

学位論文の要約

題目 有機配位子による金クラスターの構造・光機能制御

氏名 値賀雄樹

数個から数百個程度の原子や分子が、様々な相互作用で会合した集団はクラスターと呼ばれる。粒径 2 nm 以下の金属クラスターでは、同じ金属からなるバルクやナノ粒子とは異なり、構成原子数や幾何構造に依存した劇的な物性の変化を示す。液相中で安定化された金属クラスターの表面は、ナノ粒子と同様にホスフィンやチオールといった有機配位子が単分子層を形成し、金属クラスター間の融合を抑制している。これに加えて、金属クラスターは高い比表面積、および、配位子数/金属原子数比を有するために、配位子が金属クラスターの構造や機能に大きく影響する。すなわち、金クラスターの物性・機能発現には、金属コアの性質のみではなく、配位子が金クラスターへ及ぼす影響の理解が重要である。本論文では、配位子により誘起された金クラスターの構造変換と光機能性の制御に関して検討した。

Au(I)チオラート錯体を用いた金クラスターの異性体選択的構造変換

特定の金クラスターを選択的に生成する構造変換手法の開発は、金クラスターの合理的設計における重要な課題の一つである。従来の金クラスターにチオール (RSH) 配位子を添加する構造変換手法は、生成する金クラスターの構造や組成が用いる配位子に依存するため、配位子の種類に依らない選択的な構造変換手法が求められている。本研究では、金クラスター表面の Au(I)チオラートオリゴマー構造へ Au(I)チオラート錯体 (AuSR) が挿入される反応に着目し、導入する配位子の分子構造に依らない高効率かつ異性体選択的な構造変換手法を開拓した。

シクロヘキサチオラート保護 Au₁₈ クラスター (Au₁₈(ScC₆)₁₄) と種々の AuSR および RSH をトルエン溶液中でそれぞれ反応させたところ、ベンジルメルカプタン (BnSH) をはじめとしたメルカプト基の α 位が第 1 級炭素である AuSR' および R'SH を用いた場合に、Au₁₈(ScC₆)₁₄ が Au₂₄ クラスター (Au₂₄(ScC₆)_{20-x}(SR')_x) へと構造変換されることをエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) により確認した。AuSBn を用いた構造変換の過程を ESI-MS で追跡したところ、配位子交換により Au₁₈(SBn)_x(ScC₆)_{14-x} が生成した後、Au₂₀(SBn)_x(ScC₆)_{16-x} または Au₂₂(SBn)_x(ScC₆)_{18-x} の中間体を介し、最終的に

$\text{Au}_{24}(\text{SBn})_x(\text{ScC}_6)_{20-x}$ へ構造変換されることがわかった。この結果は、 AuSR' を用いた構造変換過程において金コア構造の形式価電子数が維持されることを示唆している。また、紫外可視近赤外吸光度測定から、 $\text{Au}_{18}(\text{ScC}_6)_{14}$ に $\text{R}'\text{SH}$ を反応させた場合、2種類の $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ 構造異性体が生成するが、 AuSR' を反応させた場合は、一つの構造異性体が選択的に生成することがわかった。 $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$ の構造と $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ のそれぞれの異性体の構造を比較した結果、 R' の種類によらない AuSR' を用いた高効率かつ異性体選択的な構造変換は、原料の $\text{Au}_{18}(\text{ScC}_6)_{14}$ と生成する異性体の金コア構造の類似性に起因すると考察した。

ポルフィリン保護金クラスターにおける光誘起電子移動方向の制御

配位子保護金クラスターを光触媒や太陽光電池などの光デバイスへ利用するには、配位子と金クラスター間の電子移動反応が鍵となる。効率的な電子移動反応が可能な配位子の設計において、優れた集光能力と比較的長い励起子寿命を有する有機色素の利用が考えられるが、現在までに有機色素と金クラスター間の電子移動に関する報告は限られている。本研究では、中心金属イオンにより酸化還元特性を調節可能なポルフィリンを配位子として利用することに着目し、光励起されたポルフィリン配位子と金クラスター間の電子移動方向がポルフィリンの中心金属によって制御できることを明らかにした。

効率的な電子移動を達成するため、金クラスターとポルフィリン環の間の距離を適切に保つことができるチオアセチルアセトアミド部位を有するフリーベースポルフィリン配位子 (H_2P) を合成した。また、これまでに、フリーベースポルフィリンは金クラスターに対し、電子供与体として機能することが知られているため、 H_2P よりも最高被占分子軌道 (HOMO) のエネルギー準位が低く、電子受容体として機能することが期待される H_2P の Au^{III} 錯体 (AuP^+) を設計・合成した。それぞれのポルフィリン配位子に保護された粒径 1.3 nm の金クラスター ($\text{H}_2\text{P-AuCs}$ および $\text{AuP}^+\text{-AuCs}$) を合成した。

X線光電子分光測定より、金クラスターの合成過程において、ポルフィリン骨格の維持と AuP^+ の Au^{III} 中心が変化しないことを確認し、 AuP^+ が金クラスター上で電子受容体として機能しうることを確認した。それぞれの金クラスターにおいて、ポルフィリン励起による緩和過程をフェムト秒過渡吸収測定により調べたところ、 $\text{H}_2\text{P-AuCs}$ においては H_2P が電子供与体として機能する一方、 $\text{AuP}^+\text{-AuCs}$ の AuP^+ は電子受容体として機能することがわかり、金属イオンをポルフィリン配位子に配位させることで、光誘起電子移動の方向を制御できることが明らかとなった。この劇的な変化は、 AuP^+ の電子受容性の高さによるものであり、保護配位子を精密に設計することで、金クラスターの光機能性材料としての広い展開が可能であることを示している。