

ポルフィリンの構造的特徴を活用した金錯体および金ナノクラスターの物性制御
Control over physiochemical properties of gold complexes and nanoclusters
through structural designs of porphyrin ligands

京都大学 化学研究所 物質創製化学研究系 精密無機合成化学研究領域
寺西研究室 鈴木 航

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、(1)ポルフィリンチオラートが配位した金 25 量体クラスターの構造推定や、(2)金(I)錯体による酸素活性化メカニズムの推定を行った。

(1)ポルフィリンチオラートが配位した金 25 量体クラスターの構造推定

配位子保護金クラスターは比表面積が大きく、保護配位子が金クラスターコアの構造や物性に大きな影響を与えることが知られている。本研究では、配位子の結合位置の違いが金クラスターの構造や物性に与える影響に着目し、チオラート保護金 25 量体($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$)に対して、ポルフィリンチオラート(**Por**)が 1 分子導入された $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{17}(\text{Por})_1$ について、用いる **Por** の分子構造と配位子の結合位置との相関や、クラスターコア構造への影響について考察を行った。まず、ポルフィリンチオール単体の最適化構造を DFT 計算によって推定することで、チオール部位周りの立体的な混み具合を評価した。加えて、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{17}(\text{Por})_1$ の構造推定や、**Por** の結合位置の違いによる $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{17}(\text{Por})_1$ の熱力学的安定性の比較を DFT 計算により行った。金クラスターに結合した配位子は多くの配座異性体が存在するため、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{17}(\text{Por})_1$ の最安定構造の詳細な決定までは至らなかったが、**Por** の配位によってクラスターコアが受ける構造的な摂動に関する知見を得ることができた。

(2)金(I)錯体による酸素活性化メカニズムの推定

金ナノ粒子や金ナノクラスターによる酸素活性化の例は数多く報告されているものの、金錯体による酸素活性化の報告例はほぼない。本研究では、非平面性を有する金(I)-ポルフィリン錯体が、プロトン性溶媒中において酸素分子を活性化できることを見出し、その反応メカニズムの推定を目的として理論計算を行った。金中心に酸素分子が配位した際の電子状態を、酸素-酸素結合長より推定したところ、酸素分子が還元的に活性化されていることが示唆された。また、ポルフィリン配位子が有する NH プロトンと金原子に配位した酸素分子との間の水素結合相互作用が、酸素分子を活性化するために重要な役割を果たしていることも示され、理論計算を活用することで非平面ポルフィリンを金(I)錯体の配位子として用いる優位性を示すことができた。