the structural information in solution is limited at the present stage, the above observations imply that the weak interaction with the proximal heteroatoms electronically affects the electronic structures of the Au_8 moiety.

We have also reported previously that Au_8 clusters (**6** and **7**) exhibit photoluminescence at ~580 nm upon excitation of the HOMO–LUMO transition.[6,31] Likewise, the thiolate-modified clusters (**1–5**) showed similar photoluminescence but the emission bands were observed at longer wavelengths, which are in accordance with the red shifts of the absorption bands (Table 1).

Protonation-induced optical responses of 2–4

The absorption and photoluminescence spectra of the pyridinethiolate (SPy)-modified clusters (**2–4**) upon addition of methanesulfonic acid were recorded in methanol at 20 °C and the data are summarized in Table 1. Fig. 2a shows the absorption spectral changes, which indicate that all isomers exhibit some red shifts. Isosbestic points were observed in the titration profiles of all three isomers (Fig. S6, ESI†), suggesting that the spectral changes essentially resulted from simple pyridine protonation events. Indeed, the spectra reverted to the original forms upon neutralization by treatment with 2-ethanolamine. Further, the benzenethiolate-modified cluster (**1**) showed no spectral changes under similar conditions (Table 2, entry 1), excluding the possibility of the involvement of the direct protonation of the gold units or S atoms.

It should be noted that the degree of the protonation-induced red shifts varied significantly with the N position of the pyridine functionality (Fig. 2a and Table 2, entries 2–4). Similar trends have been reported in the optical responses of pyridylethynyl-ligated Au_8 clusters ($[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPy)_2]^{2+}$),[31] for which the critical effects of the resonance structures of the π-conjugated ligand moiety were implicated. Also in the present thiolate system, the electronic effect of the π-resonance structure appeared to be a plausible main factor responsible for the observed spectral shifts. For instance, in the protonated form of the 3-pyridyl isomer (**3**), the location of the positive charge should be limited only within the pyridine ring (Fig. 4b). Consequently, the protonation would cause only minor electronic effects on the Au_8 unit, and accordingly, the observed shifts of the absorption and emission bands were very small (Fig. 2a(ii); Table 2, entry 3). On the other hand, when **2** or **4** is protonated, a resonance contributor with the $C{=}S^+$–Au fragment should be generated (Fig. 4a). The positive charge and the conjugated π-system attached to the exo Au atom would substantially affect the electronic structures of the Au_8 unit, which may lead to large red shifts. Among the three isomers (**2–4**), the 2-pyridyl isomer (**2**) showed especially large band shifts (25 nm). As mentioned in the above section, the N atom of the free-base form of **2** likely interacts with the exo gold atom (Fig. 3b). The protonation would result in the breaking of such weak interaction, which may also contribute to the relatively large responses.

The perturbation effects coupled with the π-resonance structures of the SPy ligand were also observed in the shifts of the photoluminescence emission bands, where **2** and **4** showed definitely larger red shifts (25 and 16 nm, respectively) than **3** (6 nm) (Fig. 2b and Table 2). In contrast, such trends were not found for the emission intensities. The protonated forms of the three isomers

Table 2 Absorption and photoluminescence responses of **1–4** to $MeSO_3H$

			Absorption			Photoluminescence			
Entry	Cluster	X	$\lambda_f{}^a$/nm	$\lambda_c{}^b$/nm	$\Delta\lambda$/nm	$\lambda_f{}^a$/nm	$\lambda_c{}^b$/nm	$\Delta\lambda$/nm	I_c/I_f
1	**1**·$(NO_3)_2$	SPh	530	530	0	621	621	0	1.0
2	**2**·$(NO_3)_2$	S(2-Py)	518	543	25	604	629	25	10.2
3	**3**·$(NO_3)_2$	S(3-Py)	528	532	4	612	618	6	4.7
4	**4**·$(NO_3)_2$	S(4-Py)	526	535	9	609	625	16	4.5

[a] In MeOH at 20 °C (2 μM). [b] With $MeSO_3H$ (1.20 mM).

Open Access Article. Published on 29 June 2016. Downloaded on 2/7/2019 8:23:02 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

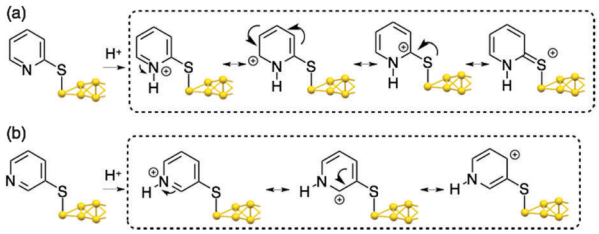


Fig. 4 Possible resonance contributors of the protonated forms of (a) **2** and (b) **3**.

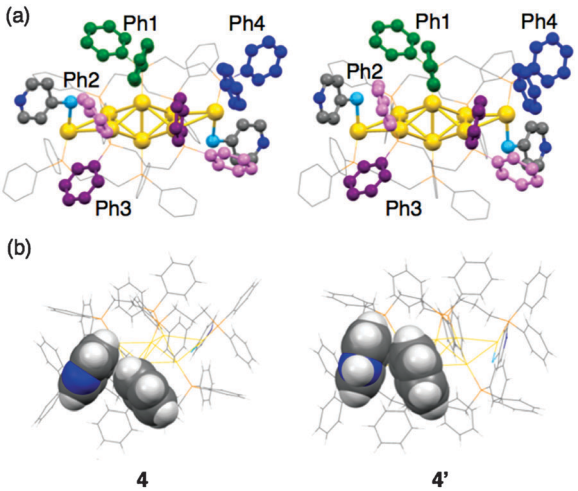


Fig. 5 (a) Crystal structures of cationic moieties of **4**·$(NO_3)_2$ and **4′**·$(BF_4)_4$. (b) Structures with the orientation of a pyridine ring and the neighbouring Ph2 ring highlighted.

all showed much higher emission intensities than the free-base forms by factors of 4–10 (Table 2). This is in contrast to the trend observed for $([Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPy)_2]^{2+})$[31] upon protonation; 2- and 4-pyridyl isomers showed considerable losses of the emission (quenching), while the 3-isomer was virtually inactive. The comparable increases of the emission intensities of **3** and **4** upon pyridine protonation indicated that the resonance structures of the SPy unit are not involved in the 'turn-on' photoluminescence response. So we have to consider different mechanisms in order to account for this behaviour.

Structural changes upon pyridine protonation

To gain insights into the photoluminescence profiles of the pyridinethiolated clusters, we investigated the structures by X-ray crystallography and solution ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy. Fig. 5 shows the crystal structures of **4** and its protonated form (**4′**). Although some minor differences were found for some Au–Au and S–Au_{edge} distances (Table S3, ESI†), the basic core + exo features of the gold units were almost the same. In contrast, distinct differences were found in the ligand environments especially for the orientation of the aromatic rings. In the free-base form, the pyridine rings and the neighbouring Ph group (Ph2 in Fig. 5a) of the dppp ligands (**4**) take a herringbone-like orientation (Fig. 5b). On the other hand, a slightly tilted π-stack was found in the corresponding aromatic rings in the protonated form (**4′**). The shortest C–C contact distance was 3.36 Å, which is almost close to the sum of the van der Waals radii of carbon atoms. According to the literature,[32–34] π–π interaction can be considered when the shortest C–C distance is less than 3.8 Å. Therefore, the π-stack in **4′** suggests the presence of π–π interaction between the pyridinium unit and the proximal Ph ring. This is reasonable considering that the protonation event would enhance the electron-deficient character of the pyridine ring, which facilitates the π–π interaction.[32]

Based on these observations, we next recorded the ^1H and ^{31}P NMR spectra of **4**·$(NO_3)_2$ in the presence and absence of methanesulfonic acid. The aromatic region of the ^1H NMR spectrum of **4**·$(NO_3)_2$ at 293 K (Fig. 6a) reveals signals due to the pyridyl protons and four sets of Ph groups (Ph1, Ph2, Ph3, and Ph4), which were assigned with the aid of the ^1H–^1H COSY spectrum (Table S6 and Fig. S7, ESI†). Variable temperature studies showed that the broadened signals of the Ph2 and Ph3 protons are due to the slow exchange under the NMR time scale (Fig. S8, ESI†). Fig. 6b shows the spectrum of the protonated form (**4′**), where the pyridine protons underwent downfield shifts reflecting the decrease of the electron density of the aromatic ring. If the pyridine protonation does not affect the orientation and structures of the phosphine ligand moieties, the Ph signals would appear at the same positions. However, the signals due to some phenyl groups showed notable shifts upon pyridine protonation. Especially, the *o*-protons of Ph2 nearby the pyridine ring showed a marked upfield shift ($\Delta\delta$ = 0.12 ppm). Definite shifts were also observed for some protons of Ph1 and Ph2, whereas some other Ph protons (such as of Ph4) remained almost unchanged. Therefore, the protonation event caused the orientation change of the Ph2 and adjacent Ph1 units. Accordingly, in the ^{31}P NMR at 293 K, the P atoms attached to the Ph1 (P1, Fig. S9, ESI†) and Ph2/Ph3 rings (P2) showed downfield shifts upon pyridine protonation.

This journal is © the Owner Societies 2016

Open Access Article. Published on 29 June 2016. Downloaded on 2/7/2019 8:23:02 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

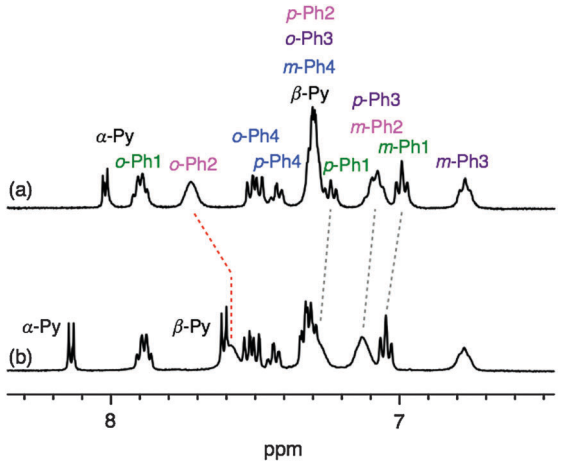


Fig. 6 Aromatic region of the ^{1}H NMR spectra of **4** in CD_3OD (1.5 mM) at 293 K (a) before and (b) after the addition of $MeSO_3H$ (2 molar eq.). For the numbering of the Ph groups, see Fig. 5a.

The above different NMR profiles of **4** and its protonated form (**4′**) seem to reflect the conformational difference found in the crystalline state. As mentioned, the crystal structure of **4′** revealed that the Ph2 units favour to form π-stacked complexes with the electron-deficient pyridinium moiety. Such interligand π–π interaction arising from the electron-deficient character would also occur in solution, which may be associated with the observed shifts of the NMR signals. Indeed, in the ^{1}H NMR spectrum of **5**, which bears electron-withdrawing nitro substituents on the thiolate ligand of **1**, the *o*-Ph2 protons appeared evidently upfield (δ = 7.63) from those of **1** (δ = 7.76) (Fig. S10, ESI†). This is very similar to the trend found in the spectra of **4** and **4′** (Fig. 6). Thus, the orientation of the surface aromatic arrays can be altered by switching of the weak interligand interaction through the control of π-electron density, which may lead to the observed emission enhancements.

Discussion

Direct electronic effects of the ligands on the cluster properties

Through the investigations on the series of core + exo type Au_8 clusters, we have shown that the visible absorption and photoluminescence emission energies significantly vary with the characters of anionic ligands attached to the exo gold atoms. It is well established that the basic absorption spectral patterns of small gold clusters are uniquely dependent on the geometry of the gold frameworks. For the core + exo type Au_8 clusters, the isolated absorption band at 500–550 nm has been assigned to the HOMO–LUMO transition.[24] If the ligand moieties do not cause any influences, the absorption bands of the Au_8 clusters would appear at the same energy, irrespective of the ligand characters. Therefore, the observed variation of the energies of the absorption and emission bands should reflect the perturbation effects of the proximal chemical environments on the HOMO/LUMO.

For the factors affecting the HOMO/LUMO features, geometrical structures of the gold frameworks and electronic perturbations of the organic ligand moieties are considered. Inspections of the X-ray crystallographic structures available (**4**, **4′**, **6**, **7**) showed minor differences in the geometrical parameters of the Au_8 frameworks (*e.g.*, Au–Au lengths/angles, symmetry) (Tables S3–S5, ESI†). However, there is no clear trend to support the correlation of the cluster geometry and the absorption and emission energies. For instance, the Au_{exo}–Au_{edge} distances of **4′** and **6** were almost similar to each other (Table S3, ESI†), but the absorption band positions were much different (Tables 1 and 2). Although we have to take account of the difference of the structures in solution and packed crystals, electronic rather than geometrical factors of the ligands are likely to affect the absorption and photoluminescence band energies. Thus, for the thiolate-modified clusters (**1**–**5**), the weak interaction of the S atom and Au_{edge} atoms may result in the formation of new orbitals. Among them, the 2-pyridinethiolated cluster (**2**) shows a band at an exceptionally short wavelength (518 nm) when compared with the other thiolate-modified clusters (526–531 nm), which may be correlated with the additional interaction of the pyridine N atom with Au_{exo}, as illustrated in Fig. 3.

Meanwhile, the absorption and emission bands of **2** and **4** considerably red-shifted upon pyridine protonation, for which a critical role of the π-resonance structures of the SPy units was suggested (Fig. 4a). As mentioned, a resonance contributor with a positive charge on the S atom (*e.g.*, **4′b**, Fig. 7) is considered primarily responsible for the red shifts of the absorption/emission bands. The generation of such a resonance structure would lead to the cleavage of the S···Au_{edge} weak interaction in the free base form. Indeed, in the crystal structures, the shortest S–Au_{edge} distances of **4′** (3.437 Å) were much longer than those of **4** (3.166 Å) (Table S3, ESI†), and were comparable to the sum of van der Waals radii (3.46 Å). Thus, upon protonation, they would behave similarly to the non-thiolate type clusters (**6**, **7**, Table 2), and would show blue shifts of the absorption band to ~510 nm. However, **2** and **4** both showed opposite trends (red shifts) (Table 2 and Fig. 2). From these observations, the electronic coupling of the Au_8 unit with a π-resonance structure of the SPy^+ units of **2** or **4** may be involved in the observed red shifts (Fig. 7). The difference in the red shifts between **2** and **4** (Table 2, entries 2 and 4) suggests that the degree of the cluster–π interaction depends on the probability to take the effective resonance form having a positively charged S atom (*e.g.*, **4′b**). It should be also noted that $[Au_8(dppp)_4(C{\equiv}CPy)_2]^{2+}$ exhibits similar red shifts when the protonation induces an extended charged resonance structure.[31] Therefore, the electronic coupling between the gold

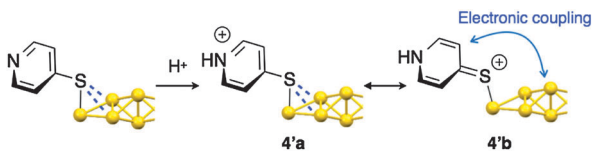


Fig. 7 Schematics of the protonation of **4** to **4′**. The formation of a resonance contributor of **4′** (**4′b**, right) accompanies the cleavage of the Au–S interactions and the generation of cluster–π interaction.

Open Access Article. Published on 29 June 2016. Downloaded on 2/7/2019 8:23:02 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

unit and the π-system appears to be a general phenomenon, which will expand the scope of cluster compounds. Such cluster–π electronic interactions have been recently reported in an alkynyl-ligated Au_{13} cluster system.[29]

From these considerations, it is clear that ligand moieties can cause direct perturbation effects on the electronic properties of the Au_8 framework through weak coordinative non-bonding interactions with heteroatoms (S or N) and/or electronic coupling with the π-system. These electronic effects are likely the results of the involvement of the atomic orbitals of the heteroatoms or π-system in the molecular orbitals (*e.g.*, HOMO and LUMO), so the difference of the absorption/emission energies may reflect the degree of the contribution of the ligand-derived moieties to the molecular orbitals. Further theoretical studies are required for the comprehensive understanding of the electronic perturbations of the ligands. Nevertheless, the above findings demonstrate the utility of the organic ligand environments for the fine-tuning of the electronic structures/properties of cluster compounds.

Mechanism of the emission enhancements

On the other hand, the emission efficiencies of the SPy-modified clusters (**2–4**) were notably enhanced by protonation. In this regard, Jin *et al.* have reported the photoluminescence properties of a series of $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ clusters with different R substituents.[35] They claimed that the increase of the electron-donating character of R leads to the emission enhancement as a result of the improvement of the charge-transfer efficiency. However, such a mechanism seems unlikely in the present case, since the pyridine protonation should enhance the electron-withdrawing character of the Py unit. Further, comparable emission enhancements of **3** and **4**, whose protonated forms should have different resonance schemes (Fig. 4), imply that the π-resonance structures of the ligand moieties were not primarily important. Therefore, it is likely that the structural factors, rather than the direct electronic effects, are predominantly responsible for the observed emission enhancements. As mentioned in the crystallographic and solution NMR studies of **4** and its protonated form (**4′**), the protonation-induced increase of the electron deficient character of the pyridine unit led to the π-stack formation with the neighbouring Ph group, which may affect the emission intensity. Accordingly, 4-nitrobenzenethiolate-modified cluster (**5**), whose NMR behaviours suggest the formation of similar π-stacks due to the electron-withdrawing NO_2 groups (Fig. S9, ESI†), showed approximately four times larger emission than the simple benzenethiolate-modified cluster (**1**) (Fig. S11, ESI†). Therefore, the π-stack formation, which leads to the alteration of the orientation of surface aromatic environments, may be associated with the observed emission enhancements.

In this regard, recent papers on the ligand effects of emissive metal complexes showed that high emission intensities are obtained when the steric hindrances of the ligand environments are increased.[36,37] It is claimed that the small structural difference between the ground and excited states, which arises from the enhanced rigidity of the hindered complexes, leads to the decrease of the probability of the non-radiative path. We think that such a steric-based mechanism can reasonably account for our observation. Thus, the π-stack formation upon pyridine protonation may rigidify the encapsulating environment to suppress the conformational freedom. Consequently, the structural change upon excitation would be restricted, leading to high emission intensity. Thus, the emission efficiency of the present Au_8 cluster system may be controlled by the switching of weak non-bonding interligand interaction around the inorganic moiety.

Conclusions

It has been well established that the electronic/optical properties of small gold clusters are mainly governed by the nuclearity and geometrical structures of the central gold cluster units. In this paper, we definitively show that the surrounding organic environments also affect the optical properties of small Au clusters through the electronic and steric perturbation effects. We demonstrated that the weak Au···S/Au···N non-bonding interaction or the electronic coupling with the π-resonance contributors of the attached ligands causes the shift of the optical absorption band associated with the intracluster metal-to-metal transition. We also suggested that the π-stack formation in the peripheral aromatic ring environment, which was induced by local chemical events at the ligand moiety, could lead to the increase of emission efficiency. These results clearly indicate that electronic and steric factors of the surface organic ligand units are able to cause perturbation effects on the optical/electronic properties of ligand-protected clusters, offering versatile toolboxes for the fine tuning of the clusters' electronic properties towards designer clusters.

Acknowledgements

This work was partially supported by the MEXT/JSPS grant-in-aids (24350063 for K. K. and 24750001 for Y. S.).

Notes and references

1 R. Jin, *Nanoscale*, 2015, **7**, 1549–1565.
2 P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi and T. Tsukuda, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4027–4037.
3 Y. Pei and X. C. Zeng, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4054–4072.
4 T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2012, **85**, 151–168.
5 K. Konishi, *Struct. Bonding*, 2014, **161**, 49–86.
6 Y. Kamei, Y. Shichibu and K. Konishi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7442–7445.
7 A. Ghosh, T. Udayabhaskararao and T. Pradeep, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 1997–2002.
8 Z. Luo, X. Yuan, Y. Yu, Q. Zhang, D. T. Leong, J. Y. Lee and J. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16662–16670.
9 Y. Shichibu, M. Zhang, Y. Kamei and K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12892–12895.
10 K. Pyo, V. D. Thanthirige, K. Kwak, P. Pandurangan, G. Ramakrishna and D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 8244–8250.

Open Access Article. Published on 29 June 2016. Downloaded on 2/7/2019 8:23:02 AM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



11 N. Goswami, Q. Yao, Z. Luo, J. Li, T. Chen and J. Xie, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 962–975.
12 X. Kang, S. Wang, Y. Song, S. Jin, G. Sun, H. Yu and M. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 3611–3614.
13 Y. Yu, Z. Luo, D. M. Chevrier, D. T. Leong, P. Zhang, D. E. Jiang and J. Xie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 1246–1249.
14 Y. Shichibu and K. Konishi, *Small*, 2010, **6**, 1216–1220.
15 S. Park and D. Lee, *Langmuir*, 2012, **28**, 7049–7054.
16 Y. Shichibu, K. Suzuki and K. Konishi, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4125–4129.
17 A. Mathew, E. Varghese, S. Choudhury, S. K. Pal and T. Pradeep, *Nanoscale*, 2015, **7**, 14305–14315.
18 T. Wang, D. Wang, J. W. Padelford, J. Jiang and G. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6380–6383.
19 S. Wang, X. Meng, A. Das, T. Li, Y. Song, T. Cao, X. Zhu, M. Zhu and R. Jin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 2376–2380.
20 L. Shang, N. Azadfar, F. Stockmar, W. Send, V. Trouillet, M. Bruns, D. Gerthsen and G. U. Nienhaus, *Small*, 2011, **7**, 2614–2620.
21 L. Shang, S. Dong and G. U. Nienhaus, *Nano Today*, 2011, **6**, 401–418.
22 H. Qian, M. Zhu, Z. Wu and R. Jin, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1470–1479.
23 Y. Shichibu, Y. Kamei and K. Konishi, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 7559–7561.
24 Y. Shichibu and K. Konishi, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6570–6575.
25 C. Zeng, Y. Chen, K. Iida, K. Nobusada, K. Kirschbaum, K. J. Lambright and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 3950–3953.
26 Y. Negishi, U. Kamimura, M. Ide and M. Hirayama, *Nanoscale*, 2012, **4**, 4263–4268.
27 A. Das, C. Liu, C. Zeng, G. Li, T. Li, N. L. Rosi and R. Jin, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 8264–8269.
28 Y. Song, J. Zhong, S. Yang, S. Wang, T. Cao, J. Zhang, P. Li, D. Hu, Y. Pei and M. Zhu, *Nanoscale*, 2014, **6**, 13977–13985.
29 M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa and K. Konishi, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 13519–13522.
30 A. Tlahuice-Flores, R. L. Whetten and M. Jose-Yacaman, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 20867–20875.
31 N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu and K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 16078–16081.
32 C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885–3896.
33 H. G. Kim, C.-W. Lee, S. Yun, B. H. Hong, Y.-O. Kim, D. Kim, H. Ihm, J. W. Lee, E. C. Lee, P. Tarakeshwar, S.-M. Park and K. S. Kim, *Org. Lett.*, 2002, **4**, 3971–3974.
34 H. W. Roesky and M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **236**, 91–119.
35 Z. Wu and R. Jin, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 2568–2573.
36 S. Igawa, M. Hashimoto, I. Kawata, M. Hoshino and M. Osawa, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 5805–5813.
37 C. E. McCusker and F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8114–8120.

This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.

THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY Letters

Perspective

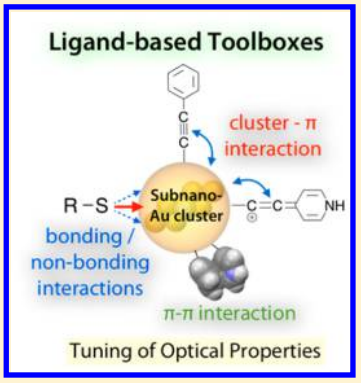
pubs.acs.org/JPCL

Ligand-Based Toolboxes for Tuning of the Optical Properties of Subnanometer Gold Clusters

Katsuaki Konishi,*[,†,‡] Mitsuhiro Iwasaki,[†] Mizuho Sugiuchi,[†] and Yukatsu Shichibu[†,‡]

[†]Graduate School of Environmental Science and [‡]Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, North 10 West 5, Sapporo 060-0810, Japan

ABSTRACT: Recent advances in the crystal structure determination of ligand-protected metal clusters have revealed that their electronic structures and optical features are essentially governed by the nuclearity and geometries of the inorganic frameworks. In this Perspective, we point out the definite effects of the exterior ligand moieties on the properties of small gold clusters. On the basis of systematic experimental studies on the optical properties of Au_8 and Au_{13} clusters with various anionic ligands, it was shown that not only the "through-bond" electronic effects of coordinating atoms but also the nonbonding interaction with neighboring heteroatoms and the electronic coupling with π-systems cause substantial perturbations. We also suggest that the steric rigidity of the ligand environments affects their photoluminescence efficiencies. These findings imply the feasibility of the facile modulation of the cluster properties through the appropriate choice of ligand modules, which may lead to the evolution of novel cluster-based materials with unique properties and functions.



Downloaded via HOKKAIDO UNIV on February 7, 2019 at 08:23:52 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

The electronic and optical properties of nanometer-sized gold compounds continue to receive interest in relation to applications in diverse areas including sensing, optoelectronic materials, and catalysis.[1−7] It is well-known that conventional colloidal nanoparticles with diameters of several nanometres exhibit visible electronic absorption bands due to the localized surface plasmon.[4,8−10] However, when the size is decreased to less than 2 nm, such plasmon resonances disappear, and instead, structured UV−vis absorptions indicative of discrete electronic transitions emerge.[11−15] Such molecular-like behaviors are characteristic of small clusters with nuclearity of less than 50, whose sizes reach to the subnanometer regime. Thus, it is now well recognized that small clusters are different from conventional colloidal nanoparticles in terms of electronic structures and properties. The reactivity and catalysis of small gold clusters have also been subjects of recent interests.[16−19]

> It is well recognized that small clusters are different from conventional colloidal nanoparticles in terms of electronic structures and properties.

Recent steep advances in the single-crystal structure determination of ligand-protected gold clusters have revealed that not only the nuclearity but also the geometries of the inorganic frameworks have profound effects on their electronic structures and optical properties.[13,20] Unlike conventional gold nanoparticles, they do not show clear correlation between the first excitation (HOMO−LUMO gap) energies and the nuclearity; therefore, their electronic properties must be assessed based on their individual structural features. We have demonstrated that the geometrical structure is an especially important factor in the distinct optical profiles of phosphine-coordinated gold clusters with isomeric structures.[21−23]

In this Perspective, we place focus on another factor affecting the optical properties of ligand-protected gold clusters. As mentioned, it is established that the structural features of the inorganic units, that is, nuclearity and geometry, primarily govern the overall spectral patterns of gold clusters. However, for molecular-sized cluster compounds, most of the metal atoms are located on the surface of the inorganic entity; therefore, the surrounding ligand environments would also be important. In other words, the optical properties of small gold clusters should be tuned through the design of the ligands, but such aspects have not been systematically studied to date. This is primarily because it is not easy to introduce various ligands with the gold frameworks kept identical.[24−27] However, there are some exceptional examples of controlled ligand exchange reactions. For instance, we have reported that the reactions of $[Au_8(dppp)_4]^{2+}$ (dppp = $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$) with various nucleophiles result in the two-electron autoxidation and rearrangement of the gold unit to afford site-specific modified Au_8 clusters with core + *exo*-type geometry ($[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$) (Scheme 1).[21] Thus, it is possible to introduce a variety of anionic ligands on the core + *exo*-type Au_8 framework (**1**−**4**), giving opportunities to extract subtle effects of ligand environments on the clusters' property.

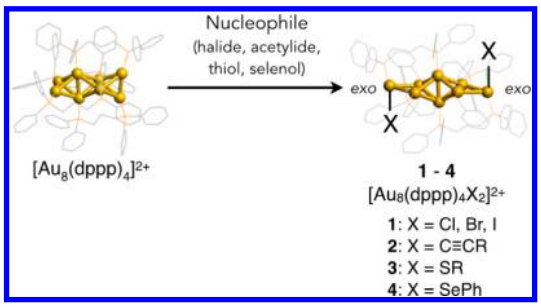
Herein, we shall point out that the ligand moieties definitely affect the clusters' optical properties through systematic studies on structurally defined Au_8 and Au_{13} clusters decorated by

Received: September 2, 2016
Accepted: October 13, 2016
Published: October 13, 2016

 © 2016 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267−4274

Scheme 1. Synthesis of Core + *exo*-Type Au_8 Clusters (1−4)



diphosphine and various anionic ligands. We show not only the "through-bond" effect of the coordinating atoms but also that the nonbonding interaction with proximal heteroatoms causes substantial perturbation on the absorption energies. We also provide evidence of the electronic coupling of π-electron systems with gold cluster moieties. Finally, we provide an example of "indirect" electronic effects of the ligand units associated with the $\pi-\pi$ interactions of the peripheral aryl ring substituents. From these findings, we demonstrate that the cluster properties can be tuned through the design of ligands, which would lead to the evolution and rational design of novel cluster-based functional materials.

In this Perspective, we place focus on another factor affecting the optical properties of ligand-protected gold clusters, the surrounding ligand environments.

Effects of Coordinating Atoms and Nonbonding Interactions. To obtain insights into the ligand effects on the cluster properties, it is important to keep the other factors, such as geometrical features, virtually constant. With this in mind, we designed a series of core + *exo*-type Au_8 clusters. Various anionic ligands, halide (**1**), acetylide (**2**), thiolate (**3**), and selenolate (**4**), were successfully introduced on the *exo*-Au atoms by taking advantage of the synthetic route in Scheme 1. Crystal structures were available for chloro- (**1**-Cl),[21] phenylethynyl- (**2**-Ph),[28] and 4-pyridinethiolate (**3**-4Py)-modified clusters,[29] all of which displayed monodentate coordination of the anionic ligands to the *exo*-Au atom (Figure 1). This structural feature is in contrast to that of conventional ligand-protected nanoclusters, which have binary structures composed of a gold kernel and oligomeric gold ligand motifs.[13,30]

In the electronic absorption spectra, **1**−**4** all exhibit single isolated visible absorption bands, which correspond to the first excitation (HOMO−LUMO) electronic transitions.[31] However, the positions (energies) substantially vary in the range of 500−550 nm (Table 1). Figure 2 shows the spectra of **1**-Cl,[21]

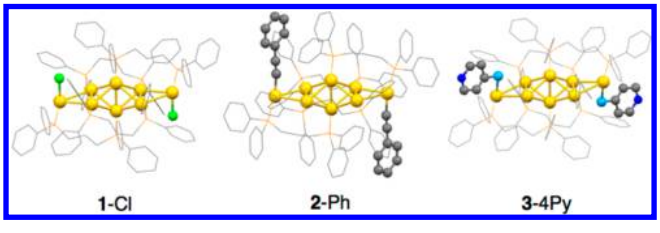


Figure 1. Crystal structures of the cationic moieties of chloro- (**1**-Cl), phenylethynyl- (**2**-Ph), and 4-pyridinethiolate- (**3**-4Py)-modified core + *exo*-Au_8 clusters.

Table 1. Visible Absorption Spectral Data of Core + *exo*-Type Au_8 Clusters ($[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$)[a]

cluster	X	counter ion	λ (nm)
1-Cl	Cl	PF_6	509[b]
1-Br	Br	PF_6	514[b]
1-I	I	PF_6	532[b]
2-C4	$C{\equiv}C(CH_2)_3CH_3$	NO_3	509
2-Ph	$C{\equiv}CPh$	NO_3	509
2-2Py	$C{\equiv}C(2\text{-}Py)$	NO_3	511
2-3Py	$C{\equiv}C(3\text{-}Py)$	NO_3	511
2-4Py	$C{\equiv}C(4\text{-}Py)$	NO_3	512
2-4CA-Ph	$C{\equiv}CC_6H_4(4\text{-}CO_2^-)$		509[c]
3-C1	SCH_3	NO_3	520
3-C6	$S(CH_2)_5CH_3$	NO_3	524
3-C1-Ph	SCH_2Ph	NO_3	526
3-C2-Ph	$S(CH_2)_2Ph$	NO_3	522
3-Ph	SPh	NO_3	530
3-2Py	S(2-Py)	NO_3	518
3-3Py	S(3-Py)	NO_3	528
3-4Py	S(4-Py)	NO_3	526
3-4OMe-Ph	$SC_6H_4(4\text{-}OMe)$	NO_3	537
3-4Me-Ph	$SC_6H_4(4\text{-}Me)$	NO_3	534
3-4Cl-Ph	$SC_6H_4(4\text{-}Cl)$	NO_3	531
3-4CA-Ph	$SC_6H_4(4\text{-}COOH)$	NO_3	531
3-4NT-Ph	$SC_6H_4(4\text{-}NO_2)$	NO_3	531
3-BTFM-Ph	$SC_6H_3(3,5\text{-}(CF_3)_2)$	NO_3	530
3-2NAP	S(2-Nap)	NO_3	536
4	SePh	NO_3	550

[a]At 20 °C in MeOH unless otherwise noted. [b]In MeCN. [c]In MeOH/CH_2Cl_2 (50/50 v/v).

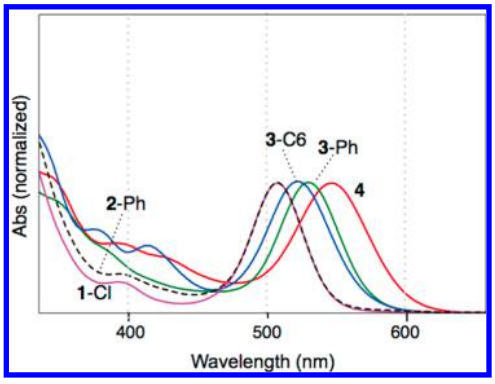


Figure 2. Absorption spectra of core + *exo*-Au_8 clusters at 20 °C. **1**-Cl·$(PF_6)_2$, **2**-Ph·$(NO_3)_2$, **3**-C6·$(NO_3)_2$, **3**-Ph·$(NO_3)_2$, and **4**·$(NO_3)_2$ are in MeOH except **1** (CH_2Cl_2).

2-Ph,[28] **3**-C6, **3**-Ph,[29] and **4** as selected examples, and the band positions are summarized in Figure 3 on the basis of the type of anionic ligands. The chloro-substituted cluster (**1**-Cl) showed a band at 509 nm, which shifted to longer wavelengths when the chloride ligands were swapped to bromide (**1**-Br, 514 nm) and iodide (**1**-I, 532 nm). The alkyl/arylethynyl-modified clusters (**2**) showed bands at nearly identical wavelengths (~510 nm) to that of **1**-Cl. On the other hand, thiolate-modified clusters (**3**) gave absorption bands in the range of 518−537 nm, which were obviously red-shifted from **1**-Cl and **2**. The effects of the S substituents will be discussed in the next section. A further red

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267−4274

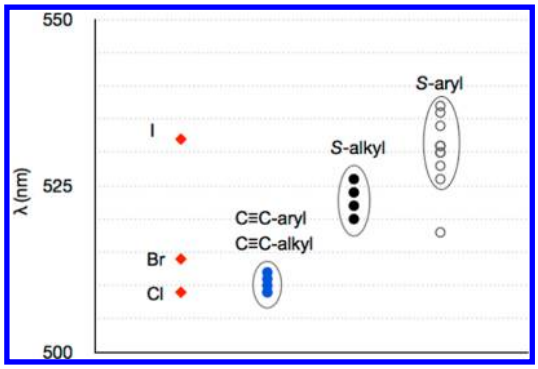


Figure 3. Absorption band wavelengths of core + *exo*-Au_8 clusters.

shift was observed for the selenolate-modified cluster. The benzeneselenolate-modified cluster (**4**) showed the corresponding absorption at 550 nm, which is red-shifted by 41 and 20 nm from **1**-Cl (509 nm) and **3**-Ph (530 nm), respectively. In this relation, such a ligand effect has been reported in the optical properties of all-thiolate- and all-selenolate-type Au_{25} clusters.[32]

The variation of the absorption energies depending on the type of the anionic ligands, as shown in Figure 3, implies the participation of atomic orbitals of coordinating atoms in the HOMO/LUMO states. This agrees well with the previous DFT-based study of the nonphenyl analogue of **1**-Cl,[31] which showed small but substantial participation of the atomic orbitals of the chlorine atoms. For the perturbation effects of the ligating atoms, contributions of not only the direct coordinative (bonding) interactions but also the weak nonbonding interactions with the Au_8 units can be considered. For instance, in the case of the thiolate-type clusters, the S atoms are expected to interact with the neighboring Au atoms on the *exo*-bridged edges of the Au_6 bitetrahedron (Au_{edge}) (blue arrows, Figure 4a). In fact, in the crystal structure of **3**-4Py (Figure 1),

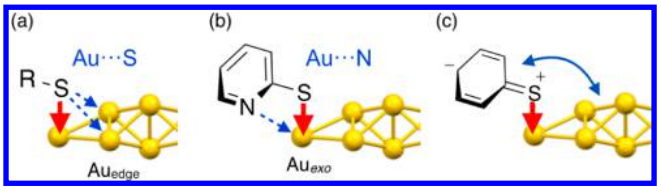


Figure 4. Possible interaction modes in thiolate-type Au_8 clusters (**3**). Combinations of the through-bond electronic effect of the S atom (red) and perturbation effects of other interactions (blue).

the shortest S–Au_{edge} distances (3.166 Å) were evidently shorter than the sum of the van der Waals radii (3.46 Å), indicating the presence of nonbonding attractive interactions.[29] On the other hand, such features were not found in the crystal structures of **1**-Cl[21] and **2**-Ph.[28] Taking also the short absorption wavelengths of **1**-Cl and **2**-Ph (~510 nm), the red-shifted absorptions of the thiolate-type clusters (**3**) (~520 to ~535 nm) (Figures 2 and 3 and Table 1) are presumably associated with the nonbonding Au_{edge}···S interactions (Figure 4a). Such a scheme involving weak nonbonding interactions may also account for the notable red shifts observed for **1**-I (537 nm) and **4** (550 nm) bearing soft heteroatoms (I and Se) with aurophilic character.

The perturbation effects of nonbonding interactions were also suggested when the ligand units have extra heteroatoms other than coordinating atoms. Among the thiolate-modified clusters (**3**), the 2-pyridinethiolate cluster (**3**-2Py) exhibits the absorption band at an exceptionally shorter wavelength (518 nm) than the 3- and 4-pyridyl isomers (528 and 526 nm for **3**-3Py and **3**-4Py, respectively) (Table 1).[29] As shown in Figure 4b, the pyridine N atom of **3**-2Py can be near the Au_{exo} atom and thus may undergo weak N–Au_{exo} interaction. In this relation, the ^{31}P NMR signal due to the P atoms attached to the Au_{exo} atom of **3**-2Py was observed at 35.2 ppm, which is evidently upfield from those of **3**-3Py and **3**-4Py (36.0 and 36.1 ppm, respectively), whereas the signals due to the other P atoms were observed at almost identical positions, supporting the additional interaction involving the Au_{exo} atom of **3**-2Py.

Although the nature of the perturbations by these nonbonding interactions is not clear at the present stage, the direct electronic effects of interacting heteroatoms and/or the geometrical distortion of the Au_8 framework caused by the nonbonding interaction may be responsible.[33] With respect to the effect of the cluster geometry, **1**-Cl and **2**-Ph in crystalline states showed substantially different bond distances and angles of the Au_8 frameworks,[29] but their absorption band positions in solution were almost identical (Table 1). Therefore, the direct electronic effects of the ligands rather than the structural perturbations appear to be the main factors affecting the absorption energies, though we have to consider the geometrical difference in packed crystals and dispersed solution. To obtain deeper insights, further structural studies in solution coupled with theoretical aspects would be needed, which are subjects of future investigations.

Electronic Effects of Aromatic π-Systems through Bridging S Atoms. It is well established that 6s valence electrons in the gold units of ligand-protected clusters are critical factors governing the overall geometrical features and electronic properties and have been used as the fundamentals of superatom models.[34] In this regard, it should be interesting to understand how the gold clusters electronically interact with the π-systems in the ligand environments. Recent successes in crystallography-based structural determination of various thiolate-protected nanoclusters allowed the inspection of the effect of π-systems attached to the S atoms. For example, Jin et al. have reported that the absorption bands of arylthiolate-protected $Au_{36}(SPh\text{-}^tBu)_{24}$ are observed at lower energies ($\Delta\lambda$ = 15 nm) compared to alkylthiolate-protected homologue $Au_{36}(SC_5H_9)_{24}$. They claim that the electronic conjugation effect of the aromatic units over the S atoms leads to stabilization of the electronic orbitals.[35]

We also observed a similar trend in the absorption spectra of core + *exo*-type Au_8 clusters with thiolate ligands (**3**). As summarized in Figure 3, the arylthiolate clusters except **3**-2Py showed absorptions in the range of 526–536 nm (○). On the other hand, alkylthiolate clusters gave absorptions at shorter wavelengths (520–526 nm, ●). For example, a 6 nm difference of the absorption band positions was found between the benzenethiolate (**3**-Ph, 530 nm) and hexanethiolate clusters (**3**-C6, 524 nm) (Figure 2 and Table 1). Thus, the π-electron systems have small but definite effects on the electronic states of the Au_8 units through bridging S atoms. In this relation, some variations of the band positions were found among the clusters bearing benzenethiolate derivatives (Table 1). The clusters having electron-donating OMe and Me substituents on the *p*-position of the PhS groups of **3**-Ph (**3**-4OMe-Ph and **3**-4Me-Ph) exhibited obvious red shifts. On the other hand, the introduction of withdrawing substituents (Cl, CF_3, NO_2, CO_2H) caused little effects, giving nearly superimposable

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267–4274

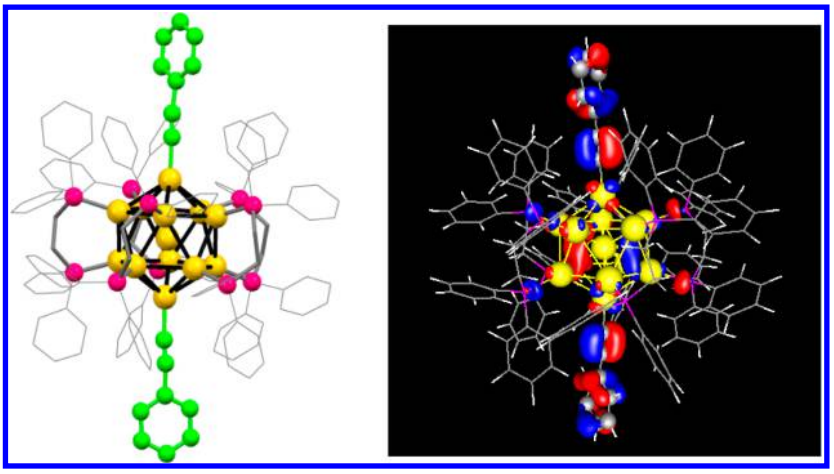


Figure 5. Crystal structure of the cationic moiety of $[Au_{13}(dppe)_5(C{\equiv}CPh)_2](PF_6)_3$ (left) and the HOMO (right). Figure adapted from ref 43 with permission from the *Chem. Commun.* Owner Societies.

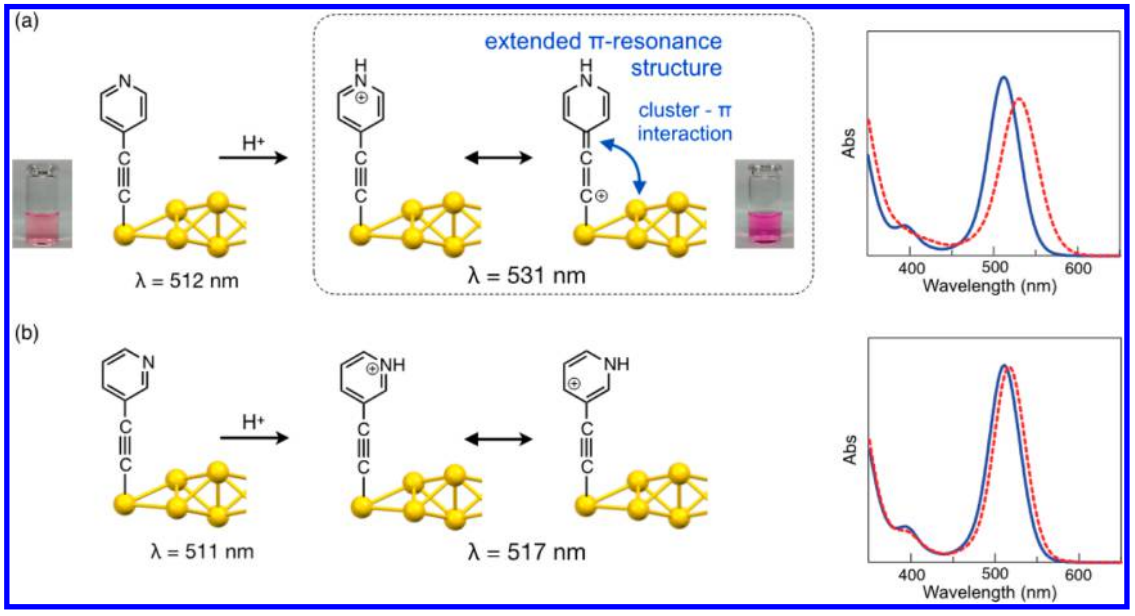


Figure 6. Schematic illustration of free-base and protonated forms of (a) **2**-4Py and (b) **2**-3Py Au_8 clusters and their absorption spectra (solid and dotted lines for the free-base and protontated forms, respectively) in MeOH at 25 °C.

spectra to the nonsubstituted cluster (**3**-Ph). Thus, the increase of the electron density of the S-linked benzene rings has some effects on the electronic property of the Au_8 cluster. Accordingly, the expansion of the aromatic π-system resulted in similar red shifts. The 2-naphthalenethiolate cluster (**3**-2Nap) showed the band at a longer wavelength (536 nm) compared to that of the benzenethiolate cluster (**3**-Ph, 530 nm) (Table 1). From these results, it is likely that the aromatic π-units electronically couple with the Au_8 four-electron system through the ligating S atoms. The π-resonance structures of SAr units associated with the lone pairs of the S atoms (Figure 4c) may have some contributions. Thus, the absorption spectral behaviors of the arylthiolate clusters are considered to reflect perturbations by the Au−S coordination bond, Au···S nonbonding interactions (Figure 4a), mentioned in the last section, and also electronic coupling with the π-resonance structure.

Electronic Interaction with π-Electrons Systems. Taking the above-mentioned electronic effect of S-linked aromatic units, it should be interesting to investigate the behaviors of gold cluster when π-systems are directly attached to the gold framework. Alkynyl units are interesting candidates because they can form σ- and π-bonds with gold atoms.[36−38] Several examples of gold nanoclusters whose surface is mostly covered by σ- and π-bonded alkynyl ligands have recently appeared,[39−42] but no appreciable electronic interactions have been found in the optical absorption spectra. Recently, we synthesized an eight-electron icosahedral phosphine-coordinated Au_{13} cluster with σ-bonded alkynyl ligands ($[Au_{13}(dppe)_5(C{\equiv}CPh)_2]^{3+}$) and provided evidence of the presence of electronic coupling between the icosahedral Au_{13} core and the alkynyl π-systems.[43] The absorption spectral patterns of the chloro-ligated and phenylethynyl-ligated clusters were evidently different from each other especially in the visible regions, in which the HOMO−LUMO transitions are involved. Theoretical studies have shown that the attachment of σ-bonded alkynyl ligands results in the generation of multiple cluster−π mixed states near the HOMO. Accordingly, the orbital distribution in the HOMO was extended over the C≡CPh units (Figure 5), indicating the electronic coupling with the conjugated π-system.

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267−4274

In contrast to the case of the Au_{13} cluster, the core + *exo*-type Au_8 clusters bearing σ-bonded alkynyl ligands (**2**) showed no signs of the cluster−π interaction in the optical spectra. As mentioned, the absorption band wavelengths of aryl- and alkylethynyl clusters (**2**) fall in the range of 509−512 nm, which are similar to that of **1**-Cl (Figures 2 and 3, Table 1). Further, unlike thiolate-modified clusters, the perturbation effects of the aryl groups are marginal (e.g., **2**-C4 vs **2**-Ph, Table 1). However, for the pyridylethynyl clusters, the electronic perturbation on the π-conjugated system by pyridine protonation caused notable shifts of the absorption bands.[28] For example, the 4-pyridylethynyl cluster (**2**-4Py) gave an absorption band at 512 nm, while the corresponding protonated form (**2**-4PyH$^+$) showed the corresponding band at 531 nm (Figure 6a). On the other hand, the absorption band of the protonated 3-pyridyl isomer (**2**-3PyH$^+$) was observed at 517 nm (Figure 6b), which is substantially shorter than that of the protonated 4-pyridyl isomer (531 nm).

The above difference in the optical profiles of the regioisomeric pyridylethynyl clusters (**2**-Py) provides an implication that resonance structures of the π-conjugated arylethynyl units are critically involved. As shown in Figure 6a, when the 4-pyridylethynyl group in **2**-4Py is protonated (**2**-4PyH$^+$), an extended π-resonance structure would be generated, allowing movement of the positive charge not only within the aromatic ring but also to the carbon atom attached to the *exo*-Au atom. In contrast, in the case of the protonated form of the 3-pyridyl isomer (**2**-3PyH$^+$), such an extended structure would not be possible; therefore, the cation is confined within the pyridine ring (Figure 6b). Therefore, the longer wavelength of the absorption band of the protonated 4-pyridyl isomer (**2**-4PyH$^+$) may reflect electronic coupling between the Au_8 cluster unit and the extended π-resonance structures.

The contribution of such an electronic coupling involving the π-resonance structures was also suggested for the protonated **3**-4PyH$^+$.[29] As mentioned in the previous sections, the free-base form of **3**-4Py showed red-shifted absorption (526 nm) as a result of a combinational contribution of the weak nonbonding Au···S interactions and the resonance structure of the SAr units (Figure 4a,c). In the protonated **3**-4PyH$^+$, the contribution of a resonance structure (**5** in Figure 7) would be enhanced, which

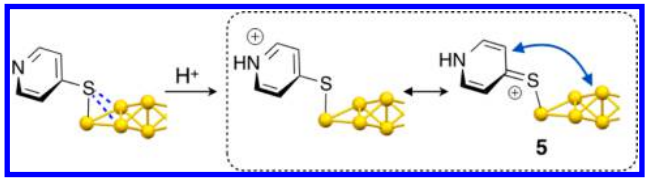


Figure 7. Cluster−π electronic interactions in protonated **3**-4PyH$^+$ through the formation of a π-extended resonance structure (**5**).

promotes the cleavage of the S···Au_{edge} weak interaction. Such a notion was experimentally supported by the crystal structure of **3**-4PyH$^+$.[29] Thus, if the electronic contributions of the π-resonance structures are not considered, they would behave similarly to the nonthiolate-type clusters to show the absorption band to ∼510 nm, as found for **1**-Cl. However, the absorption band of **3**-4PyH$^+$ was observed at a longer wavelength (535 nm). Therefore, also in the case of the protonated pyridinethiolate clusters, the Au_8 unit may electronically couple with the charged extended π-resonance structure to give a red-shifted absorption.

Ligand Effects on Photoluminescence Properties. Recently, it has been reported that some all-thiolate-type gold clusters are photoluminescence (PL)-active.[44−47] Such PL is potentially interesting because it sometimes extends to the near-IR region and may be usable for various applications.[48,49] It is also reported that the ligand moieties have some electronic effects on the PL efficiencies.[50]

For the phosphine-coordinated clusters, the core + *exo*-type clusters[21,28,51] and icosahedral Au_{13} clusters[52,53] are PL-active, while polyhedral-only-type Au_8, Au_9, and Au_{11} clusters are essentially inactive in solution at room temperature.[20,21] The core + *exo*-type Au_8 clusters (**1**−**4**) all showed PL bands at around ∼600 nm upon excitation of the absorption band. The PL excitation spectra almost coincided with the absorption spectra, where the Stokes shifts fell in the range of ∼70 to ∼ 90 nm. Accordingly, the overall trend of the PL band wavelengths was similar to that observed in the absorption profiles discussed in the previous sections. The PL intensities (quantum yields) varied with individual cases, and no clear trends of the ligating module or organic substituents were observed. However, it should be noted that certain pyridine-modified clusters exhibit marked differences in the PL intensities between the free-base and protonated forms. As shown in Figure 8a, **2**-4Py upon

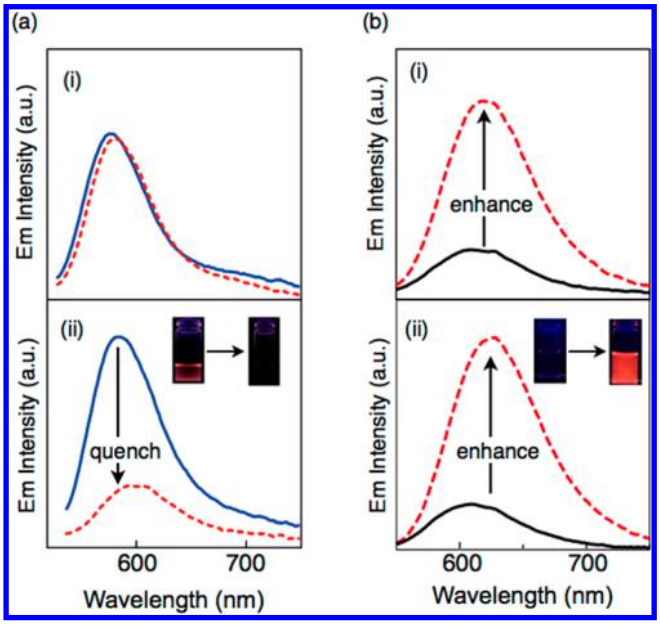


Figure 8. Photoluminescence spectra of nitrate salts of (a) (i) **2**-3Py (λ_{ex} = 515 nm), (ii) **2**-4Py (λ_{ex} = 523 nm), (b) (i) **3**-3Py (λ_{ex} = 533 nm), and (ii) **3**-4Py (λ_{ex} = 532 nm) in MeOH (2 μM) at 20 °C before (solid) and after (dashed) the protonation with $MeSO_3H$ (600 molar equiv). The excitation wavelengths were chosen so as to have the same absorbance before and after the addition of $MeSO_3H$.

protonation showed ∼80% quenching (ii), while negligible quenching was observed in the case of **2**-3Py (i). This result is in accord with the mechanism involving extended π-resonance structures of the protonated pyridylethynyl units mentioned in the last section. Thus, when a positive charge is located close to the cluster, as found in a resonance contributor of **2**-4PyH$^+$ (Figure 6a), the excited state of the Au_8 moiety is efficiently quenched. On the other hand, a positive charge localized on the distal pyridine ring of **2**-3PyH$^+$ (Figure 6b) produces a much less pronounced quenching effect.

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267−4274

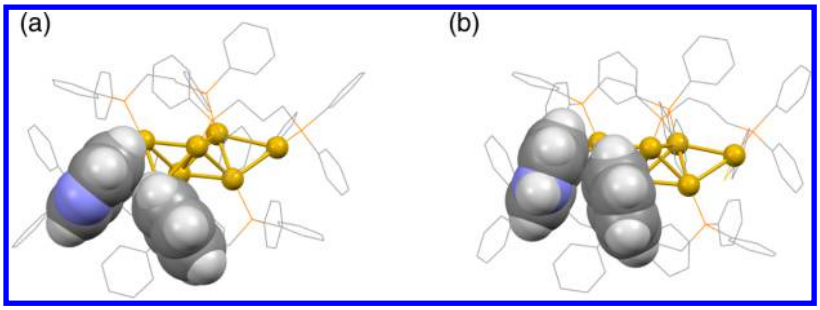


Figure 9. Crystal structures of cationic moieties of (a) **3**-4Py·$(NO_3)_2$ and (b) **3**-4PyH·$(BF_4)_4$ with the orientation of a pyridine ring and the neighboring phenyl ring highlighted.

In contrast, the pyridinethiolate clusters (**3**-Py) showed different behaviors.[29] The protonated forms of the three regioisomers (**3**-2Py, **3**-3Py, and **3**-4Py) all showed much higher emission intensities than the free-base forms by factors of 4−10 (Figure 8b). Thus, the involvement of the electronic effect associated with the π-resonance structures of SPy^+ seems unlikely. Instead, on the basis of the NMR and crystallographic structural studies on **3**-4Py and its protonated form (**3**-4PyH$^+$), it was suggested that the protonation-induced increase of the electron-deficient character of the pyridine unit led to the π-stack formation with the neighboring Ph group of dppp ligands (Figure 9).[54] Taking account of recent papers on the emission properties' hindered metal complexes,[55,56] the enhanced rigidity of the surface aromatics induced by the π-stack formation may lead to the larger emission intensities of the protonated form. Accordingly, the 4-nitrobenzenethiolate-modified cluster (**3**-4NT-Ph), whose NMR behaviors suggest the formation of similar π-stacks due to the electron-withdrawing NO_2 groups, showed approximately four times larger emission than the simple benzenethiolate-modified cluster (**3**-Ph). Thus, unlike the case of pyridylethynyl clusters (**2**-Py), the PL intensities of the pyridinethiolate clusters (**3**-Py) are likely controlled by steric factors associated with the orientation of the aryl rings, rather than the electronic effect through resonance structure formation. Nevertheless, the PL enhancement is essentially triggered by the pyridine protonation event, which induces alteration of the electronic character of the pyridyl substituents. In this regard, the PL enhancement is a result of the "indirect" electronic effects of the ligand units, which were translated to the steric information to affect the emission processes.

These studies demonstrate that the ligand moieties at the exterior of gold clusters are no more just protecting units but can be used as toolboxes for the modulation of optical properties.

Summary and Outlook. These studies demonstrate that the ligand moieties at the exterior of gold clusters are no more just protecting units but can be used as toolboxes for the modulation of optical properties. In addition to the through-bond effects of the bonded coordinating atoms, weak nonbonding interactions with neighboring heteroatoms and electronic coupling with π-systems cause substantial electronic perturbations, offering various opportunities to tune up the cluster properties. We also showed that the photoluminescence properties can be tuned by control of the steric factors of the ligand environments. These toolboxes would be usable for other related systems, allowing rational design of a variety of cluster-based nanomaterials with controlled optical properties, that is, color (absorption wavelength) and photoluminescence, to expand the scope of this class of compounds. Also, for the Au_8 and Au_{13} clusters presented here, the anionic ligands that serve as perturbation sources occupy only 2 sites among the 10 and 12 coordination sites, respectively. In this regard, it should be noteworthy that the local chemical environments are reflected in the electronic properties of the whole cluster entity. Thus, only limited modifications on the ligand environments would lead to the alteration of the clusters' properties. Elaborate ligand design coupled with supramolecular and host−guest chemistries would allow the evolution of stimuli-responsive chromogenic materials, which may be applied for smart sensing and optic materials.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: konishi@ees.hokudai.ac.jp.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Biographies

Katsuaki Konishi received his Ph.D. in synthetic chemistry from the University of Tokyo in 1993. After working on porphyrin chemistry as an assistant professor with Professor Takuzo Aida at the University of Tokyo, he joined the environmental faculty of Hokkaido University as an associate professor in 2000 where he started the study on metal clusters. He was appointed as a full professor in 2008. His current interest is focused on the construction of functional metal clusters and smart multimetallic supramolecular/polymeric systems.

Mituhiro Iwasaki is a Ph.D. candidate at Hokkaido University. He joined the Konishi group after completing the advanced course of National Institute of Technology, Asahikawa College. His current research is focused on the ligand-based design of functional gold clusters.

Mizuho Sugiuchi is a Ph.D. candidate at Hokkaido University. He joined the Konishi group after obtaining B.S. in applied chemistry at Tokyo University of Science Yamaguchi. His current research is focused on the photophysical properties of gold clusters.

Yukatsu Shichibu received his Ph.D. from Japan Advanced Institute of Science and Technology in 2006. He is currently an associate professor at Hokkaido University. His research interest includes the design of intermetallic interactions in inorganic-organic hybrid compounds for responsive properties based on both experimental and theoretical approaches.

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267−4274

■ ACKNOWLEDGMENTS

This material is based upon works supported by MEXT/JSPS Grants-in-Aid (20111009, 24750001, 24350063), the Japan Science and Technology Agency (JST), CREST and ALCA, the Asahi Glass Foundation, the Iketani Science and Technology Foundation, the Mitsubishi Foundation, the Sasakawa Scientific Research Grant, and Tanaka Precious Metals Group. The contributions of Dr. Y. Kamei and Mr. N. Kobayashi are gratefully acknowledged.

■ REFERENCES

(1) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-size-related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293−346.
(2) Fernandez, E. J.; Monge, M., Gold Nanomaterials. In *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold−Metal Interactions and Applications*; Laguna, A., Ed.; 2008; pp 131−179.10.1002/9783527623778.ch3
(3) Chen, P.-C.; Periasamy, A. P.; Harroun, S. G.; Wu, W.-P.; Chang, H.-T. Photoluminescence Sensing Systems based on Copper, Gold and Silver Nanomaterials. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *320−321*, 129−138.
(4) Wilson, R. The Use of Gold Nanoparticles in Diagnostics and Detection. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2028−2045.
(5) Hashmi, A. S.; Hutchings, G. J. Gold Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896−7936.
(6) Corma, A.; Garcia, H. Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for Organic Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096−2126.
(7) Takei, T.; Akita, T.; Nakamura, I.; Fujitani, T.; Okumura, M.; Okazaki, K.; Huang, J.; Ishida, T.; Haruta, M. Heterogeneous Catalysis by Gold. *Adv. Catal.* **2012**, *55*, 1−126.
(8) Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. Surface Plasmon Subwavelength Optics. *Nature* **2003**, *424*, 824−830.
(9) Eustis, S.; el-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209−217.
(10) Chen, Y. S.; Choi, H.; Kamat, P. V. Metal-cluster-sensitized Solar Cells. A New Class of Thiolated Gold Sensitizers Delivering Efficiency greater than 2%. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8822−8825.
(11) Hall, K. P.; Mingos, D. M. P. Homo-and Heteronuclear Cluster Compounds of Gold. *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 237−325.
(12) Alvarez, M. M.; Khoury, J. T.; Schaaff, T. G.; Shafigullin, M. N.; Vezmar, I.; Whetten, R. L. Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706−3712.
(13) Jin, R. Atomically Precise Metal Nanoclusters: Stable Sizes and Optical Properties. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1549−1565.
(14) Tsukuda, T. Toward an Atomic-Level Understanding of Size-Specific Properties of Protected and Stabilized Gold Clusters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 151−168.
(15) Negishi, Y.; Nakazaki, T.; Malola, S.; Takano, S.; Niihori, Y.; Kurashige, W.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T.; Hakkinen, H. A Critical Size for Emergence of Nonbulk Electronic and Geometric Structures in Dodecanethiolate-protected Au Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1206−1212.
(16) Oliver-Meseguer, J.; Cabrero-Antonino, J. R.; Dominguez, I.; Leyva-Perez, A.; Corma, A. Small Gold Clusters Formed in Solution Give Reaction Turnover Numbers of 10(7) at Room Temperature. *Science* **2012**, *338*, 1452−1455.
(17) Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Carley, A. F.; Landon, P.; Hutchings, G. J. Identification of Active Gold Nanoclusters on Iron Oxide Supports for CO Oxidation. *Science* **2008**, *321*, 1331−1335.
(18) Li, G.; Jin, R. Atomically Precise Gold Nanoclusters as New Model Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1749−1758.
(19) Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. Nonscalable Oxidation Catalysis of Gold Clusters. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 816−824.
(20) Konishi, K. Phosphine-Coordinated Pure-Gold Clusters: Diverse Geometrical Structures and Unique Optical Properties/Responses. *Struct. Bonding (Berlin, Ger.)* **2014**, *161*, 49−86.
(21) Kamei, Y.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Generation of Small Gold Clusters with Unique Geometries through Cluster-to-Cluster Transformations: Octanuclear Clusters with Edge-sharing Gold Tetrahedron Motifs. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442−7445.
(22) Shichibu, Y.; Kamei, Y.; Konishi, K. Unique [Core+two] Structure and Optical Property of a Dodeca-ligated Undecagold Cluster: Critical Contribution of the Exo Gold Atoms to the Electronic Structure. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559−7561.
(23) Kamei, Y.; Robertson, N.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Impact of Skeletal Isomerization of Ultrasmall Gold Clusters on Electrochemical Properties: Voltammetric Profiles of Nonspoked Octanuclear Clusters. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10995−10999.
(24) Zeng, C.; Liu, C.; Chen, Y.; Rosi, N. L.; Jin, R. Gold-thiolate Ring as a Protecting Motif in the Au20(SR)16 Nanocluster and Implications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11922−11925.
(25) Nimmala, P. R.; Theivendran, S.; Barcaro, G.; Sementa, L.; Kumara, C.; Jupally, V. R.; Apra, E.; Stener, M.; Fortunelli, A.; Dass, A. Transformation of $Au_{144}(SCH_2CH_2Ph)_{60}$ to $Au_{133}(SPh\text{-}tBu)_{52}$ Nanomolecules: Theoretical and Experimental Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2134−2139.
(26) Zeng, C.; Chen, Y.; Das, A.; Jin, R. Transformation Chemistry of Gold Nanoclusters: From One Stable Size to Another. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2976−2986.
(27) Chen, Y.; Liu, C.; Tang, Q.; Zeng, C.; Higaki, T.; Das, A.; Jiang, D. E.; Rosi, N. L.; Jin, R. Isomerism in $Au_{28}(SR)_{20}$ Nanocluster and Stable Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1482−1485.
(28) Kobayashi, N.; Kamei, Y.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Protonation-induced Chromism of Pyridylethynyl-appended [Core+exo]-type Au_8 Clusters. Resonance-coupled Electronic Perturbation through π-Conjugated Group. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078−16081.
(29) Iwasaki, M.; Kobayashi, N.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Facile Modulation of Optical Properties of Octagold Clusters through the Control of Ligand-mediated Interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19433−19439.
(30) Mingos, D. M. Structural and Bonding Patterns in Gold Clusters. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 6680−6695.
(31) Shichibu, Y.; Konishi, K. Electronic Properties of [Core+exo]-type Gold Clusters: Factors Affecting the Unique Optical Transitions. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570−6575.
(32) Song, Y.; Zhong, J.; Yang, S.; Wang, S.; Cao, T.; Zhang, J.; Li, P.; Hu, D.; Pei, Y.; Zhu, M. Crystal Structure of $Au_{25}(SePh)_{18}$ Nanoclusters and Insights into Their Electronic, Optical and Catalytic Properties. *Nanoscale* **2014**, *6*, 13977−13985.
(33) Tlahuice-Flores, A.; Whetten, R. L.; Jose-Yacaman, M. Ligand Effects on the Structure and the Electronic Optical Properties of Anionic $Au_{25}(SR)_{18}$ Clusters. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 20867−20875.
(34) Walter, M.; Akola, J.; Lopez-Acevedo, O.; Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Whetten, R. L.; Grönbeck, H.; Häkkinen, H. A Unified View of Ligand-protected Gold Clusters as Superatom Complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 9157−9162.
(35) Das, A.; Liu, C.; Zeng, C.; Li, G.; Li, T.; Rosi, N. L.; Jin, R. Cyclopentanethiolato-protected $Au_{36}(SC_5H_9)_{24}$ Nanocluster: Crystal Structure and Implications for the Steric and Electronic Effects of Ligand. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8264−8269.
(36) Long, N.; Williams, C. Metal Alkynyl Sigma Complexes: Synthesis and Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586−2617.
(37) Lima, J.; Rodríguez, L. Applications of Gold(I) Alkynyl Systems: a Growing Field to Explore. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5442−5456.
(38) Braun, I.; Asiri, A. M.; Hashmi, A. S. K. Gold Catalysis 2.0. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1902−1907.
(39) Maity, P.; Wakabayashi, T.; Ichikuni, N.; Tsunoyama, H.; Xie, S.; Yamauchi, M.; Tsukuda, T. Selective Synthesis of Organogold Magic Clusters $Au_{54}(C{\equiv}CPh)_{26}$. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6085−6087.

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267−4274

(40) Wan, X. K.; Tang, Q.; Yuan, S. F.; Jiang, D. E.; Wang, Q. M. Au_{19} Nanocluster Featuring a V-shaped Alkynyl-gold Motif. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 652−655.
(41) Wan, X. K.; Yuan, S. F.; Tang, Q.; Jiang, D. E.; Wang, Q. M. Alkynyl-protected Au_{23} Nanocluster: A 12-electron System. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5977−5980.
(42) Tang, Q.; Jiang, D.-e. Insights into the PhC≡C/Au Interface. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10804−10810.
(43) Sugiuchi, M.; Shichibu, Y.; Nakanishi, T.; Hasegawa, Y.; Konishi, K. Cluster-π Electronic Interaction in a Superatomic Au_{13} Cluster Bearing σ-Bonded Acetylide Ligands. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519−13522.
(44) Luo, Z.; Yuan, X.; Yu, Y.; Zhang, Q.; Leong, D. T.; Lee, J. Y.; Xie, J. From Aggregation-Induced Emission of Au(I)-thiolate Complexes to Ultrabright Au(0)@Au(I)-thiolate Core-shell Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16662−16670.
(45) Ghosh, A.; Udayabhaskararao, T.; Pradeep, T. One-Step Route to Luminescent $Au_{18}SG_{14}$ in the Condensed Phase and Its Closed Shell Molecular Ions in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1997−2002.
(46) Yu, Y.; Luo, Z.; Chevrier, D. M.; Leong, D. T.; Zhang, P.; Jiang, D. E.; Xie, J. Identification of a Highly Luminescent $Au_{22}(SG)_{18}$ Nanocluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1246−1249.
(47) Pyo, K.; Thanthirige, V. D.; Kwak, K.; Pandurangan, P.; Ramakrishna, G.; Lee, D. Ultrabright Luminescence from Gold Nanoclusters: Rigidifying the Au(I)-Thiolate Shell. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8244−8250.
(48) Shang, L.; Azadfar, N.; Stockmar, F.; Send, W.; Trouillet, V.; Bruns, M.; Gerthsen, D.; Nienhaus, G. U. One-pot Synthesis of Near-infrared Fluorescent Gold Clusters for Cellular Fluorescence Lifetime Imaging. *Small* **2011**, *7*, 2614−2620.
(49) Wang, T.; Wang, D.; Padelford, J. W.; Jiang, J.; Wang, G. Near-Infrared Electrogenerated Chemiluminescence from Aqueous Soluble Lipoic Acid Au Nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6380−6383.
(50) Wu, Z.; Jin, R. On the Ligand's Role in the Fluorescence of Gold Nanoclusters. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2568−2573.
(51) Shichibu, Y.; Zhang, M.; Kamei, Y.; Konishi, K. $[Au_7]^{3+}$: A Missing Link in the Four-electron Gold Cluster Family. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12892−12895.
(52) Shichibu, Y.; Suzuki, K.; Konishi, K. Facile Synthesis and Optical Properties of Magic-number Au_{13} clusters. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4125−4129.
(53) Shichibu, Y.; Konishi, K. HCl-induced Nuclearity Convergence in Diphosphine-protected Ultrasmall Gold Clusters: A Novel Synthetic Route to "Magic-number" Au_{13} Clusters. *Small* **2010**, *6*, 1216−1220.
(54) Janiak, C. A Critical Account on $\pi-\pi$ Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-containing Ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885−3896.
(55) Igawa, S.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M. Photoluminescence Properties, Molecular Structures, and Theoretical Study of Heteroleptic Silver(I) Complexes Containing Diphosphine Ligands. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5805−5813.
(56) McCusker, C. E.; Castellano, F. N. Design of a Long-lifetime, Earth-abundant, Aqueous compatible Cu(I) Photosensitizer Using Cooperative Steric Effects. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8114−8120.

DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b01999
J. Phys. Chem. Lett. 2016, 7, 4267−4274

nature COMMUNICATIONS

ARTICLE

DOI: 10.1038/s41467-017-00720-3 OPEN

Hydrogen bonds to Au atoms in coordinated gold clusters

Md. Abu Bakar[1], Mizuho Sugiuchi[2], Mitsuhiro Iwasaki[2], Yukatsu Shichibu[1,2] & Katsuaki Konishi[1,2]

It is well known that various transition elements can form M···H hydrogen bonds. However, for gold, there has been limited decisive experimental evidence of such attractive interactions. Herein we demonstrate an example of spectroscopically identified hydrogen bonding interaction of C–H units to Au atoms in divalent hexagold clusters ($[Au_6]^{2+}$) decorated by diphosphine ligands. X-ray crystallography reveals substantially short Au–H/Au–C distances to indicate the presence of attractive interactions involving unfunctionalized C–H moieties. Solution ^{1}H and ^{13}C NMR signals of the C–H units appear at considerably downfield regions, indicating the hydrogen-bond character of the interactions. The Au···H interactions are critically involved in the ligand-cluster interactions to affect the stability of the cluster framework. This work demonstrates the uniqueness and potential of partially oxidised Au cluster moieties to participate in non-covalent interaction with various organic functionalities, which would expand the scope of gold clusters.

[1] Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan. [2] Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan. Correspondence and requests for materials should be addressed to K.K. (email: konishi@ees.hokudai.ac.jp)

For several decades, interatomic forces between metal (M) and hydrogen atoms (M···H or H···M) have attracted continuing interest not only from the fundamental aspects of chemical bonding but also in relation to their involvement in some organometallic catalysts. One of the typical examples is the "agostic" bond used for 3-center-2-electron C–H···M systems[1–4]. On the other hand, similar but different types of interactions that cannot be categorized in the agostic family are also known[1, 5–9]. Various terms, e.g., anagostic and preagostic, have been proposed for the description of such M···H–C systems, but they are virtually electrostatic-based attractive forces and are more similar to hydrogen bonds. In this relation, numerous examples of M···H "hydrogen bonds" involving O–H/N–H donor groups have been reported for the complexes of various transition metal elements[5, 10–18].

Among late-transition metal elements gold occupies a special position because of the strong relativistic effect[19]. For the interaction with hydrogen atoms, plenty of examples of close contacts with hydrogen atoms have been reported in the crystal structures of Au^-, Au^+, and Au^{3+} complexes[20]. However, as claimed in a recent review by Schmidbaur et al., the reported contacts are mostly due to the ligand-counterion interaction and/or crystal packing rather than the attractive interactions between Au and H atoms. Very recently, the first example of "agostic" C–H···Au interactions was reported[21], but even now there have been no examples of spectroscopically identified "hydrogen-bond type" Au···H interactions[22]. This is contrasted with the cases of the other transition metal complexes (e.g., platinum[11–16]), which offer abundant examples of M···H hydrogen bonds.

Ligand-protected gold clusters have currently attracted attention as a class of molecule-like metal species residing between particles and simple complexes[23–26]. Recent steep advances in the experimental/theoretical structural studies have revealed the critical involvement of the residual 6 s electrons in the emergence of unique structural and optical/electronic features, which lead to the development of superatom concepts. One of the emerging topics in this research area is unique catalysis[27–30]. However, the mechanism behind the catalytic processes, e.g., the interaction/activation at the gold surface, is still ambiguous because of the lack of information on the nature of interaction of the gold core with organic substrates.

In this work, we provide an example of Au···H–C hydrogen bonds in diphosphine-ligated divalent Au_6 clusters, which are firmly evidenced by both X-ray crystallography and solution nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and reveal that hydrogen bonding to Au atoms is a possible interaction mode between organic moieties and an Au cluster. We also demonstrate

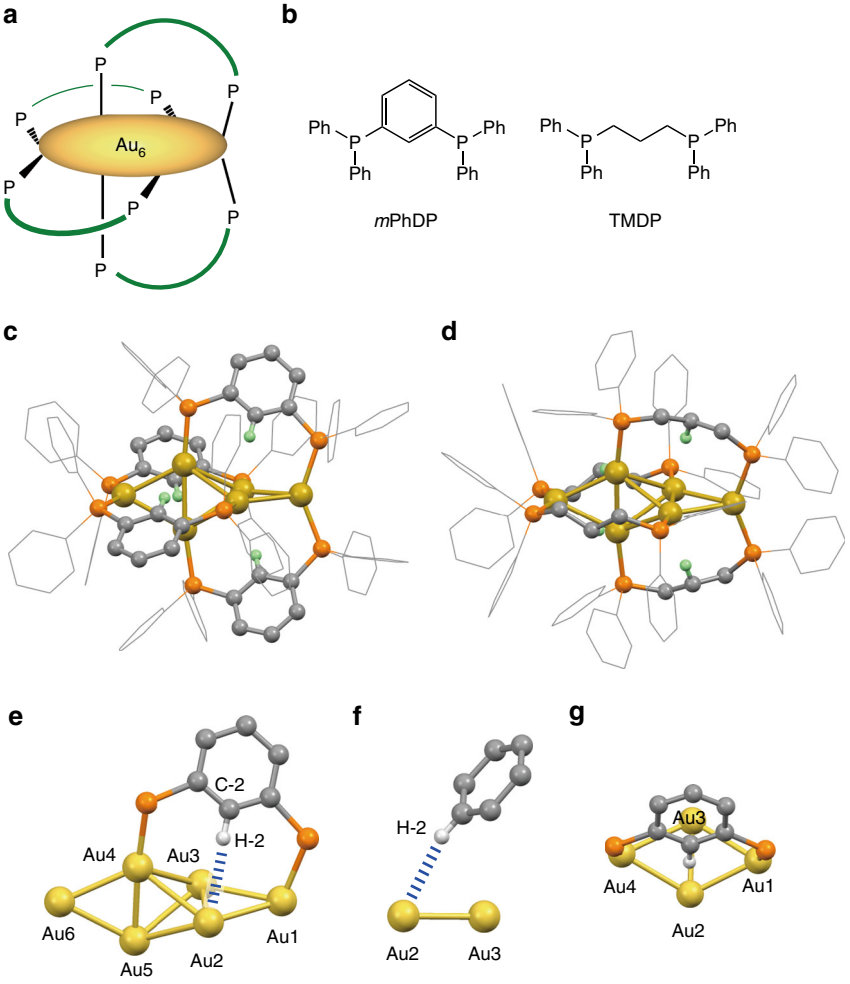


Fig. 1 Structures of the diphosphine ligands and the hexagold clusters. **a** Schematic illustration of the Au_6 cluster decorated by four diphosphine ligands. **b** Chemical structures of the *m*PhDP and TMDP ligands. **c**, **d** X-ray crystal structure of the cationic moieties of **1**·$(PF_6)_2$ (**c**) and **2**·$(NO_3)_2$ (**d**). H-2 atoms nearest neighbour to the cluster moieties highlighted in *light green* with the other H atoms omitted for clarity. Au, P, and C atoms are coloured in *yellow*, *orange*, and *gray*, respectively. **e**–**g** Partial structures of **1**. **e** A bird view showing the Au_6 unit and a diphosphine ligand moiety. **f** A side view highlighting the Au···H–C interaction. **g** A top view showing the phenylene unit and neighbouring four Au atoms

Table 1 Distances of H-2 and C-2 to the nearest-neighbor Au atoms and the corresponding C–H–Au angles in the crystal structures of 1·$(PF_6)_2$ and 2·$(NO_3)_2$

Cluster	Distances (Å)		C–H–Au
	Au–H[a]	Au–C	Angle (°)[a]
1·$(PF_6)_2$	2.65 (2.777)	3.699	163.0 (163.79)
	2.60 (2.723)	3.641	162.0 (162.82)
	2.62 (2.748)	3.692	171.0 (171.46)
	2.60 (2.722)	3.652	165.8 (166.43)
Ave.	2.62 (2.743)	3.671	165.4 (166.13)
2·$(NO_3)_2$	2.71 (2.821)[b]	3.810	176.8 (175.83)
	2.80 (2.914)[b]	3.900	175.1 (173.67)
	2.74 (2.853)[b]	3.839	175.8 (174.54)
	2.87 (2.978)[b]	3.967	178.0 (177.43)
Ave.	2.78 (2.892)[b]	3.879	176.4 (175.37)
van der Waals contacts	2.86[c]	3.94-3.96[c]	180

[a]Corrected distances and angles by using standard C–H bond lengths (1.08 (C(sp^2)-H) and 1.10 Å (C(sp^3)-H)). Observed distances in the X-ray crystal structures are shown in parentheses
[b]For one of the two CH_2 hydrogen atoms with shorter distances
[c]Estimated based upon standard van der Waals radii (H, 1.20 Å; C, 1.70 Å; Au, 1.66 Å) and C–H bond lengths with the assumption of linear arrangement of C, H, and Au atoms

the electronic coupling of the Au_6 cluster unit with neighbouring π-systems, and possible contributions of the Au···H–C interactions to the maintenance of the cluster framework to enhance the intrinsic stability.

Results

Synthesis and crystal structures of Au_6 clusters. The gold clusters we employed in this study here have a core + *exo*-type Au_6 framework decorated by four diphosphine ligands (Fig. 1a). During the course of studies exploring new diphosphine-ligated Au clusters[25], we preliminarily found that the solution colours of two Au_6 clusters decorated by *m*-phenylene-bridged ($[Au_6(m\mathrm{PhDP})_4]^{2+}$, **1**) and by trimethylene-bridged diphosphines ($[Au_6(\mathrm{TMDP})_4]^{2+}$, **2**) (Fig. 1a, b) are significantly different. Since the electronic structure features and optical properties of molecular-sized Au clusters are essentially governed by their nuclearity and geometrical structures of the metallic units[31, 32], the above significant ligand effect is puzzling, which motivated us to obtain further insights from structural aspects.

The cluster carrying *m*-phenylene-bridged diphosphines (**1**) was synthesized in a similar manner to that reported previously for the synthesis of a trimethylene-bridged cluster (**2**)[33, 34]. Briefly, the treatment of $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ with *m*PhDP (Fig. 1b) in dichloromethane resulted in an instant color change from yellowish brown to greenish blue. The cationic cluster generated was isolated as the PF_6 salt, which was thoroughly characterized by means of mass spectrometry, elemental analysis, and single-crystal X-ray analysis. For example, electrospray ionization mass (ESI-MS) spectrum in methanol showed a sole set of signals at ~1484 in the range 1–6 kD, which was unambiguously assigned to the divalent cluster cation through comparison with the simulated isotope distribution pattern (Supplementary Fig. 1). X-ray crystallographic analysis (Fig. 1c) revealed that the geometrical structure of the Au_6 unit is very similar to that of **2** (Fig. 1d), having a core + *exo* type structure composed of a tetrahedral Au_4 core and two attached gold atoms at the *exo* positions. For instance, the Au–Au distances of **1** fell in the range 2.624–2.929 Å, which is close to that of **2** (2.614–2.966 Å).

The crystal structure also revealed close contacts of the gold framework to the bridging *m*-phenylene units. As shown in the partial structures (Fig. 1e–g), the hydrogen atom at the 2-position of an *m*-phenylene bridge (H-2) is located in proximity to Au2 with an apparent distance of 2.723 Å. For these results, one has to consider that the H positions were determined by the calculation based on the geometrically determined positions (riding model), giving shorter C–H bond lengths (~0.95 Å) than the "true" C–H lengths (1.08 Å)[35]. By simple geometrical calculation, the distance between H-2 and Au2 (Fig. 1c) was corrected to be 2.60 Å (Table 1), which is definitively shorter than the sum of the van der Waals radii (2.86 Å). Accordingly, the distance between C-2 and Au2 atoms in Fig. 1c (3.641 Å) was explicitly shorter than the Au–C distance when C, H, and Au atoms are aligned with van der Waals Au–H contact (3.95 Å). As summarized in Table 1, the other three phenylene units also showed sufficiently short Au–H and Au–C distances, which fall in the ranges of 2.60–2.65 Å (average 2.62 Å) and 3.641–3.699 Å (average 3.671 Å), respectively. Therefore, all four phenylene bridges are clipped to the Au_6 unit by attractive interactions. The Au–H–C angles for the above short Au–H contacts were in the range of 162.0–171.0° (Table 1). Therefore, considering the criterion for the distinction between the agostic/anagostic interactions[1], the interactions between the Au and H atoms should have hydrogen-bond characters rather than agostic.

Similar trends were observed in the crystal structure of the trimethylene-bridged Au_6 cluster (**2**), where short Au–H and Au–C distances were found for a hydrogen atom of the central CH_2 units (Fig. 1d). The corrected Au–H distances were 2.71–2.87 Å (average 2.78 Å) (Table 1), which are longer than those observed in **1** (2.60–2.65 Å) but still shorter than the sum of van der Waals radii (2.86 Å). Since the C–H–Au angles for the shortest contacts were all near 180° (Table 1) similarly to the conventional hydrogen bonds, it is suggested that hydrogen-bond-like Au···H–C interactions also exist in **2**. Nevertheless, the Au···H–C interactions appear weak when compared with those observed for the *m*-phenylene analogue (**1**), considering substantial differences in the Au–H and Au–C distances.

Solution NMR spectra. Based upon the above observations, we next investigated the solution structures by NMR spectroscopy. In dichloromethane-d_2, the four diphosphine ligands of **1**·$(PF_6)_2$ were NMR equivalent to give a single set of signals. For example, the ^{31}P NMR spectrum exhibited only two peaks with comparable intensities (Supplementary Fig. 2), in agreement with the symmetrical feature of the X-ray structure. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra, which were assigned with the aid of the ^{1}H-^{1}H COSY and HSQC spectra (Supplementary Figs. 3–5), showed quite distinctive features for the signals due to the bridged *m*-phenylene moieties. In the ^{1}H NMR spectrum, a signal was observed at an exceptionally high frequency (downfield) region (δ 11.6) (Fig. 2a), which was unambiguously assigned to H-2 of the *m*-phenylene bridges, while the other phenylene (H-4–H-6) and P-Ph protons gave signals at the normal aromatic region (δ 6.5–8). The effect of the counter anion was negligible since the spectra of **1**·$(PF_6)_2$ and **1**·$(NO_3)_2$ were almost identical to each other (see the data given in the Methods section and Supplementary Fig. 6). On the other hand, in the spectrum of the digold(I) *m*PhDP complex ($(Au_2(m\mathrm{PhDP})Cl_2$, **3**), all aromatic proton signals were found in the normal region (Fig. 2b and Supplementary Fig. 7). When this dinuclear complex (**3**) was used as a reference, the H-2 signal of **1** underwent a downfield shift of more than 4 ppm, while the other phenylene protons (H-4–H-6) shifted upfield by as large as 1 ppm (Table 2).

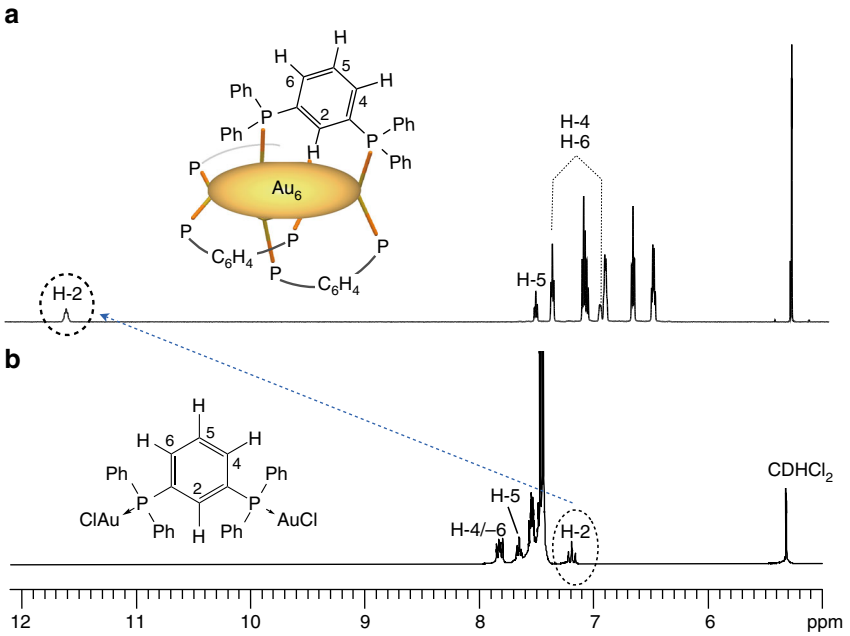


Fig. 2 Comparison of the Au_6 cluster and the reference complex. **a**, **b** ^{1}H NMR spectra of **1**·$(PF_6)_2$ (**a**) and **3** (**b**) in CD_2Cl_2 at 24 °C. The assignments for the phenylene-bridge protons are shown. The *arrow* indicates the downfield shift of the H-2 proton signals. The other unlabeled signals are due to the P-Ph protons

Table 2 Chemical shifts for the Au_6 clusters (1 and 2) and the reference dinuclear complexes (3 and 4)

Proton	**1**·$(PF_6)_2$	**3**	Δδ
H-2	11.57	7.20	4.37
H-4, -6	6.97, 7.38	7.82	−0.85, −0.44
H-5	7.52	7.64	−0.12
	2·NO_3	**4**	
H-2	3.05	1.92	1.13
H-1, 3	2.08, 2.23	2.79	−0.69, −0.56

In CD_2Cl_2 at 24 °C. Chemical shifts (δ ppm) were determined with respect to the residual solvent signals (δ 5.32)

It is generally known that the formation of hydrogen-bond type M···H interactions results in a downfield shift of the NMR resonance similarly to conventional hydrogen bonds[1, 5, 9]. For the difference of the chemical shifts between **1** and **3**, one of the possible factors is the magnetic shielding/deshielding effects of neighbouring P-Ph rings. Taking together the X-ray structure (Fig. 1c), the upfield shifts for the H-4 and H-6 signals, which were <0.8 ppm (Table 2), can be reasonably ascribed to the shielding effects of the Ph rings. On the other hand, the downfield shift of H-2 was much more explicit (>4 ppm). Such a large shift may not be explained only with deshielding effect of the neighbouring P-Ph rings. Therefore, it is likely that the downfield signal of H-2 is mainly due to the hydrogen-bond type "anagostic" interaction with the Au_6 cluster. It is known that "agostic" interactions generally offer low coupling constants $^1J_{CH}$ (50–100 Hz) for the C–H units when compared with the free C–H units[1]. In the present case, the $^1J_{CH}$ for the H-2 and C-2, estimated by the HMBC spectra, was 164 Hz, which is similar to the value of benzene C–H (159 Hz), thus indicating the "anagostic" character of the interaction of H-2 with the cluster. The involvement of the C–H moieties in the hydrogen-bond type interaction was further supported by ^{13}C NMR profiles. The carbon atoms at the 2-position of the *m*-phenylene bridges (C-2) showed signals considerably downfield (δ 147.3) from the other aromatic carbons (δ 129–137) (Supplementary Fig. 4).

As mentioned, the four phenylene units gave a single set of signals in NMR. Thus they equally interact with the Au_6 unit on the NMR time scale. On the other hand, in the X-ray structure, each of the H-2 atoms interacts with single specific Au atoms (e.g., Au2, Fig. 1e–g), while the neighbouring Au atoms (e.g., Au3) appear to have no substantial interactions (Au–H distances: 3.02 Å in average). If such structures are retained in solution, the signals due to the P-Ph moieties should be resolved. However, no splitting behaviours were observed even at low temperature (−60 °C). Therefore, Au2 and Au3 may share the binding sites for H-2 as a result of the fast oscillation (flipping) of the phenylene rings. In this relation, it is generally known that the valence electrons of ligand-protected clusters are delocalized over the whole metallic units[24, 31]. Accordingly, the four-electron $[Au_6]^{2+}$ system appears to serve like an electron pool, facilitating the electrostatic interactions with neighbouring four C(δ-)-H(δ+) units. The present finding implies the inherent activity of partially oxidised gold units to serve as a "soft" hydrogen-bond acceptor (Lewis base).

We also measured the ^{1}H NMR spectra of the trimethylene-bridged Au_6 cluster (**2**·$(NO_3)_2$) and the dinuclear reference complex (Au_2(TMDP)Cl_2, **4**) (Supplementary Fig. 8), and found a similar trend. As summarized in Table 2, the terminal CH_2 units (H-1 and H-3) of **2**·$(NO_3)_2$ gave signals at δ 2.08 and 2.23, which are shifted upfield from **4** by 0.69 and 0.56 ppm, respectively. These upfield shifts fall in the range observed for the H-4 and H-6 of **1**·$(PF_6)_2$ (0.44 and 0.85 ppm). The central CH_2 (H-2) showed a downfield shift similarly to H-2 of **1**, but the degree was much less prominent (1.13 vs. 4.37 ppm for **2** and **1**, respectively). Since the orientations of the surrounding P-Ph rings around the H-2 of **1** and **2** are similar (Fig. 1c, d), the shielding effects caused by the P-Ph rings should be comparable. Therefore, the above difference may reflect the strength of the Au···H–C interactions. Thus the Au···H–C interactions in **2** seem weaker than in **1**, in good agreement with the difference in the Au–H distances in the

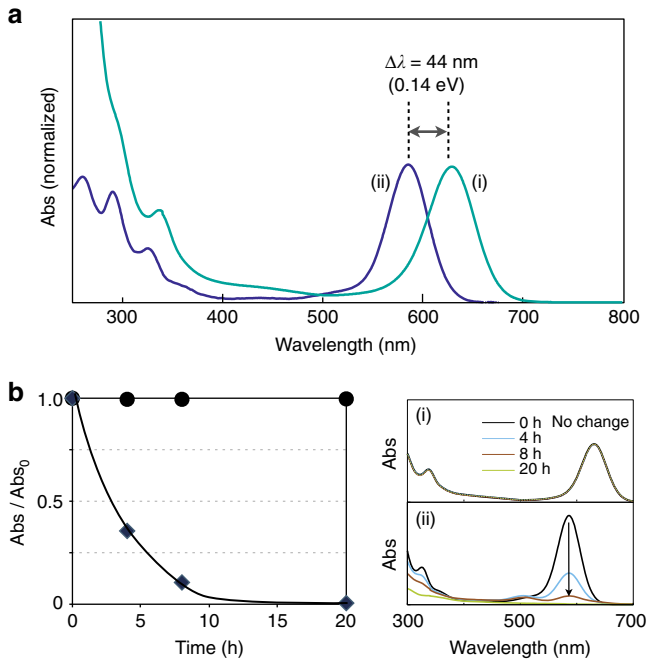


Fig. 3 Absorption spectra and stability tests. **a** Electronic absorption spectra of (i) **1**·$(PF_6)_2$ and (ii) **2**·$(NO_3)_2$ in CH_2Cl_2 at 25 °C with visible absorption maxima normalized. **b** Monitoring of absorption spectra of (i) **1**·$(PF_6)_2$ and (ii) **2**·$(NO_3)_2$ in CH_2Cl_2 under ambient light and temperature (~25 °C) and time courses of Abs/Abs_0 at 630 nm of **1**·$(PF_6)_2$ (filled circles) at 593 nm of **2**·$(NO_3)_2$ (filled diamonds)

crystal structures (Table 1). These differences between **1** and **2** may be correlated to the difference in the intrinsic donor strength of C(sp^2)-H and C(sp^3)-H groups[36].

Absorption spectra and stability. As noted in the introductory part, the apparent colours of **1**·$(PF_6)_2$ and **2**·$(NO_3)_2$ were markedly different; **1**·$(PF_6)_2$ was greenish blue while **2**·$(NO_3)_2$ deep blue. Accordingly, in the electronic absorption spectra (Fig. 3a), **1**·$(PF_6)_2$ showed an intense isolated band at 631 nm, which was shifted by 45 nm from the band of **2**·$(NO_3)_2$ (586 nm). No effects of the counter anions (PF_6^- vs. NO_3^-) were observed in the visible absorption profiles. A previous theoretical study on the electronic structure of **2** showed that the visible absorption is virtually due to the metal-to-metal HOMO–LUMO transition within the Au_6 skeleton in which the 6sp orbitals are primarily involved[31]. Consequently, when two Au_6 clusters have almost identical skeletal structures, as in the case of **1** and **2** (Fig. 1c, d), they should give similar absorption energies. However, the band positions were marked different. This observation implies the electronic perturbation effects of the neighbouring π-electrons of the phenylene bridges on the Au_6 moiety of **1**[37, 38], which may be correlated to its strong Au···H–C interactions. Although at present the possibility of through-space electronic coupling cannot be excluded, the above results may suggest interesting opportunities to tune the electronic structures and optical properties of gold clusters by proximal organic chromophore through non-covalent interactions. Theoretical studies on the role of Au···H–C interactions are worthy of future investigations.

Finally, we would like to point out that the strength of the Au···H–C interactions critically affects the cluster stability. The Au_6 framework, which is basically held by weak Au–Au bonding together with the chelating diphosphine ligands, is known to undergo decomposition or transformation to different cluster species under particular conditions. For example, the trimethylene-bridged cluster **2**·$(NO_3)_2$ in dichloromethane gradually lost its blue colour under ambient light and temperature. The absorption bands at 586 and ~320 nm were decreased in intensity, and almost faded away to give a colourless solution after 24 h (Fig. 3b, *right*). In contrast, such an absorption (colour) loss was hardly observed for **1**·$(PF_6)_2$. Even at 80 °C in *o*-dichlorobenzene, **1**·$(PF_6)_2$ was stable to give the original spectral pattern and absorbance after 2 h, while **2**·$(NO_3)_2$ was instantly decomposed within 1 min under the similar conditions. These behaviours should reflect the effective stabilization of the Au_6 framework of **1** through the strong Au···H–C interactions, as found in the X-Ray structures and NMR profiles, presumably assisted by the above-mentioned cluster-π interaction.

Discussion

We have demonstrated that a cationic four-electron Au_6 cluster ($[Au_6]^{2+}$) can interact with proximal unfunctionalized C–H. Albeit cautions must be taken for interpretation of the shifts of the NMR signals, the downfield shifts observed here are fairly large ($\Delta\delta = > 4$ and > 10 ppm for ^1H and ^{13}C, respectively) and may not be explained only by the factors other than the electrostatic-based forces. According to the latest definition recommended by the IUPAC task team[39], "The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation." Based on this criterion, it can be reasonably concluded that the present Au···H–C interaction is a kind of "hydrogen bond", where the $[Au_6]^{2+}$ serves as an acceptor. To our knowledge there have been no examples of Au···H hydrogen bonds spectroscopically identified, but some theoretical studies predicted the possibility of gold clusters to form hydrogen bonds with H–X fragments[40–43]. In this respect, this work shows the above predictions are essentially true and discloses the unique activity of the electrons delocalised over the gold units. Thus gold cluster compounds having partially oxidised metallic units are virtually different from the conventional complexes with single metal centres. The capability to interact with unfunctionalized C–H groups via non-covalent forces may not only promote the further understanding of chemical bonding but also shed light on the elucidation/developments of recently emerging gold cluster catalysis[27–30].

Methods

Materials and methods. 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane (TMDP, 97%) was purchased from Aldrich. 1,3-Bis(diphenylphosphino)benzene (*m*PhDP) was synthesized by the reaction of *m*-dibromobenzene with *n*-butyllithium (2 equiv) in diethyl ether (−78 °C then reflux for 3 h) followed by the addition of chlorodiphenylphosphine (2 equiv) (room temperature, 24 h)[44]. $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ was prepared by the $NaBH_4$ reduction of $Au(PPh_3)(NO_3)$ in ethanol[45] and purified by recrystallisation by vapor diffusion of diethyl ether into a methanol solution. $[Au_6(TMDP)_4](NO_3)_2$ (**2**·$(NO_3)_2$) was prepared by the reaction of $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ with 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane (TMDP) and purified by recrystallisation by vapor diffusion of ether into a solution of the cluster in dichloromethane[33]. The other reagents and solvents are given in Supplementary Methods. ^1H-NMR, ^1H-^1H DQF COSY NMR, and ^{31}P-NMR were measured on a JEOL EX-400 or a JEOL JNM-ECA600 NMR spectrometer. ^{13}C NMR and HSQC spectra were obtained on a JEOL JNM-ECA600 NMR spectrometer at Faculty of Science, NMR laboratory, Hokkaido University. ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts (in ppm) were referenced to internal $CDHCl_2$ (5.32 and 53.82 ppm, respectively). ^{31}P-NMR chemical shift (in ppm) was referenced to 85% H_3PO_4. ESI-MS spectrum was recorded on a Bruker micrOTOF-HS in methanol.

Synthesis of $[Au_6(m\text{-PhDP})_4](PF_6)_2$ (1·$(PF_6)_2$). To a dichloromethane solution (4 ml) of $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ (50.0 mg) in a 50 ml flask was added 1,3-Bis (diphenylphosphino)benzene (*m*PhDP) (20 eq., 110.1 mg in 3 ml dichloromethane) drop-wise. The color of the solution turned from deep blue to intense green during

the addition. After the mixture was stirred at r.t. for 90 min in the dark, the solvent was evaporated and the residue was dissolved in dichloromethane (4 ml). The solution was poured into diethyl ether (150 mL), and the resulting precipitate collected by filtration was washed with diethyl ether and hexane to give **1**·$(NO_3)_2$ as greenish blue solids (47.0 mg, quant.).^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ 6.49 (q, 16H), 6.68 (t, 16H), 6.89-6.99 (m, 20H), 7.06-7.13 (m, 24H), 7.38 (t, 12H), 7.52 (t, 4H), 11.58 (m, 4H).^{31}P-NMR (CD_2Cl_2): δ 61.36, 52.10. **1**·$(NO_3)_2$ thus obtained above was dissolved in methanol (5 ml) and KPF_6 (excess) was added. After 20 min, solvent was evaporated and the residue was dissolved in dichloromethane (4 ml). Diethyl ether (100 ml) was added to the solution. The precipitate filtered was washed with diethyl ether to give **1**· $(PF_6)_2$ (19.0 mg, 47%) as green solids. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by vapor diffusion of diethyl ether into a solution of dichloromethane of the cluster. Elemental analysis calcd (%) for $Au_6(C_{30}H_{24}P_2)_4$·$(PF_6)_2$·$(CH_2Cl_2)_2$ ($C_{122}F_{12}H_{100}P_{10}Au_6Cl_4$): C 42.75 H 2.94; found: C 42.95 H 2.95.^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ 6.49 (q, 16 H), 6.68 (t, 16 H), 6.89-6.98 (m, 16 H), 6.97 (br, 4 H), 7.06-7.13 (m, 24 H), 7.38 (t, 12 H), 7.52 (t, 4 H), 11.57 (m, 4 H).^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 61.36, 52.09, −135.68.

Synthesis of digold(I) complexes (3 and 4). **3** and **4** were prepared according to the standard procedure using the reaction of phosphine and gold(I) dimethylsulfide complex[46]. Au_2(*m*PhDP)Cl_2:^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ 7.20 (m, 1H), 7.43-7.49 (m, 16H), 7.50-7.57 (m, 4H), 7.64 (m, 1H), 7.82 (m, 2H).^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 33.21. Au_2(TMDP)Cl_2 was prepared similarly.^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ 1.92 (m, 2H), 2.79 (m, 4H), 7.48-7.50 (m, 12H), 7.63-7.68 (m, 8H). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 26.61.

Crystallography. Crystal data were collected on a Bruker SMART Apex II CCD diffractometer with graphite-monochromated MoKα radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The crystal structure was solved by direct methods (SHELXS-2013) and refined by full-matrix least-squares methods on F^2 (SHELXL-2014) with APEX II software. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were located at calculated positions (riding model) and refined isotropically. The structure of **2**•$(NO_3)_2$ was reported in 1982 by van der Velden et al.[33], and is available in The Cambridge Structural Database (CSD version 5.37) (Refcode BOTSOS). However, the data quality is not satisfactory (no H atom information is given), so we newly prepared the crystals and carried out the structural analyses. Detailed parameters are given in Supplementary Tables 1, 2.

Data availability. The X-ray crystallographic data have been deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre with CCDC-1541477 (**1**·$(PF_6)_2$) and CCDC-1541478 (**2**·$(NO_3)_2$).

Received: 7 April 2017 Accepted: 24 July 2017
Published online: 18 September 2017

References

1. Brookhart, M., Green, M. L. & Parkin, G. Agostic interactions in transition metal compounds. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **104**, 6908–6914 (2007).
2. Saßmannshausen, J. Quo Vadis, agostic bonding? *Dalton Trans.* **41**, 1919–1923 (2012).
3. Brookhart, M. & Green, M. L. H. Carbon-hydrogen-transition metal bonds. *J. Organomet. Chem.* **250**, 395–408 (1983).
4. Yao, W., Eisenstein, O. & Crabtree, R. H. Interactions between C-H and N-H bonds and d^8 square planar metal complexes: hydrogen bonded or agostic? *Inorg. Chim. Acta* **254**, 105–111 (1997).
5. Brammer, L. Metals and hydrogen bonds. *Dalton Trans.* **0**, 3145–3157 (2003).
6. Albinati, A., Pregosin, P. S. & Wombacher, F. Weak platinum-hydrogen-carbon interactions. Extensions to 8-methylquinoline, benzoquinoline, and a tetralone Schiff base. X-ray crystal structure of trans-$PtCl_2$(benzoquinoline)(PEt_3). *Inorg. Chem.* **29**, 1812–1817 (1990).
7. Sundquist, W. I., Bancroft, D. P. & Lippard, S. J. Synthesis, characterization, and biological-activity of cis-diammineplatinum(II) complexes of the DNA intercalators 9-aminoacridine and chloroquine. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1590–1596 (1990).
8. Bortolin, M. et al. Synthesis and 2D NMR studies of {bis(pyrazolyl)borato} rhodium(I) complexes with weak Rh···H···C interactions and the x-ray crystal structure of {(cyclooctane-1,5-diyl)bis(pyrazol-1-yl)borato}(1,5-cyclooctadiene) rhodium. *Organometallics* **11**, 2514–2521 (1992).
9. Zhang, Y., Lewis, J. C., Bergman, R. G., Ellman, J. A. & Oldfield, E. NMR shifts, orbitals, and M···H–X bonding in d^8 square planar metal complexes. *Organometallics* **25**, 3515–3519 (2006).
10. Brammer, L. et al. Hydrogen bonding by cisplatin derivative: evidence for the formation of N–H···Cl and N–H···Pt bonds in $[NPr^n_4]_2${$[PtCl_4]$·cis-$[PtCl_2(NH_2Me)_2]$}. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **0**, 443–445 (1987).
11. Casas, J. M., Falvello, L. R., Fornies, J. & Martín, A. Pentafluorophenyl complexes of platinum containing intramolecular Pt···H hydrogen bridging interactions. Crystal structures of $[NBu_4][Pt(C_6F_5)_3$(8-hydroxyquinaldine)] and $[NBu_4][Pt(C_6F_5)_3$(8-methylquinoline)]. *Inorg. Chem.* **35**, 6009–6014 (1996).
12. Braga, D., Grepioni, F., Tedesco, E., Biradha, K. & Desiraju, G. R. Hydrogen bonding in organometallic crystals .6. X-H---M hydrogen bonds and M---(H-X) pseudo-agostic bonds. *Organometallics* **16**, 1846–1856 (1997).
13. Falvello, L. R. The hydrogen bond, front and center. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10045–10047 (2010).
14. Chatterjee, S., Krause, J. A., Oliver, A. G. & Connick, W. B. Intramolecular NH···Pt interactions of platinum(II) diimine complexes with phenyl ligands. *Inorg. Chem.* **49**, 9798–9808 (2010).
15. Rizzato, S., Berges, J., Mason, S. A., Albinati, A. & Kozelka, J. Dispersion-driven hydrogen bonding: predicted hydrogen bond between water and platinum(II) identified by neutron diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7440–7443 (2010).
16. Baya, M., Belio, U. & Martin, A. Synthesis, characterization, and computational study of complexes containing Pt…H hydrogen bonding interactions. *Inorg. Chem.* **53**, 189–200 (2014).
17. Brammer, L., Mccann, M. C., Bullock, R. M., Mcmullan, R. K. & Sherwood, P. $Et_3NH^+Co(CO)^{4-}$: hydrogen-bonded adduct or simple ion-pair - single-crystal neutron-diffraction study at 15-K. *Organometallics* **11**, 2339–2341 (1992).
18. Hascall, T. et al. A non-classical hydrogen bond in the molybdenum arene complex $[\eta^6$-$C_6H_5C_6H_3$(Ph)OH]Mo$(PMe_3)_3$: evidence that hydrogen bonding facilitates oxidative addition of the O–H bond. *Chem. Commun.* **41**, 2644–2645 (2002).
19. Pyykkö, P. Theoretical chemistry of gold. III. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1967–1997 (2008).
20. Schmidbaur, H., Raubenheimer, H. G. & Dobrzanska, L. The gold-hydrogen bond, Au–H, and the hydrogen bond to gold, Au···H–X. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 345–380 (2014).
21. Rekhroukh, F. et al. Experimental and theoretical evidence for an agostic interaction in a gold(III) complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3414–3418 (2016).
22. Kraus, F., Schmidbaur, H. & Al-juaid, S. S. Tracing hydrogen bonding Au···H-C at gold atoms: a case study. *Inorg. Chem.* **52**, 9669–9674 (2013).
23. Tsukuda, T. Toward an atomic-level understanding of size-specific properties of protected and stabilized gold clusters. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **85**, 151–168 (2012).
24. Walter, M. et al. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **105**, 9157–9162 (2008).
25. Konishi, K. Phosphine-coordinated pure-gold clusters: diverse geometrical structures and unique optical properties/responses. *Struct. Bonding* **161**, 49–86 (2014).
26. Mingos, D. M. Structural and bonding patterns in gold clusters. *Dalton Trans.* **44**, 6680–6695 (2015).
27. Herzing, A. A., Kiely, C. J., Carley, A. F., Landon, P. & Hutchings, G. J. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation. *Science* **321**, 1331–1335 (2008).
28. Oliver-Meseguer, J., Cabrero-Antonino, J. R., Dominguez, I., Leyva-Perez, A. & Corma, A. Small gold clusters formed in solution give reaction turnover numbers of 10(7) at room temperature. *Science* **338**, 1452–1455 (2012).
29. Li, G. & Jin, R. Atomically precise gold nanoclusters as new model catalysts. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1749–1758 (2013).
30. Yamazoe, S., Koyasu, K. & Tsukuda, T. Nonscalable oxidation catalysis of gold clusters. *Acc. Chem. Res.* **47**, 816–824 (2014).
31. Shichibu, Y. & Konishi, K. Electronic properties of [core + exo]-type gold clusters: factors affecting the unique optical transitions. *Inorg. Chem.* **52**, 6570–6575 (2013).
32. Jin, R. Atomically precise metal nanoclusters: stable sizes and optical properties. *Nanoscale* **7**, 1549–1565 (2015).
33. Van der Velden, J. W. A. et al. Gold clusters. Tetrakis[1,3-bis (diphenylphosphino)propane]hexagold dinitrate: preparation, x-ray analysis, and ^{197}Au Mössbauer and ^{31}P{^{1}H} NMR spectra. *Inorg. Chem.* **21**, 4321–4324 (1982).
34. Kamei, Y., Shichibu, Y. & Konishi, K. Generation of small gold clusters with unique geometries through cluster-to-cluster transformations: octanuclear clusters with edge-sharing gold tetrahedron motifs. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 7442–7445 (2011).
35. Lusi, M. & Barbour, L. J. Determining hydrogen atom positions for hydrogen bonded interactions: a distance-dependent neutron-normalized method. *Cryst. Growth Design* **11**, 5515–5521 (2011).
36. Steiner, T. & Desiraju, G. R. Distinction between the weak hydrogen bond and the van der Waals interaction. *Chem. Commun.* **0**, 891–892 (1998).
37. Sugiuchi, M., Shichibu, Y., Nakanishi, T., Hasegawa, Y. & Konishi, K. Cluster-π electronic interaction in a superatomic Au_{13} cluster bearing σ-bonded acetylide ligands. *Chem. Commun.* **51**, 13519–13522 (2015).
38. Konishi, K., Iwasaki, M., Sugiuchi, M. & Shichibu, Y. Ligand-based toolboxes for tuning of the optical properties of subnanometer gold clusters. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4267–4274 (2016).
39. Arunan, E. et al. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **83**, 1637–1641 (2011).

40. Kryachko, E. S. & Remacle, F. Three-gold clusters form nonconventional hydrogen bonds O–H···Au and N–H···Au with formamide and formic acid. *Chem. Phys. Lett.* **404**, 142–149 (2005).
41. Shafai, G. S., Shetty, S., Krishnamurty, S., Shah, V. & Kanhere, D. G. Density functional investigation of the interaction of acetone with small gold clusters. *J. Chem. Phys.* **126**, 014704 (2007).
42. Kryachko, E. S. Where gold meets a hydrogen bond? *J. Mol. Struct.* **880**, 23–30 (2008).
43. Groenewald, F., Dillen, J., Raubenheimer, H. G. & Esterhuysen, C. Preparing gold(I) for interactions with proton donors: the elusive [Au]···HO hydrogen bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 1694–1698 (2016).
44. Baldwin, R. A. & Cheng, M. T. Arylenebis(tertiary phosphines) and -(phosphinic acids). *J. Org. Chem.* **32**, 1572–1577 (1967).
45. Wen, F., Englert, U., Gutrath, B. & Simon, U. Crystal structure, electrochemical and optical properties of $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 106–111 (2008).
46. Brandys, M.-C., Jennings, M. C. & Puddephatt, R. J. Luminescent gold(I) macrocycles with diphosphine and 4,4′-bipyridyl ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **0**, 4601-4606 (2000).

Acknowledgements

This work was partly supported by MEXT/JSPS Grant- in-Aid (16H05961), Iketani Science and Technology Foundation, and Mitsubishi Foundation. We thank Dr. Yasuhiro Kumaki, Hokkaido University, for the measurement of high-resolution NMR spectra.

Author contributions

K.K. supervised and guided the research, summarized data, and wrote the manuscript. Md.A.B. performed the synthesis and routine spectral measurements of the mPhDP ligand and **1**, and contributed to the preparation of the first draft of the manuscript. M.I. contributed NMR measurements and data analyses. M.S. and Y.S. performed crystallographic analyses. All of the authors read the manuscript.

Additional information

Supplementary Information accompanies this paper at doi:10.1038/s41467-017-00720-3.

Competing interests: The authors declare no competing financial interests.

Reprints and permission information is available online at http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

© The Author(s) 2017

ACCOUNTS of chemical research

Article

Cite This: Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

pubs.acs.org/accounts

Phosphine-Ligated Gold Clusters with Core+*exo* Geometries: Unique Properties and Interactions at the Ligand−Cluster Interface

Published as part of the Accounts of Chemical Research special issue "Toward Atomic Precision in Nanoscience".

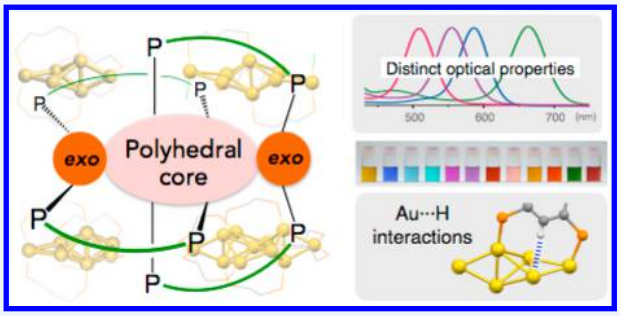
Katsuaki Konishi,* Mitsuhiro Iwasaki, and Yukatsu Shichibu

Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, North 10 West 5, Sapporo 060-0810, Japan

Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, North 10 West 5, Sapporo 060-0810, Japan

Downloaded via HOKKAIDO UNIV on February 7, 2019 at 08:24:34 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

CONSPECTUS: Over recent years, research on the structures and properties of ligand-protected gold cluster molecules has gained significant interest. The crystal structure information accumulated to date has revealed the structural preference to adopt closed polyhedral geometries, but the use of multidentate ligands sometimes leads to the formation of exceptional structures. This Account describes results of our studies on diphosphine-coordinated [core+*exo*]-type gold clusters featuring extra gold atoms outside the polyhedral cores, highlighting (1) their distinct optical properties due to the unique electronic structures generated by the *exo* gold atoms and (2) electronic/attractive ligand−cluster interactions that cause definite perturbation effects on the cluster properties.



Subnanometer gold clusters with [core+*exo*]-type geometries (nuclearity = 6, 7, 8, and 11) commonly displayed single absorption bands in the visible region, which are distinct in patterns from those of conventional polyhedral-only homologues. Theoretical studies demonstrated that the *exo* gold atoms are critically involved in the generation of unique electronic structures characterized by the HOMO−LUMO transitions with dominant oscillator strengths, leading to the appearance of the isolated absorption bands. On the basis of the frontier orbital distributions, the HOMO and LUMO were shown to be localized around the polyhedral cores and *exo* gold atoms, respectively. Therefore, the HOMO−LUMO transitions responsible for the visible absorptions occur in the core → *exo* direction. The HOMO−LUMO gap energies showed no clear trends with respect to the nuclearity (size), indicating that the individual geometric features of the inorganic framework primarily govern the clusters' electronic structures and properties.

Systematic studies using octagold clusters bearing various anionic coligands revealed that electronic or attractive interactions between the gold framework and ligand functionalities, such as π-electron systems and heteroatoms, cause substantial perturbations of the wavelength of the visible absorption band due to the HOMO−LUMO transitions. Especially, significant red shifts were observed as a result of the electronic coupling with specific π-resonance contributors. It was also found that the orientation of aromatic rings around the inorganic framework is a factor that affects the cluster photoluminescence. These findings demonstrate the utility of the ligand moieties surrounding the gold frameworks for fine-tuning of the optical properties. During these studies, unusual but definite attractive interactions between the gold framework and C−H groups of the diphosphine ligand were found in the hexagold clusters. On the basis of careful crystallographic and NMR analyses, these interactions were deemed as a certain kind of M···H hydrogen bonds, which critically affect the maintenance of the cluster framework. Such unique interaction activities are likely due to the valence electrons in the gold framework, which serve as the hydrogen-bond acceptor for the unfunctionalized C−H groups. Overall, these observations imply the uniqueness of the ligand−cluster interface associated with the partially oxidized gold entities, which may expand the scope of ligand-protected clusters toward various applications.

1. INTRODUCTION

Ligand-protected gold clusters with atomic precision have recently attracted attention because of their unique structures and properties. The first example of such molecular gold clusters with residual 6s electrons in the partially oxidized gold units can be traced to the report by Malatesta et al. in the 1960s,[1] and X-ray structure determinations of various gold clusters with nuclearities of 5−13 were achieved later in the 1970s and 1980s.[2] Most of these clusters are protected by monodentate phosphine ligands and reveal a general trend of the geometrical preference to adopt closed polyhedral geometries under unconstrained conditions. The structural studies of mono-phosphine-protected clusters were almost completed in the last century, but the current steep progress of the research on thiolate-protected clusters[3−5] has promoted a revival of interest

Received: September 21, 2018
Published: November 14, 2018

© 2018 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

in the phosphine-ligated cluster family. From structural aspects, thiolate-capped clusters are known to have a gold core covered by gold thiolate staples because of the anionic character of thiolate ligands.[4] On the other hand, gold clusters protected by neutral phosphine ligands can take simple core−shell structures comprising a metal framework (inorganic core) and surrounding ligands (organic shell),[2,6] thus providing an attractive platform to assess the nature of the inner gold core and ligand−cluster interfaces.

As mentioned above, monophosphines have been widely used in the studies of phosphine-coordinated clusters.[2,6−9] However, recent studies using multidentate ligands have expanded the scope of this class of clusters.[10−20] We demonstrated the utility of diphosphine ligands for the facile syntheses of icosahedral Au_{13} clusters.[12−14] Larger clusters such as Au_{20}[15−17] and Au_{22}[18,19] were synthesized with certain multiphosphine ligands and crystallographically characterized. We also reported that the use of the (*R*,*R*)- or (*S*,*S*)-chiraphos ligand results in the preferential formation of an inherently chiral Au_{24} framework and showed that the ligand stereochemistry selectively dictates the chiral structure of the gold framework.[20] These clusters commonly have closed polyhedral geometries, but the use of multiphosphine ligands sometimes allows the emergence of exceptional geometries that do not fall into conventional polyhedra.[21] One example is a cluster family having extra gold atoms attached to the edge of the polyhedral core, which are stabilized by the chelating effects of diphosphine ligands (Figure 1). During the efforts to explore novel gold clusters using

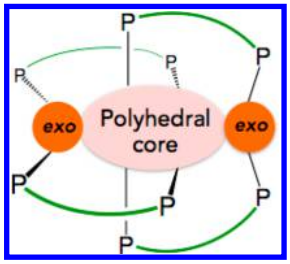


Figure 1. Schematic illustration of a [core+*exo*]-type cluster; *exo* gold atoms and the polyhedral gold core are bridged by multiple diphosphine ligands.

diphosphine ligands, we have obtained several examples of such "[core+*exo*]"-type clusters on the subnanometer scale (nuclearity ∼10) and disclosed their unique optical features and electronic structures, which are markedly distinct from those of the polyhedral-only family. In this Account, we focus on our studies of [core+*exo*]-type subnanometer gold clusters. First, we shall note fundamental issues concerning structural features and optical properties, which are discussed with theoretical explanations. Then we highlight the events associated with the electronic/attractive interactions at the ligand−cluster interface, which to date have been underestimated in the field of ligand-protected clusters. On the basis of firm experimental evidence, we definitely demonstrate the effects of the ligand moieties, such as proximal π-systems and heteroatoms, on the cluster properties. An example of unexpected Au···H−C attractive interactions between the diphosphine bridge and gold framework is also highlighted.

2. STRUCTURES OF [CORE+*EXO*]-TYPE GOLD CLUSTERS

Through systematic studies using various diphosphine ligands, bis(diphenylphosphino) ligands whose phosphorus atoms are bridged by two to four carbon atoms were found to be suitable for the generation of [core+*exo*]-type clusters. Among them, bis(diphenylphosphino)propane (dppp) with a trimethylene (C_3) bridge is a versatile ligand to afford a series of [core+*exo*]-type clusters with different nuclearities (6, 7, and 8).[22−24] Although the synthetic routes varied case by case, the clusters had common geometric and electronic features. Figure 2 shows

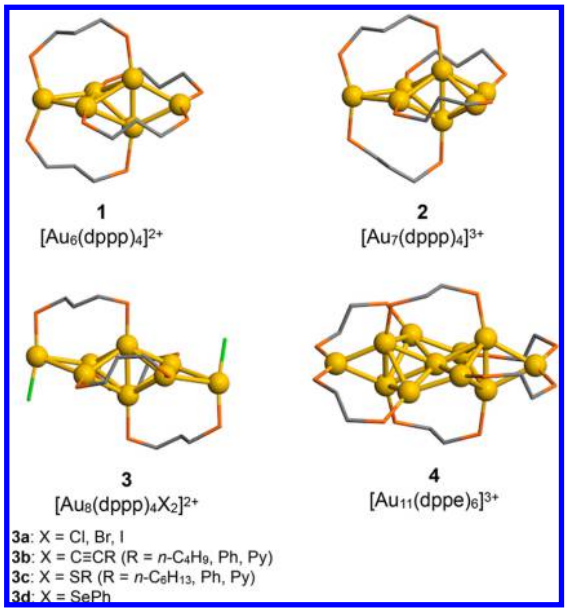


Figure 2. Crystal structures of cationic moieties of $[Au_6(dppp)_4](NO_3)_2$ (**1**·NO_3), $[Au_7(dppp)_4](BF_4)_3$ (**2**·BF_4), $[Au_8(dppp)_4Cl_2]Cl_2$ (**3a**-Cl·Cl), and $[Au_{11}(dppe)_6](SbF_6)_3$ (**4**·SbF_6) with [core+*exo*]-type geometries. Phenyl groups and hydrogen atoms have been omitted for clarity.

the crystal structures of $[Au_6(dppp)_4]^{2+}$ (**1**), $[Au_7(dppp)_4]^{3+}$ (**2**) and $[Au_8(dppp)_4Cl_2]^{2+}$ (**3a**-Cl) as typical examples. In spite of the difference in nuclearity, these cationic clusters all have four 6s valence electrons in the gold moieties. Structurally, they have a tetrahedral Au_4 or bitetrahedral Au_6 core with one or two *exo* gold atoms. Thus, **1**, **2**, and **3** can be described as [Au_4+2Au]-, [Au_6+Au]-, and [Au_6+2Au]-type clusters, respectively. On the other hand, the use of bis(diphenylphosphino)-ethane (dppe) as the ligand allowed the formation of a higher-nuclearity [core+*exo*]-type cluster, $[Au_{11}(dppe)_6]^{3+}$ (**4**), which is composed of a butterfly-shaped Au_9 core and two *exo* gold atoms ([Au_9+2Au]-type) (Figure 2).[25] For **1**, **2**, and **4**, each *exo* gold atom is coordinated by two phosphorus atoms, whereas those of **3** each accommodate one phosphorus atom and one anionic ligand. The gold atoms comprising the polyhedral core peripheries commonly accommodate single phosphine ligands. For the clusters whose structures have been fully characterized by X-ray crystallography to date, the Au−Au bond distances in the polyhedral core units fall in the range 2.6−3.0 Å, similar to the values reported for conventional spherical-type clusters. The Au−Au bond distances involving the *exo* gold atoms are similar to those in the polyhedral cores for the Au_6 (**1**), Au_7 (**2**), and Au_{11} (**4**) clusters but substantially longer for the Au_8 clusters (**3**) bearing additional anionic ligands.

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

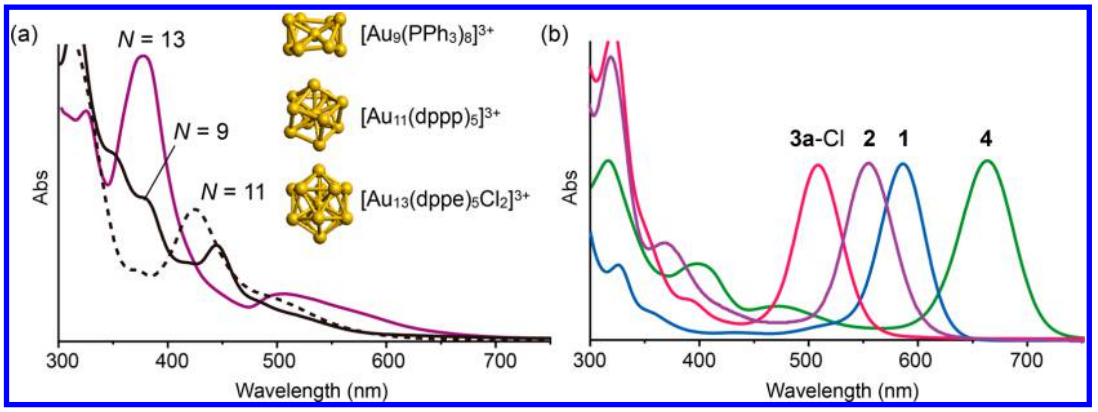


Figure 3. Absorption spectra of (a) Au_9, Au_{11}, and Au_{13} clusters with closed polyhedral structures and (b) [core+*exo*]-type Au_6 (**1**), Au_7 (**2**), Au_8 (**3a**-Cl), and Au_{11} (**4**) clusters.

3. OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURES

Gold cluster compounds are generally highly colored and exhibit characteristic electronic absorption spectra in the UV−vis region. Unlike the well-known localized surface plasmon of colloidal gold (sizes of ∼2 nm or above), the absorptions of gold clusters essentially originate from the electronic transitions between discrete energy levels. Accordingly, the electronic absorption spectra have been widely used not only as fingerprints for the identification of cluster compounds but also for elucidation of the electronic structures. It has been reported that conventional clusters with polyhedral-only geometries exhibit UV−vis absorption bands overlapped with (or sometimes obscured by) broad monotonous tailing to the near-IR region. Such tail-and-humps profiles are ubiquitously found for conventional "closed-polyhedral" gold clusters ligated by phosphine, thiolate, and alkynyl ligands. Typical examples are given in the spectral patterns of $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$, $[Au_{11}(dppp)_5]^{3+}$, and $[Au_{13}(dppe)_5Cl_2]^{3+}$ with icosahedron-based geometries (Figure 3a).

In sharp contrast, the [core+*exo*]-type clusters exhibit quite distinct spectral features. As shown in Figure 3b, the absorption spectra of [core+*exo*]-type $[Au_6(dppp)_4](NO_3)_2$ (**1**·NO_3), $[Au_7(dppp)_4](BF_4)_3$ (**2**·BF_4), $[Au_8(dppp)_4Cl_2]Cl_2$ (**3a**-Cl·Cl), and $[Au_{11}(dppe)_6](SbF_6)_3$ (**4**·SbF_6) all show single visible bands, which are quite different from the conventional tail-and-humps pattern.[22−25] Specifically, they are explicitly different from the spectra of polyhedral-only isomers, indicating that the optical properties depend more strongly on the geometric structure than on the nuclearity of the gold framework. For example, the visible absorption bands of the [core+*exo*]-type Au_{11} cluster (**4**) and $[Au_{11}(dppp)_5]^{3+}$, which has a polyhedral-only isomeric structure, were observed at 663 and 425 nm, respectively.[25] It should be noted that the absorptions of $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$, which can be regarded as a substructure of **4**, did not coincide with any bands of **4** (Figure 3). Therefore, the *exo* gold atoms are critically involved in the emergence of unique optical features. The molar extinction coefficients (ε) of the [core+*exo*]-type clusters were determined to be 8.9×10^4, 1.9×10^4, 2.7×10^4, and 8.9×10^4 M^{-1} cm^{-1} for **1**·NO_3, **2**·BF_4, **3a**-Cl·Cl, and **4**·SbF_6, respectively.[23,24] Thus, no significant trend with respect to the nuclearity was found.

The effects of the *exo* atoms were further detailed by theoretical studies.[23−25] Density functional theory (DFT) calculations of non-phenyl models of the [core+*exo*]-type clusters (**1**′, **2**′, **3a**′-Cl, and **4**′) revealed that their electronic structure profiles were very similar to each other, with the HOMO and especially the LUMO appreciably separated from the closest orbitals (Figure 4a−d). Time-dependent DFT

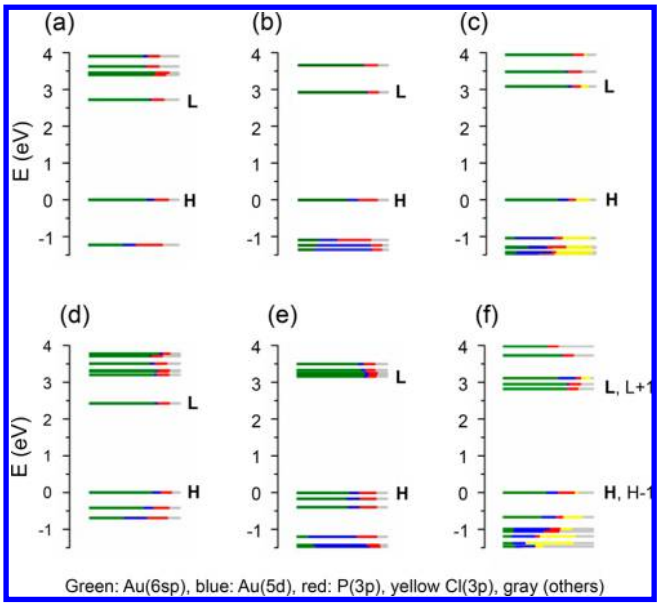


Figure 4. Orbital energy diagrams of [core+*exo*]-type clusters (a) $[Au_6(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4]^{2+}$ (**1**′), (b) $[Au_7(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4]^{3+}$ (**2**′), (c) $[Au_8(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4Cl_2]^{2+}$ (**3a**′-Cl), and (d) $[Au_{11}(H_2P(CH_2)_2PH_2)_6]^{3+}$ (**4**′), and polyhedral-only clusters (e) $[Au_{11}(H_2P(CH_2)_3PH_2)_5]^{3+}$ and (f) $[Au_{13}(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2)_5Cl_2]^{3+}$.[14,23−25] Reproduced from refs 23 and 24 (copyright 2013 and 2014, respectively, American Chemical Society) and with permission from refs 14 and 25 (copyright 2015 and 2012, respectively, Royal Society of Chemistry).

(TDDFT) studies indicated that the HOMO−LUMO transitions of these four clusters have dominant oscillator strengths to give single isolated absorption bands in the simulated absorption spectra, in accordance with the experimental results. In contrast, the electronic structures of the polyhedral-only clusters differed markedly. For example, for the closed polyhedral Au_{11} and Au_{13} clusters, the HOMO and LUMO were not so energetically isolated from their neighboring orbitals (Figure 4e,f). Furthermore, the oscillator strengths of the HOMO−LUMO transitions estimated from the TDDFT calculations were very small and overlapped those of several

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

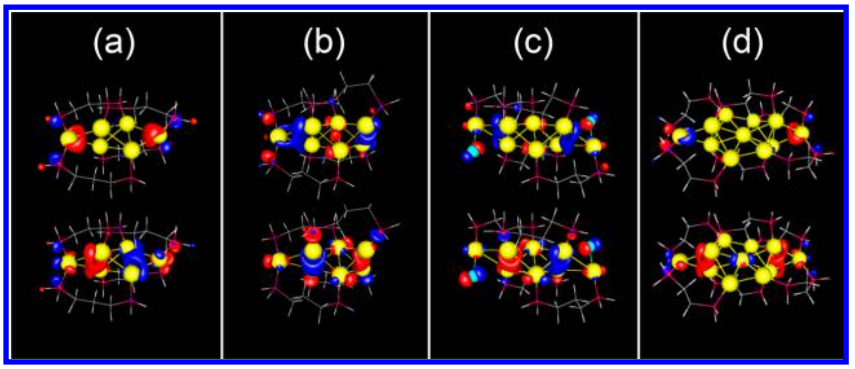


Figure 5. (top) LUMOs and (bottom) HOMOs of (a) $[Au_6(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4]^{2+}$ (**1′**), (b) $[Au_7(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4]^{3+}$ (**2′**), (c) $[Au_8(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4Cl_2]^{2+}$ (**3a′**-Cl), and (d) $[Au_{11}(H_2P(CH_2)_2PH_2)_6]^{3+}$ (**4′**).[23,24] Reproduced from refs 23 and 24. Copyright 2013 and 2014, respectively, American Chemical Society.

other transitions with similar energies. Therefore, the *exo* gold atoms contribute to the dominant oscillator strengths of the HOMO−LUMO transitions, which are primarily responsible for the isolated visible absorptions.

Further inspection of the orbital energy diagrams in Figure 4 showed that the HOMO and LUMO are constituted predominantly by Au 6s and 6p orbitals (sp bands), where the contributions from the other atoms are not so marked. Therefore, the HOMO−LUMO transitions, which are responsible for the visible absorption bands, mostly occur within the gold frameworks, so the contributions of ligand-mediated transitions (e.g., LMCT or MLCT) are limited. In this relation, frontier orbital distributions showed that the HOMOs are localized near the bridged edges of the polyhedral cores, while the LUMOs are found in the terminal Au_3 triangles or near the *exo* Au atoms (Figure 5). Therefore, the isolated visible absorptions are due to the electronic transitions in the core → *exo* direction. It should be also noted that the HOMO−LUMO energy gap increased in the order Au_{11} (**4**, 1.87 eV) < Au_6 (**1**, 2.11 eV) < Au_7 (**2**, 2.33 eV) < Au_8 (**3a**-Cl, 2.44 eV), which does not match the order of nuclearity (Figure 3b). Conventional colloidal metal nanoparticles generally show blue shifts of the lowest-energy optical absorption with decreasing object size (i.e., nuclearity). Therefore, the [core+*exo*] cluster family does not show nuclearity-dependent profiles; rather, their electronic properties are more strongly dependent on individual geometric structures. In addition, these [core+*exo*]-type clusters are essentially photoluminescence-active, giving emissions in the visible to near-IR region. Typically, **3a**-Cl and **3b**-C≡CR in solution display fluorescence bands at ∼600 nm upon excitation of the visible absorption band (∼500 nm) at 20 °C under aerobic conditions with quantum yields of ∼0.1%.[22,26,27] Unusual photoluminescence behaviors in response to the cluster aggregation events are current topics[28] but are not included in this Account.

4. ELECTRONIC AND ATTRACTIVE INTERACTIONS AT THE LIGAND−CLUSTER INTERFACE

As mentioned above, the nuclearity and geometries of the gold framework are primarily important factors to dictate the absorption spectral features, but the surrounding organic ligands could also electronically affect the cluster properties. However, such aspects have not been systematically investigated. One of the reasons is that it is not easy to introduce particular ligands while retaining the geometric features of the gold framework. Fortunately, the site-specific alteration of ligand moieties was possible for the [core+*exo*]-type Au_6 and Au_8 clusters, which offered opportunities to investigate the chemical events involving the ligand environment.[26,27,29,30] Through systematic studies, we showed definite experimental evidence to indicate that electronic and attractive interactions exist at the ligand−cluster interface.

4.1. Attractive Interactions with Ligand Heteroatoms

The [core+*exo*]-type Au_8 clusters having two anionic ligands (**3**) can be easily synthesized by the reaction of $[Au_8(dppp)_4]^{2+}$ with nucleophiles, which involves the autoxidation/rearrangement of the Au_8 unit.[26,27,29] By means of this reaction, a variety of Au_8 clusters with halide (**3a**), acetylide (**3b**), thiolate (**3c**), and selenolate (**3d**) ligands were successfully synthesized, and some of them were structurally characterized by single-crystal X-ray analyses. As described in section 3, these Au_8 clusters commonly show single absorption bands at 500−550 nm, and the band position (wavelength) can be used as a probe to assess the effect of the ligand on the electronic properties of the cluster moieties. For the factors affecting the absorption wavelength, one can postulate subtle geometric differences of the Au_8 framework and the electronic perturbation effects associated with the ligand moieties. With respect to the former factor, the structural parameters of **3a**-Cl[22] and **3b**-Ph[26] in crystalline states were evidently different, but their solution absorption spectra were almost identical with respect to band shape and position (∼510 nm). Therefore, the ligand perturbation effects are likely the main factors affecting the absorption wavelength. By comparison of the spectra of the Au_8 clusters bearing various anionic ligands on the *exo* gold atoms, it was found that weak interactions involving the lone pairs of heteroatoms (e.g., N, S, Se, I) in the anionic ligand moieties cause definite shifts of the absorption bands. For example, iodide- (**3a**-I), benzenethiolate- (**3c**-Ph), and benzeneselenolate-modified (**3d**) clusters gave substantially red-shifted absorption bands (532, 530, and 550 nm, respectively), which should be ascribed to the interactions of the heteroatoms with the gold atoms on the *exo*-bridged edges (Au_{edge}) (Figure 6). The presence of such attractive interactions was confirmed by the crystal structure of the 4-pyridylthiolate-modified cluster (**3c**-4Py), whose shortest S−Au_{edge} distance (3.166 Å) is clearly shorter than the sum of the van der Waals radii (3.46 Å).[27]

4.2. Electronic Interactions with Specific π-Electron Systems

The electronic interaction of organic π systems with the valence electrons of metal cluster species offers insightful knowledge that

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

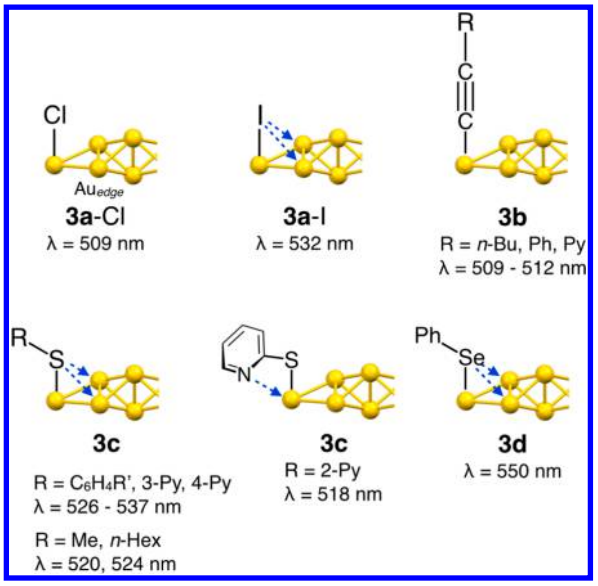


Figure 6. Visible absorption band wavelengths of selected [core+*exo*]-type Au_8 clusters and possible intramolecular interaction modes between the ligand heteroatoms and the gold framework.

would be beneficial for the development of novel catalysis and chemical sensors. For the thiolate-modified Au_8 clusters (**3c**), the arylthiolate-capped clusters had a trend to give absorptions at slightly longer wavelengths than the alkylthiolate-capped clusters (Figure 6).[29] Such an effect of aryl substituents through the S atoms has been suggested also in the all-thiolate type Au_{36} clusters.[31] The arylthiolate (SAr) group may take π resonance structures involving the lone pairs of the S atoms, which possibly contribute to the perturbation of the electronic structures.

For the acetylide-modified clusters, aryl substituents seemed to have marginal effects. The absorption bands of aryl- and alkylethynyl-modified Au_8 clusters were all observed at 509−512 nm. However, for 2- and 4-pyridylethynyl clusters (**3b**-2Py and **3b**-4Py), the absorption bands showed remarkable shifts upon pyridine protonation.[26] For example, the absorption band of the protonated form of the 4-pyridylethynyl cluster (**3b**-4Py) was observed at 531 nm (Figure 7a), which is red-shifted from that of the free form by 19 nm. On the other hand, when the 3-pyridyl isomer (**3b**-3Py) was protonated, the shift of the absorption band was much smaller ($\Delta\lambda$ = 6 nm; Figure 7b). This difference between the regioisomeric pyridylethynyl clusters (**3b**-Py) implies the involvement of resonance structures of the arylethynyl π systems. Thus, when the 2- or 4-pyridylethynyl ligand is protonated, a π resonance contributor containing allenyl units would be generated, leading to the formation of a positive charge near the *exo*-Au atom (Figure 7a). In contrast, protonation of the 3-pyridylethynyl ligand of **3b**-3Py would not give such an extended structure (b). Therefore, the notable red shifts of the absorption bands upon protonation observed for the 2- and 4-pyridyl isomers suggest electronic coupling of the conjugated π system bearing an allenyl moiety with the Au_8 unit. At the present stage, the crystal structures of the protonated forms are not available, and it is not clear how the π resonance structure affects the electronic properties of the Au_8 cluster (e.g., through weak attractive interactions with the Au_8 unit). Nevertheless, the above results indicate the unique potential of the [core+*exo*]-type clusters to electronically couple with specific π systems.

The protonated 2- and 4-pyridinethiolate ligands would also have similar resonance structures. In fact, appreciable red shifts of the absorption bands were observed upon protonation,[27] but one should consider that the weak S−Au_{edge} interaction in the free base, as mentioned before, would be cleaved when the resonance structures with positive charge on the S atom are formed. Indeed, in the crystal structures, the shortest S−Au_{edge} distance of the protonated form **3c**-4PyH$^+$ (3.437 Å) was much longer than that of **3c**-4Py (3.166 Å).[27] Therefore, the degree of

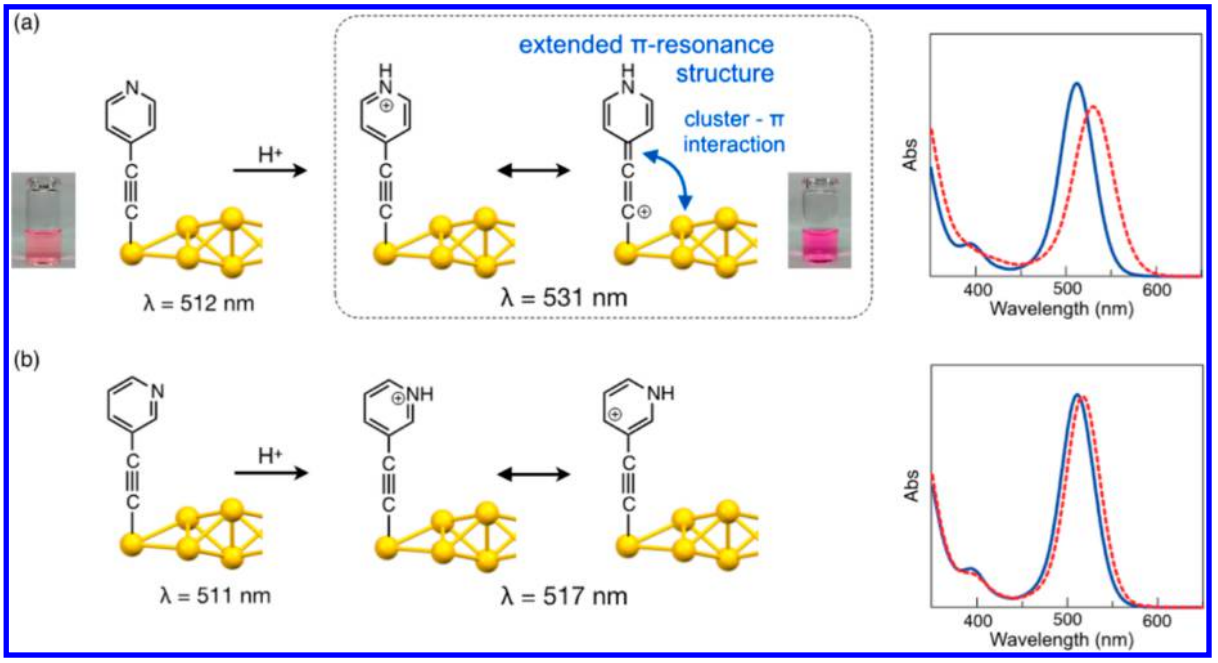


Figure 7. Protonation of (a) 4-pyridylethynyl- (**3b**-4Py) and (b) 3-pyridylethynyl-modified (**3b**-3Py) Au_8 clusters and the changes in the absorption spectra (solid and dotted lines for the free-base and protonated forms, respectively) in MeOH at 25 °C. Reproduced from ref 29. Copyright 2016 American Chemical Society.

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

the red shifts cannot be explained solely by the cluster−π interactions.

4.3. Conformation of Surrounding Aromatics

Since the inner gold surface is densely covered by organic ligands, the conformation and orientation of the ligand environment would be possible factors to affect the properties of the cluster. We found that the pyridinethiolate-modified clusters (**3c**-Py) show turn-on photoluminescence responses toward protonation events.[27] As a typical example, the photoluminescence emission of the 4-pyridyl isomer (**3c**-4Py) was notably enhanced upon protonation (Figure 8). Crystallographic and solution NMR analyses suggested the involvement of $\pi-\pi$ interaction in the ligand environment. Thus, in the protonated form, the pyridinium rings with electron-deficient character are favored to undergo $\pi-\pi$ interactions with adjacent phenyl groups of the phosphine ligand, while no signs of such attractive interactions were found in the free-base form, as shown in the crystal structures of Figure 8. The π-stacking formation may rigidify the encapsulating environment to suppress the conformational freedom, leading to the emission enhancement due to the restricted structural change upon excitation. Similar protonation-induced photoluminescence enhancements were observed for the other regioisomers (**3c**-2Py and **3c**-3Py), supporting the mechanism involving the alteration of the orientation of the surface aromatic rings. In contrast, for the acetylide-modified clusters (**3b**), the mechanism involving π resonance structures seems dominant. The 2- and 4-pyridylethynyl clusters (**3b**-2Py and **3b**-4Py) showed considerable quenching upon protonation, whereas the emission was hardly affected in the case of the 3-pyridylethynyl cluster (**3b**-3Py).[26]

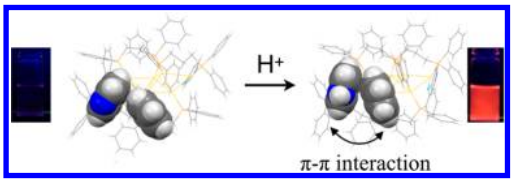


Figure 8. Crystal structures of **3c**-4Py (left) and its protonated form (right). Photographs of MeOH solutions upon exposure to UV light are also shown. Reproduced from ref 27. Published by the PCCP Owner Societies.

5. Au···H−C INTERACTIONS BETWEEN DIPHOSPHINE LIGANDS AND THE GOLD FRAMEWORK

In the preceding sections, we focused on the effects of the anionic subligands (X) on the properties of [core+*exo*]-type Au_8 clusters $[Au_8(dppp)_4X_2]^{2+}$ (**3**). Since the metal framework is mostly covered by diphosphine ligands, it should be interesting to explore how the diphosphine ligands, especially the bridging units, contribute to the protection of the cluster framework and affect the cluster properties. Obviously, the chelating capability of the diphosphine ligands plays critical roles in stabilizing the cluster framework, and dppp, whose two phosphorus atoms are linked by three carbon atoms, seems suitable to obtain the [core +*exo*]-type frameworks. With these in mind, a *m*-phenylene-bridged analogue (dppmb), which should have a similar P−P distance because of the separation by three carbon atoms, was chosen as an alternative. Indeed, dppmb was found to be a good ligand especially for the generation of the [core+*exo*]-type Au_6 cluster $[Au_6(dppmb)_4]^{2+}$ (**5**), which was compared with the C_3 (trimethylene)-bridged counterpart **1** in terms of the structure and optical properties.[30]

5 was synthesized by the etching reaction of $[Au_9(PPh_3)_8](NO_3)_3$ with dppmb (similarly to **1**) and fully characterized. Crystallographic studies revealed that the core+*exo* Au_6 unit of **5** is geometrically almost identical to that of **1**. Interestingly, careful inspection of the crystal structure of **5** revealed the proximity of the Au_6 framework to the phenylene bridges. As shown in Figure 9a, the hydrogen atoms at the 2-positions of the four *m*-phenylene bridges (H-2) are located near the tetrahedral Au_4 core. The distances between the H-2 atoms and closest Au atoms are 2.60−2.65 Å, which are substantially shorter than the distance when van der Waals contact between Au and H atoms is considered (2.86 Å). The Au, H-2, and C-2 atoms are aligned almost linearly (Au−H−C angles = 162.0−171.0°) with short Au−C distances (3.641−3.699 Å). These crystal structure data imply the presence of attractive interactions between H-2 and gold atoms. The presence of Au···H−C interactions was also evidenced by solution NMR spectroscopy. For example, the ^{1}H NMR signal due to the H-2 protons appeared at an unusually downfield region with a δ value of 11.6, while the other

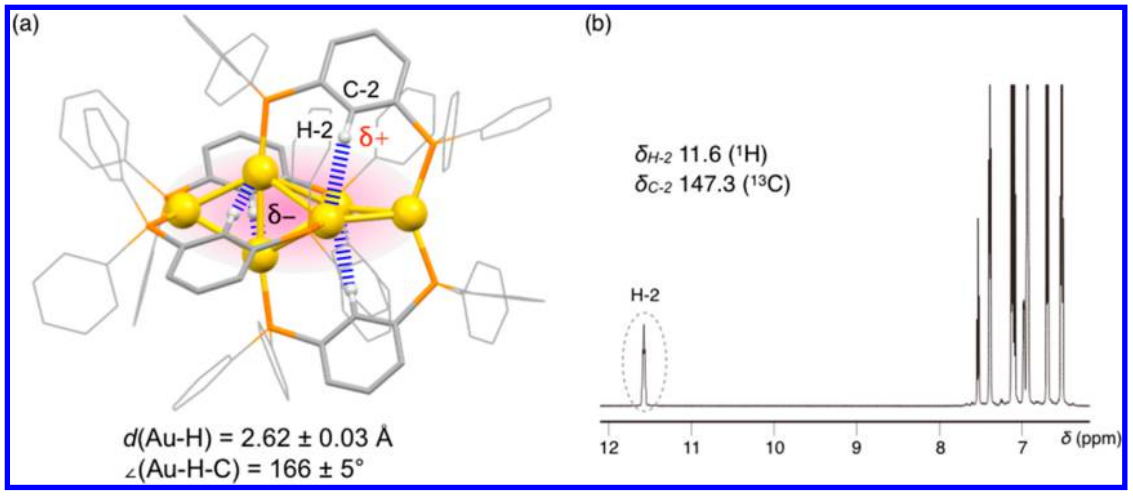


Figure 9. (a) Crystal structure of the cationic moiety of **5**·$(PF_6)_2$, highlighting the contacts of the C−H groups of the *m*-phenylene bridges (H-2 and C-2) with the Au_6 cluster framework. (b) Aromatic region of the ^{1}H NMR spectrum of **5**·$(PF_6)_2$ in CD_2Cl_2 at 25 °C.

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

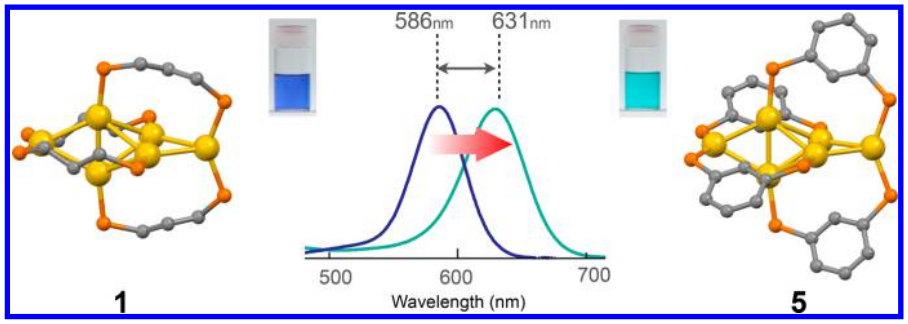


Figure 10. Photographs and absorption spectra of solution samples of $\mathbf{1}\cdot(NO_3)_2$ and $\mathbf{5}\cdot(PF_6)_2$ at 25 °C. The structures of the cationic cluster moieties are shown with the hydrogen atoms and *P*-phenyl groups omitted for clarity.

phenylene protons were all observed at the normal aromatic region (Figure 9b). Compared with the reference dinuclear complex (Au_2(dppmb)Cl_2), the downfield shift of the H-2 signal was ~4.4 ppm, while the other phenylene protons (H-4−H-6) showed upfield shifts of less than 1 ppm. The ^{13}C signal due to C-2 was also considerably downfield-shifted (δ 147.3).

The above crystallographic and solution NMR results clearly indicate the existence of attractive interactions between the C−H groups and gold atoms. The metal−hydrogen interatomic forces have been classified as "agostic" bonds with three-center−two-electron character and "anagostic" (hydrogen-bond-type) interactions involving electron donation from the metal center.[32,33] On the basis of the criterion established by Brookhart,[32] the structural and NMR features observed in this case indicate the presence of anagostic interactions between H-2 and the hexagold framework. Therefore, also taking into account the latest IUPAC recommendation, they can be reasonably regarded as a kind of hydrogen bond (Au···H).[34] For gold complexes, many examples of close Au−H contacts have been found in crystal structures, but there have been limited examples of Au···H hydrogen bonds.[33] In this respect, the present findings demonstrate the uniqueness of coordinated gold cluster compounds, which are significantly different from conventional metal complexes. As mentioned above, the valence electrons of ligand-protected clusters are delocalized over the whole metallic unit. Therefore, in the present case, the $[Au_6]^{2+}$ system having four valence electrons may serve as an electron pool to electrostatically interact with the four proximal $C(\delta^-)-H(\delta^+)$ groups, implying the unique activity of coordinated gold clusters to behave like Lewis bases (hydrogen-bond acceptors).

Further inspections showed similar but less significant Au···H interactions for the alkyl-C_3-bridged cluster **1**. Short Au−H distances for a hydrogen atom of the central CH_2 of the C_3 bridge were observed (average 2.78 Å). These distances are longer than those found in **5** (2.60−2.65 Å) but still sufficiently short. The ^1H NMR signal of the interacting hydrogen atoms showed a downfield shift from that of the dinuclear reference complex by 1.13 ppm, which was much smaller than that observed for **5**. Therefore, the degree of the downfield shift may be associated with the strength of the Au···H attractive interactions. In this relation, it was found that these Au···H interactions play important roles in the maintenance of the Au_6 framework. For example, **5** held by strong Au···H interactions showed much higher stability than **1** in solution under ambient conditions.

Finally, we should note the effects of hydrogen-bonded phenylene units on the cluster properties. As mentioned above, the absorption energies of gold clusters are virtually entirely governed by the geometrical features of the gold framework. Therefore, since **1** and **5** have similar skeletal structures, they should give similar absorption energies. However, the colors of **1** and **5** were quite different (Figure 10): a large red shift of the visible absorption band was observed (45 nm), suggesting perturbation effects of the neighboring π systems (phenylene bridges in **5**), in which the Au···H−C interactions may be involved. Although at present we cannot exclude the possibility of electronic coupling in a through-space fashion, the above large red shifts imply interesting aspects of coordinated gold clusters whose electronic properties can be tuned by proximal organic chromophores.

6. SUMMARY AND OUTLOOK

In this Account, we have described unique properties of ligand-protected subnanometer gold clusters with unusual [core+*exo*]-type structures stabilized by chelating diphosphine ligands. Unlike conventional polyhedral-only homologues, they show single intense and isolated visible absorption bands due to HOMO−LUMO transitions. Through the comparison with polyhedral clusters, it was demonstrated that the electronic properties and structures of coordinated gold clusters dramatically change upon the attachment of one or two gold atoms to the polyhedral cores. This principle would be applicable to other cluster systems, which will benefit the rational design of new clusters with special properties and functions. The absence of a clear correlation of the nuclearity with the absorption wavelength (HOMO−LUMO gap energy) and also the different behaviors of the isomeric structures reveal a strong molecular character of these cluster species. The distinct electronic features of the [core+*exo*]-type gold clusters should be reflected in their electrochemical properties,[35] which are worthy of future investigation.

We have also shown perturbation effects of the ligand functionalities (e.g., π systems), which demonstrate that in addition to the nuclearity/geometry of the cluster frameworks, the ligand environment is also an important factor affecting the cluster properties. Thus, the ligands are not just protecting units but can be employed for fine-tuning of the clusters' optical/electronic properties, which may lead to the rational design of cluster-based materials with controlled photophysical properties. The finding of hydrogen-bond-type interactions of the gold framework with unfunctionalized C−H groups is also noteworthy. Such an unusual activity indicates unique potentials of the ligand-protected gold clusters with partially oxidized metallic units possessing residual valence electrons, which make them essentially distinct from the conventional metal complexes. The unusual interaction capability presented here may not only promote the further understanding of the nature of cluster compounds but also contribute to the development of gold

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

cluster catalysis. The unique affinity of gold clusters for hydrogen atoms may be correlated with the recent finding of gold cluster hydrides.[36] Overall, controlling the events at the ligand−cluster interface would expand the scope of the ligand-protected clusters, leading to the evolution of smart materials and catalysts through the elaborate design and functionalization of ligand−cluster interfacial environments.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: konishi@ees.hokudai.ac.jp.

ORCID

Katsuaki Konishi: 0000-0003-3445-3625
Yukatsu Shichibu: 0000-0001-8478-7936

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Biographies

Katsuaki Konishi obtained his Ph.D. in synthetic chemistry from the University of Tokyo. After working at the University of Tokyo with Professor Takuzo Aida on supramolecular and porphyrin chemistries, he joined the environmental faculty of Hokkaido University as an associate professor in 2000, where he started the study on metal clusters. He was appointed as a full professor in 2008. His current interest focuses the construction of functional metal clusters and smart multimetallic supramolecular/polymeric systems.

Mitsuhiro Iwasaki is a Ph.D. candidate at Hokkaido University. He joined the Konishi group after completing the advanced course of National Institute of Technology, Asahikawa College. His current research is focused on the ligand-based design of functional gold clusters.

Yukatsu Shichibu received his Ph.D. from Japan Advanced Institute of Science and Technology in 2006. He is currently an associate professor at Hokkaido University. His research interest includes studies of metal cluster compounds based on both experimental and theoretical approaches.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful for financial support from MEXT/JSPS Grants-in-Aid (KAKENHI 20111009 and 18H01987 to K.K., 24750001 and 16H05961 to Y.S., and 18J11586 to M.I.), JST (CREST and ALCA), the Asahi Glass Foundation, the Iketani Science and Technology Foundation, and the Mitsubishi Foundation to K.K., and the Sasakawa Scientific Research Grant and Tanaka Precious Metals Group to Y.S. We gratefully acknowledge the contributions of Dr. Y. Kamei, Dr. M. Sugiuchi, Dr. Md. A. Bakar, and Mr. N. Kobayashi.

REFERENCES

(1) Malatesta, L.; Naldini, L.; Simonetta, G.; Cariati, F. Triphenylphosphine gold(0)/gold(I) compounds. *Chem. Commun.* **1965**, *0*, 212.
(2) Hall, K. P.; Mingos, D. M. P. Homo-and heteronuclear cluster compounds of gold. *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *32*, 237−325.
(3) Tsukuda, T. Toward an Atomic-Level Understanding of Size-Specific Properties of Protected and Stabilized Gold Clusters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 151−168.
(4) Jin, R.; Zeng, C.; Zhou, M.; Chen, Y. Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346−10413.
(5) Chakraborty, I.; Pradeep, T. Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8208−8271.
(6) Konishi, K. Phosphine-Coordinated Pure-Gold Clusters: Diverse Geometrical Structures and Unique Optical Properties/Responses. *Struct. Bonding (Berlin, Ger.)* **2014**, *161*, 49−86.
(7) Zhang, H.-F.; Stender, M.; Zhang, R.; Wang, C.; Li, J.; Wang, L.-S. Toward the Solution Synthesis of the Tetrahedral Au_{20} Cluster. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12259−12263.
(8) Gutrath, B.; Oppel, I.; Presly, O.; Beljakov, I.; Meded, V.; Wenzel, W.; Simon, U. $[Au_{14}(PPh_3)_8(NO_3)_4]$: an example of a new class of $Au(NO_3)$-ligated superatom complexes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3529−3532.
(9) McKenzie, L. C.; Zaikova, T. O.; Hutchison, J. E. Structurally similar triphenylphosphine-stabilized undecagolds, $Au_{11}(PPh_3)_7Cl_3$ and $[Au_{11}(PPh_3)_8Cl_2]Cl$, exhibit distinct ligand exchange pathways with glutathione. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13426−13435.
(10) Bertino, M. F.; Sun, Z. M.; Zhang, R.; Wang, L. S. Facile syntheses of monodisperse ultrasmall Au clusters. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21416−21418.
(11) Pettibone, J. M.; Hudgens, J. W. Gold Cluster Formation with Phosphine Ligands: Etching as a Size-Selective Synthetic Pathway for Small Clusters? *ACS Nano* **2011**, *5*, 2989−3002.
(12) Shichibu, Y.; Konishi, K. HCl-Induced Nuclearity Convergence in Diphosphine-Protected Ultrasmall Gold Clusters: A Novel Synthetic Route to "Magic-Number" Au_{13} Clusters. *Small* **2010**, *6*, 1216−1220.
(13) Shichibu, Y.; Suzuki, K.; Konishi, K. Facile synthesis and optical properties of magic-number Au_{13} clusters. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4125−4125.
(14) Sugiuchi, M.; Shichibu, Y.; Nakanishi, T.; Hasegawa, Y.; Konishi, K. Cluster-π electronic interaction in a superatomic Au_{13} cluster bearing σ-bonded acetylide ligands. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519−13522.
(15) Wan, X.-K.; Lin, Z.-W.; Wang, Q.-M. Au_{20} nanocluster protected by hemilabile phosphines. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14750−14752.
(16) Chen, J.; Zhang, Q.-F.; Williard, P. G.; Wang, L.-S. Synthesis and structure determination of a new Au_{20} nanocluster protected by tripodal tetraphosphine ligands. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3932−3934.
(17) Wan, X.-K.; Yuan, S.-F.; Lin, Z.-W.; Wang, Q.-M. A chiral gold nanocluster Au20 protected by tetradentate phosphine ligands. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2923−2926.
(18) Chen, J.; Zhang, Q.-F.; Bonaccorso, T. A.; Williard, P. G.; Wang, L.-S. Controlling Gold Nanoclusters by Diphospine Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 92−95.
(19) Zhang, Q.-F.; Williard, P. G.; Wang, L.-S. Polymorphism of Phosphine-Protected Gold Nanoclusters: Synthesis and Characterization of a New 22-Gold-Atom Cluster. *Small* **2016**, *12*, 2518−2525.
(20) Sugiuchi, M.; Shichibu, Y.; Konishi, K. An Inherently Chiral Au_{24} Framework with Double-Helical Hexagold Strands. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 7855−7859.
(21) Van der Velden, J. W. A.; Bour, J. J.; Steggerda, J. J.; Beurskens, P. T.; Roseboom, M.; Noordik, J. H. Gold clusters. Tetrakis[1,3-bis(diphenylphosphino)propane]hexagold dinitrate: Preparation, X-ray analysis, and ^{197}Au Mössbauer and $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4321−4324.
(22) Kamei, Y.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Generation of small gold clusters with unique geometries through cluster-to-cluster transformations: octanuclear clusters with edge-sharing gold tetrahedron motifs. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442−7445.
(23) Shichibu, Y.; Konishi, K. Electronic Properties of [Core+*exo*]-type Gold Clusters: Factors Affecting the Unique Optical Transitions. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570−6575.
(24) Shichibu, Y.; Zhang, M.; Kamei, Y.; Konishi, K. $[Au_7]^{3+}$: a missing link in the four-electron gold cluster family. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12892−12895.
(25) Shichibu, Y.; Kamei, Y.; Konishi, K. Unique [core+two] structure and optical property of a dodeca-ligated undecagold cluster: critical contribution of the *exo* gold atoms to the electronic structure. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559−7513.

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

(26) Kobayashi, N.; Kamei, Y.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Protonation-Induced Chromism of Pyridylethynyl-Appended [core+*exo*]-Type Au_8 Clusters. Resonance-Coupled Electronic Perturbation through π-Conjugated Group. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078−16081.
(27) Iwasaki, M.; Kobayashi, N.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Facile modulation of optical properties of octagold clusters through the control of ligand-mediated interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19433−19439.
(28) Sugiuchi, M.; Maeba, J.; Okubo, N.; Iwamura, M.; Nozaki, K.; Konishi, K. Aggregation-Induced Fluorescence-to-Phosphorescence Switching of Molecular Gold Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17731−17734.
(29) Konishi, K.; Iwasaki, M.; Sugiuchi, M.; Shichibu, Y. Ligand-Based Toolboxes for Tuning of the Optical Properties of Subnanometer Gold Clusters. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4267−4274.
(30) Bakar, M. A.; Sugiuchi, M.; Iwasaki, M.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Hydrogen bonds to Au atoms in coordinated gold clusters. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 576.
(31) Das, A.; Liu, C.; Zeng, C.; Li, G.; Li, T.; Rosi, N. L.; Jin, R. Cyclopentanethiolato-protected $Au_{36}(SC_5H_9)_{24}$ nanocluster: crystal structure and implications for the steric and electronic effects of ligand. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8264−8269.
(32) Brookhart, M.; Green, M. L.; Parkin, G. Agostic interactions in transition metal compounds. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6908−6914.
(33) Schmidbaur, H.; Raubenheimer, H. G.; Dobrzanska, L. The gold-hydrogen bond, Au−H, and the hydrogen bond to gold, Au···H−X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 345−380.
(34) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637−1641.
(35) Kamei, Y.; Robertson, N.; Shichibu, Y.; Konishi, K. Impact of Skeletal Isomerization of Ultrasmall Gold Clusters on Electrochemical Properties: Voltammetric Profiles of Nonspoked Octanuclear Clusters. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10995−10999.
(36) Takano, S.; Hirai, H.; Muramatsu, S.; Tsukuda, T. Hydride-Doped Gold Superatom $(Au_9H)^{2+}$: Synthesis, Structure, and Transformation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8380−8383.

DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00477
Acc. Chem. Res. 2018, 51, 3125−3133

Gold–π Interactions

International Edition: DOI: 10.1002/anie.201814359
German Edition: DOI: 10.1002/ange.201814359

Unusual Attractive Au–π Interactions in Small Diacetylene-Modified Gold Clusters

*Mitsuhiro Iwasaki, Yukatsu Shichibu, and Katsuaki Konishi**

Abstract: *It is well known that alkynes act as π-acids in the formation of complexes with metals. We found unprecedented attractive Au–π interactions in diacetylene-modified [core + exo]-type $[Au_8]^{4+}$ clusters. The 4-phenyl-1,3-butadiynyl-modified cluster has unusually short Au–C_α distances in the crystal structure, revealing the presence of attractive interactions between the coordinating C≡C moieties and the neighboring bitetrahedral Au_6 core, which is further supported by IR and NMR spectra. Such weak interactions are not found in mono-acetylene-modified clusters, which indicates that they are specific for diacetylenic ligands. The attractive Au–π interactions are likely associated with the low energy of the π* orbital in the diacetylenic moieties, into which the valence electrons of the gold core may be back donated. The $[Au_8]^{4+}$ clusters show clear red-shifts of > 10 nm with respect to the corresponding mono-acetylenic clusters in UV/Vis absorption bands, which indicates substantial electronic perturbation effects of the Au–π interactions.*

Ligand-protected gold clusters with a defined nuclearity and geometrical structure have attracted considerable interest regarding their application in optoelectronic materials and catalysis.[1–6] Thiolates[1–3] and phosphines[6–10] have been frequently used as protecting ligands, while alkynyl (acetylide) ligands have recently emerged as unique and suitable ligands that stabilize gold clusters.[4] Unlike thiolates and phosphines, which only have a σ-bonding coordination character, the π-systems of acetylide ligands can act as both σ- and π-donors to gold atoms, enabling the formation of various coordination motifs on the cluster surface. The first example of such alkynyl-protected gold clusters is $Au_{54}(C{\equiv}CPh)_{26}$, reported by Tsukuda et al. in 2012,[11] but crystal structure determination was not achieved. We have also introduced alkynyl ligands as coligands into Au_8 and Au_{13} clusters and showed the substantial perturbation effects of particular π-electron systems on the electronic properties of the gold clusters.[12–15] Furthermore, Wang et al. have recently reported numerous homoleptic and heteroleptic alkynyl-protected gold clusters, demonstrating the formation of various surface Au^I-acetylide motifs such as C≡C–Au–C≡C and C≡C–Au–C≡C–Au–C≡C.[16–20] These motifs are analogous to the staple units found in thiolate-protected clusters, but their capability to accommodate additional gold atoms through π-coordination should be noted. Such diverse coordination modes of alkynyl ligands are unique features that are not found for conventional σ-only type ligands and therefore they expand the scope and aspects of molecular gold clusters.

In the examples mentioned above, mono-acetylenic ligands, such as phenylethynyl, have been used as protecting ligands. Herein we show that diacetylenic (1,3-diynyl) ligands (C≡C–C≡C–R) have unusual interaction activities with gold frameworks, which were firmly identified from X-ray crystal structures, IR spectra, and solution NMR spectra. The attractive interaction affects HOMO–LUMO gap energies, causing substantial red-shifts of UV/Vis absorption bands. The present findings demonstrate that diacetylenic ligands offer opportunities to create novel structures and properties that cannot be achieved by the use of simple mono-acetylenic ligands.

4-Aryl-1,3-butadiynes (aryl = phenyl or 4-pyridyl) were synthesized by organic syntheses and introduced at the two *exo* positions of dppp($Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$)-coordinated [core + *exo*]-type Au_8 clusters ($[Au_8(dppp)_4R_2]^{2+}$) in a similar manner to the synthesis of mono-acetylenic-ligated clusters (**1**, Figure 1).[12] Thus, the reaction of $[Au_8(dppp)_4]^{2+}$ with the alkynyl anions proceeded smoothly at ambient conditions. The product clusters containing two diacetylenic fragments were isolated as nitrate salts (**2**), which were characterized by electrospray ionization (ESI) mass spectrometry (Supporting Information, Figure S3) and NMR spectroscopy.

X-ray crystallography measurements were successfully performed for the 4-phenyl-1,3-butadiynyl-modified cluster (**2a**), the structure of which was compared to a mono-acetylenic analogue (**1a**).[12] As shown in Figure 2, **1a** and **2a** both have similar [core + *exo*]-type Au_8 frameworks com-

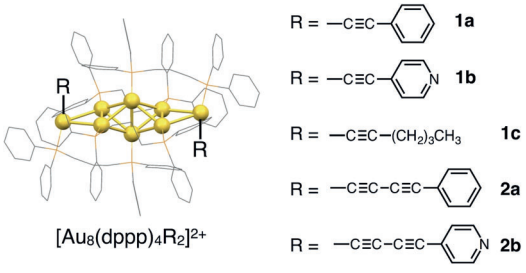


Figure 1. Structures of the cationic moieties of [core + *exo*]-type Au_8 cluster nitrate salts (**1** and **2**).

[*] M. Iwasaki, Dr. Y. Shichibu, Prof. K. Konishi
Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University
North 10 West 5, Sapporo 060-0810 (Japan)
E-mail: konishi@ees.hokudai.ac.jp
Dr. Y. Shichibu, Prof. K. Konishi
Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University
North 10 West 5, Sapporo 060-0810 (Japan)
Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under: https://doi.org/10.1002/anie.201814359.

 © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

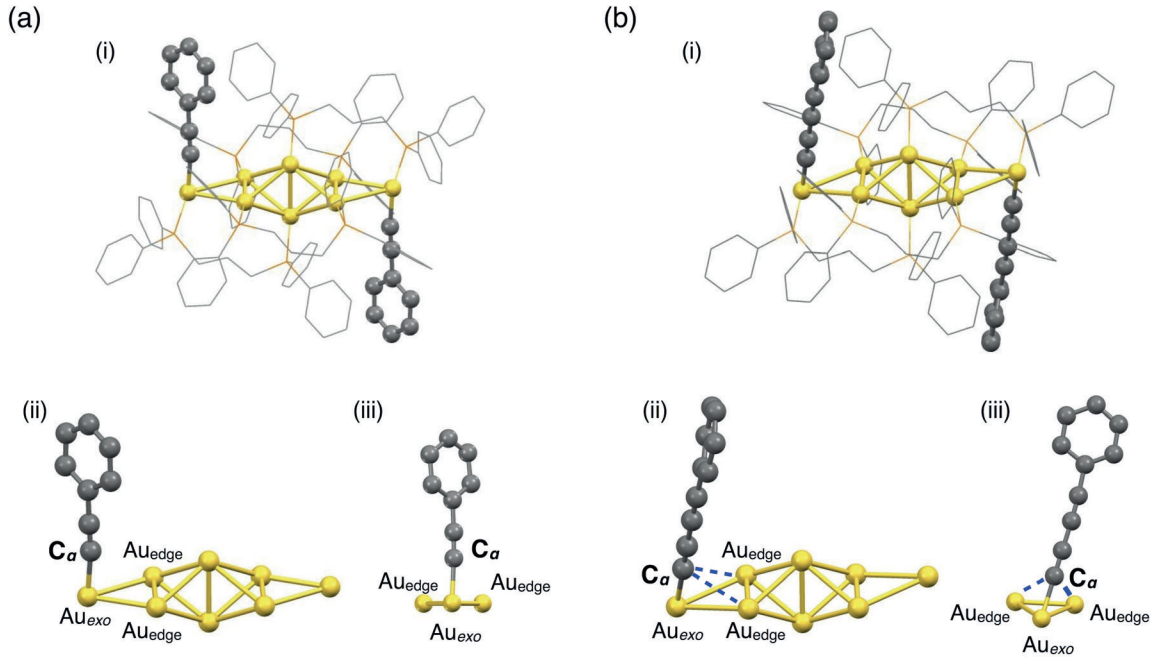


Figure 2. X-ray crystal structures of a) **1a** and b) **2a**. (i) Entire and (ii,iii) partial structures of the cationic moieties (H atoms omitted for clarity).

posed of a bitetrahedral Au_6 core and two attached gold atoms at *exo* positions. The structural parameters of the Au_6 cores are almost the same (Supporting Information, Table S3), but distinctive differences were found at the coordinating C≡C moieties. As shown in Figure 2b, the diacetylenic units of **2a** are substantially tilted from the terminal Au_3 triangles ($\alpha(Au_{edge}–Au_{exo}–C_\alpha) = 65.7$ and 77.5°; see Table 1), which is in contrast to the almost perpendicular orientation of the ethynyl units in **1a** (Figure 2a), where $\alpha(Au_{edge}–Au_{exo}–C_\alpha)$ is 84.8 and 86.7° (Table 1). It should be noted that the coordinating carbon atoms (C_α) of **2a** are located close to the gold atoms on the *exo*-bridged edges of the bitetrahedron (Au_{edge}). The $Au_{edge}–C_\alpha$ distances are 2.98 and 3.26 Å (see Table 1), which is longer than the distance of usual Au–C bonds, but shorter than the sum of the van-der-Waals radii (3.36 Å). Thus, in addition to the conventional atop σ-coordination of terminal alkynyl units, the α-carbon atoms (C_α) of **2a** have an attractive interaction with neighboring gold atoms. On the contrary, the corresponding distances in **1a** (3.41 and 3.53 Å, see Table 1) are sufficiently larger than the distance of a van-der-Waals contact, indicating the absence of the attractive interaction. Since the distances of the $Au_{exo}–C_\alpha$ coordination bonds in the two clusters are similar (**1a**: 2.02, **2a**: 2.00 Å), the unusually short $Au_{edge}–C_\alpha$ distances in **2a** are likely solely caused by the attractive interaction with the bitetrahedral Au_6 core and not the enhancement of σ-coordination from C_α to Au_{exo}. The intramolecular interactions appear to be correlating with substantial distortion within the Au_8 framework: The terminal Au_3 triangles in **2a** are tilted out of the mean plane of the four Au_{edge} atoms by about 14.2°, whereas in **1a** they are almost in plane (angle: ca. 2.0°). Accordingly, **2a** shows longer $Au_{edge}–Au_{exo}$ distances (3.05 and 3.18 Å) than **1a** (2.93 and 3.02 Å).

Table 1: Selected structural parameters of **1a**, **1c**, and **2a**.[a]

	1a	**1c**	**2a**
$d(Au_{edge}–Au_{exo})$	2.93, 3.02 Å	2.94, 3.03 Å	3.05, 3.18 Å
$d(Au_{edge}–C_\alpha)$	3.41, 3.53 Å	3.24, 3.44 Å	2.98, 3.26 Å
$d(Au_{exo}–C_\alpha)$	2.02 Å	2.02 Å	2.00 Å
$\alpha(Au_{edge}–Au_{exo}–C_\alpha)$	84.8, 86.7°	79.2, 83.4°	65.7, 77.5°
Tilt angle[b]	2.0°	5.1°	14.2°

[a] For atom labeling, see Figure 2. [b] Defined as the angle between the terminal Au_3 triangles and the mean plane composed of four Au_{edge} atoms.

As already mentioned, the diacetylenic cluster (**2a**) has intramolecular interactions involving the C_α atoms, which are not found in the mono-acetylenic cluster (**1a**). One of the possible factors to contribute to this difference is the steric demand of the Ph groups attached to the ethynyl ligands of **1a**, which may hinder access of the C_α≡C moiety to the Au_{edge} atoms owing to the repulsion with the neighboring P–Ph groups (Figure 2). However, such steric effects do not seem to be critical since no substantial interactions were observed in the 1-hexynyl-modified cluster (**1c**).[12] When compared to **1a**, the C_α≡C units of **1c** are slightly oriented towards the Au_6 core (Supporting Information, Figure S4), suggesting the presence of some degree of steric hindrance in **1a**. Accordingly, the $Au_{edge}–C_\alpha$ distances in **1c** are shorter than in **1a** and approximately the distance of the van-der-Waals contact (Table 1). Thus, C_α≡C-mediated attractive interactions in **1c** seem negligible, similarly to **1a**. The similarity of the structural features of **1a** and **1c** was further supported by the IR and NMR spectra (see below). Therefore, it is likely that electronic factors, rather than steric effects, are primarily responsible for the diacetylenic-specific attractive interaction.

 © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

These are not the final page numbers!

The unusual interaction between the Au_6 core and the C_α atoms in **2a** can be associated with the π-systems of the diacetylenic moieties. To obtain further insights into this point and check the universality of this hypothesis, we measured IR spectra of **2a** and a 4-pyridyl-substituted analogue (**2b**). As shown in Table 2 and Figure S5 (Supporting Information), **2a** shows two C≡C vibrational bands at 2054 and 2179 cm^{-1}. A related σ-gold(I) complex of 4-phenyl-1,3-butadiyne (Ph_3PAuC_4Ph) was reported to show corresponding vibrations at 2134 and 2181 cm^{-1}, but assignments were not given.[21] If the lower-energy bands are assigned to the terminally coordinating C_α≡C bonds, the red-shifts of the vibrations in **2a** with respect to the above complex are 80 and 2 cm^{-1} for the coordinating and more distant C≡C moieties, respectively. This assignment seems reasonable, considering that the C_α atoms of **2a** are involved in additional interactions in the crystal structure. **2b** also shows two bands at similar frequencies (2060 and 2182 cm^{-1}). On the contrary, their mono-acetylenic analogues (**1a**–**1c**) have C≡C vibrations at about 2100 cm^{-1} (Table 2 and Supporting Information, Figure S5a–c). Accordingly, vibration bands of the coordinating C_α≡C bonds of the diacetylenic clusters (**2**) are red-shifted by about 50 cm^{-1} with respect to the corresponding mono-acetylenic counterparts (**1**), which appears to be in connection with the attractive interaction found in the crystal structure of **2a**.

Table 2: IR and UV/Vis absorption data of alkynyl-ligated Au_8 clusters.

Cluster	$\nu_{C\equiv C}$ [cm^{-1}][a]	λ [nm][b]
1a	2101	509
1b	2107	512
1c	2113	509
2a	2054, 2179	520
2b	2060, 2182	524

[a] Measured in a KBr pellet at room temperature. [b] Measured in methanol at 25 °C.

The above crystallographic and IR profiles imply that the σ-coordinated C_α≡C bonds of the diacetylenic Au_8 clusters (**2**) are weakened as a result of the additional interaction with the neighboring gold atoms in the Au_6 framework. Such a bond weakening has been shown for many alkyne π-complexes[22,23] and was also found in phenylethynyl-capped gold clusters.[11,17,24] In the present case, the possibility of σ- and π-complexation for the additional interaction can also be postulated. In fact, recent crystallographic studies of phenylethynyl-capped gold clusters have shown a diversity of binding motifs, some of which contain σ-bonded Au-C≡C- moieties that simultaneously bind to neighboring gold atoms via σ- or π-coordination.[4] However, such σ- or π-bonding is unlikely in **2**, considering the long distances and relative orientation between the C_α≡C group and the Au_6 framework in the crystal structure (Figure 2b). Furthermore, as mentioned, the additional interaction is specifically observed for diacetylenic clusters (**2**), not for the mono-acetylenic clusters (**1**). In this regard, the energy level of the π* orbital of the 1,3-butadiynyl anion was shown to be substantially lower than that of the corresponding ethynyl anion.[25,26] On the basis of this information, we propose the involvement of a back-donation-type mechanism for the attractive interaction, as illustrated in Figure 3. According to this, the low energy level of the π* orbital of the conjugated diacetylenic system may facilitate electron donation from the bitetrahedral Au_6 core. Our previous theoretical and experimental studies on a series of [core + *exo*]-type gold clusters demonstrated that the HOMO is localized around the *exo*-bridged edges of the polyhedral core,[27] and the core serves as an electron pool to induce unique behavior.[14,28] Thus, the electron-donation capability of the Au_6 core as well as the diacetylene π* orbital level is likely responsible for the unusual attractive Au-π interaction in **2**.

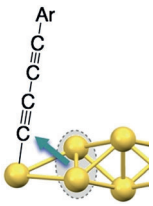


Figure 3. Illustration of a possible mechanism for the Au–π interaction: back-bonding-like electron donation from the Au_6 core to the σ-bonded C≡C unit in **2**.

To obtain further insights into the attractive Au-π interactions specific in the diacetylenic clusters (**2**), we performed DFT calculation studies of **1a** and **2a**. As shown in Figure S6 (Supporting Information), the orbital distribution features of the HOMO and LUMO in **1a** and **2a** are similar to each other, but notable differences are found in the occupied orbitals of lower energy. Specifically, in **2a**, two bonding interactions between the superatomic cluster orbitals located around the Au_{edge} atoms and the C_α≡C units were found in the HOMO−2 and HOMO−4, which each involve one of the two C_α≡C π orbitals (for instance, π_{2p_y} and π_{2p_z}; see Figure 4). Therefore, the attractive interaction found in the diacetylenic cluster appears to be augmented by dual interactions of the cluster valence electrons with the two π orbitals. In contrast, for **1a**, there were no signs of bonding interactions between the molecular orbitals of the gold cluster units and the C_α≡C moieties in the inspected lower-energy orbitals as far as HOMO−8 (Supporting Information, Figure S6a). In this regard, natural bond orbital (NBO) analyses revealed that **2a** has more positive charges on the Au_{edge} atoms and more negative charges on the C_α≡C units than **1a** (Figure S7). These results reflect the preference of the back-donation from the Au_6 core to the diacetylenic moieties.

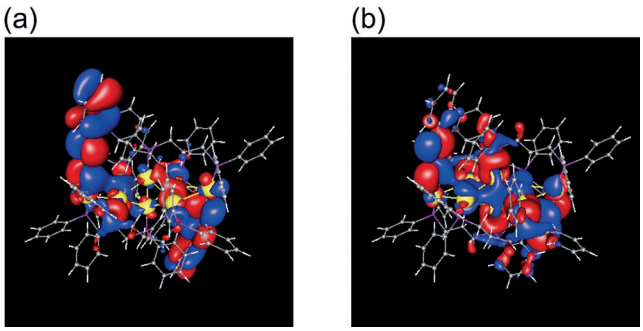


Figure 4. Kohn–Sham molecular orbitals of **2a**: a) HOMO−2, b) HOMO−4.

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

As described above, crystallographic and IR studies have clearly revealed the structural differences between [core + *exo*]-type Au_8 clusters bearing mono- (**1**) and di-acetylenic units (**2**) attached to the *exo* gold atoms, which are associated with the attractive intramolecular Au-π interaction. Based on these structural features in the solid state, we measured NMR spectra to investigate the structures in solution. The ^{31}P NMR spectra of the four clusters all feature three signals with an integrated intensity ratio of 1:2:1, which is in agreement with the [core + *exo*]-type Au_8 framework being surrounded by four dppp ligands. However, a careful comparison reveals that **1** and **2** can be discriminated in terms of the chemical shifts of the signals assignable to the phosphorus atoms bonded to the Au_{edge} and Au_{center} atoms (P_{edge} and P_{center}; see also Supporting Information, Figure S8). The P_{center} signals of **2a** and **2b** are observed at δ = 54.9 ppm, shifted upfield from those of the mono-acetylenic clusters (**1a**–**1c**, δ = 55.6 ppm). On the contrary, the P_{edge} signals of **2** appear at a lower field (δ = 51.6 ppm) than those of **1** (δ = 51.0 ppm). Such a difference between **1** and **2** was also observed in the ^1H NMR spectra for hydrogen atoms in phenyl groups of the dppp ligands (Figure 5 and Supporting Information, Table S4). The signals of the *o*-hydrogen atoms of Ph2 in **2a** and **2b** are observed at δ = 8.0 ppm (Figure 5 d,e), which is upfield from the corresponding signals of **1a**, **1b**, and **1c** (δ = 8.1 ppm, a–c). Since the Ph2 groups are located close to the coordinating C≡C moieties, the observed NMR profiles may reflect the presence or absence of the attractive Au-π interaction. On the contrary, the *m*- and *p*-hydrogen atoms of Ph1 in **1a** and **1b** are observed upfield from those of **1c**, **2a**, and **2b** (Figure 5), suggesting the spatial proximity of the Ph1 groups to the terminal aryl groups of the acetylide ligands of **1a** and **1b**.

Finally, we investigated the electronic perturbation effects of the intramolecular Au-π interactions. We have previously reported that the [core + *exo*]-type Au_8 clusters have single UV/Vis absorption bands at 500–550 nm due to the HOMO–LUMO transitions within the gold framework, and the position of the bands sensitively reflects the electronic/attractive interactions with proximal ligand moieties. As summarized in Table 2, the diacetylenic clusters (**2a** and **2b**) show red-shifts of > 10 nm with respect to the corresponding mono-acetylenic clusters (**1a** and **1b**) (Supporting Information, Figure S9). Such red-shifts have been reported in cases where specific heteroatoms undergo attractive interactions with the gold core.[14] Therefore, the red-shift of the HOMO–LUMO transitions appears to be a result of the perturbation effect caused by the additional interactions.

In conclusion, we have demonstrated that C≡C ligands and gold frameworks of diacetylene-modified Au_8 clusters interact not only by atop σ-bonding, but also an attractive Au-π interaction. Such interactions were not found in simple mono-acetylene-modified analogues and are hence specific for the diacetylenic clusters. The involvement of back-bonding-type electron donation from the cluster core to the π* orbital of the diacetylenic units was proposed. With respect to the bonding patterns of C≡C units in protected gold clusters, there are numerous well-known configurations involving σ- and π-bonding, such as Au–C–Au bridging. The present interaction does not fall into these categories, and may rather be related to the hollow-site adsorption found in similar interactions on surfaces.[29,30] The unique capabilities of diacetylenic ligands therefore introduces intriguing structures and properties into metal cluster chemistry.

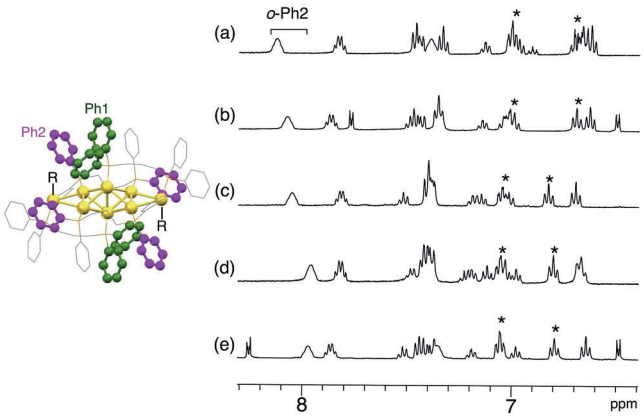


Figure 5. Aromatic region of the ^1H NMR spectra of a) **1a**, b) **1b**, c) **1c**, d) **2a**, and e) **2b**, measured in CD_2Cl_2/CD_3OD (1:1) at 25 °C. Asterisks indicate signals assignable to *p*-Ph1 (δ = 7.0 ppm) and *m*-Ph1 (δ = 6.8 ppm). A structure explaining the Ph-group labeling is also shown.

Experimental Section

Diynes were prepared by a synthetic route presented in the Supporting Information) and added to $[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$ according to the method reported for the synthesis of mono-acetylenic clusters (**1**).[8] **2a**: Buta-1,3-diyn-1ylbenzene (3.0 mg, 23.9 μmol) and sodium methoxide (6.4 mg, 119 μmol) were added to a methanolic solution (20 mL) of $[Au_8(dppp)_4](NO_3)_2$ (20.0 mg, 5.47 μmol) and the mixture was stirred for 13 h at room temperature under nitrogen and ambient light. The product was further purified by vapor diffusion of ether into a cluster solution in methanol to give **2a** as pink crystals (6.5 mg, 59 %). CCDC 1834911 and 1885501 (**2a**, **1c**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre. **2b** was prepared in a similar manner to **2a**. Characterization data (ESI–MS and NMR) are given in the Supporting Information.

Acknowledgements

This work was supported by MEXT/JSPS Grants-in-Aid (KAKENHI 18H01987 to K.K., 16H05961 to Y.S., and 18J11586 to M.I.) and the Mitsubishi Foundation. We thank Dr. K. Yoza of Bruker AXS for crystal data refinement.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: cluster compounds · diynes · gold · ligand effect · π-complexes

 © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

These are not the final page numbers!

[1] T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 151 – 168.
[2] R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346 – 10413.
[3] I. Chakraborty, T. Pradeep, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8208 – 8271.
[4] Z. Lei, X. K. Wan, S. F. Yuan, J. Q. Wang, Q. M. Wang, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3427 – 3434.
[5] M. Boronat, A. Leyva-Perez, A. Corma, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 834 – 844.
[6] K. Konishi, *Struct. Bonding (Berlin)* **2014**, *161*, 49 – 86.
[7] M. Sugiuchi, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7855 – 7859; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7981 – 7985.
[8] S. Takano, H. Hirai, S. Muramatsu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8380 – 8383.
[9] S. S. Zhang, L. Feng, R. D. Senanayake, C. M. Aikens, X. P. Wang, Q. Q. Zhao, C. H. Tung, D. Sun, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1251 – 1258.
[10] L.-Y. Yao, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15736 – 15742.
[11] P. Maity, T. Wakabayashi, N. Ichikuni, H. Tsunoyama, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6085 – 6087.
[12] N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078 – 16081.
[13] M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519 – 13522.
[14] K. Konishi, M. Iwasaki, M. Sugiuchi, Y. Shichibu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4267 – 4274.
[15] M. Sugiuchi, J. Maeba, N. Okubo, M. Iwamura, K. Nozaki, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17731 – 17734.
[16] X. K. Wan, W. W. Xu, S. F. Yuan, Y. Gao, X. C. Zeng, Q. M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9683 – 9686; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9819 – 9822.
[17] X. K. Wan, Q. Tang, S. F. Yuan, D. E. Jiang, Q. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 652 – 655.
[18] X.-K. Wan, S.-F. Yuan, Q. Tang, D.-e. Jiang, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5977 – 5980; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6075 – 6078.
[19] Z. Lei, J. J. Li, X. K. Wan, W. H. Zhang, Q. M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8639 – 8643; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8775 – 8779.
[20] T. Wang, W. H. Zhang, S. F. Yuan, Z. J. Guan, Q. M. Wang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10367 – 10370.
[21] V. W. W. Yam, K. L. Cheung, S. K. Yip, K. K. Cheung, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 196 – 209.
[22] H. Schmidbaur, A. Schier, *Organometallics* **2010**, *29*, 2 – 23.
[23] R. E. Brooner, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11714 – 11724; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11930 – 11941.
[24] P. Maity, S. Takano, S. Yamazoe, T. Wakabayashi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9450 – 9457.
[25] O. F. Koentjoro, R. Rousseau, P. J. Low, *Organometallics* **2001**, *20*, 4502 – 4509.
[26] W. Y. Lo, C. H. Lam, V. W. Yam, N. Zhu, K. K. Cheung, S. Fathallah, S. Messaoudi, B. Le Guennic, S. Kahlal, J. F. Halet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7300 – 7310.
[27] Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570 – 6575.
[28] M. A. Bakar, M. Sugiuchi, M. Iwasaki, Y. Shichibu, K. Konishi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 576.
[29] M. J. Ford, R. C. Hoft, A. McDonagh, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20387 – 20392.
[30] Q. Tang, D. E. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10804 – 10810.

Manuscript received: December 18, 2018
Accepted manuscript online: January 6, 2019
Version of record online: ■■ ■■, ■■■■

 © 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

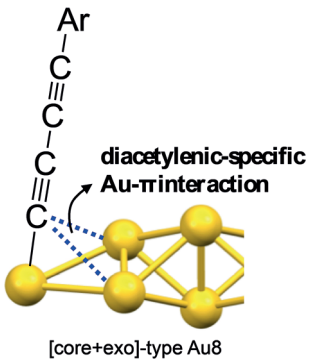
Communications



Gold–π Interactions

M. Iwasaki, Y. Shichibu,
K. Konishi* ——— ■■■–■■■

Unusual Attractive Au–π Interactions in Small Diacetylene-Modified Gold Clusters



[core+exo]-type Au8

A golden π-crust: Unprecedented attractive Au–π interactions were found between a σ-coordinating C≡C moiety and neighboring gold atoms of diacetylene-modified Au_8 clusters. The interaction was observed specifically for the diacetylenic ligands, and not found in the mono-acetylenic analogues, indicating the uniqueness of the diacetylenic ligands.

© 2019 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

These are not the final page numbers!