

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	値賀 雄樹
論文題目	有機配位子による金クラスターの構造・光機能制御		
(論文内容の要旨)			
<p>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。金属原子が会合した粒径 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では、ナノ粒子と同様に保護配位子が単分子層を形成し、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、ナノ粒子と比べて、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与える影響は大きい。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を理解することが重要である。本論文では、配位子挿入反応により誘起される高収率・高選択的金クラスターの構造変換反応の開拓、ならびに、配位子の酸化還元特性 (フロンティア軌道のエネルギー準位) 変化による配位子-金クラスター間の光誘起電子移動方向の制御に関して検討した。</p> <p>第2章 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</p> <p>特定の構成原子数と幾何構造を有する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。しかし、従来の金クラスターにチオールを添加する構造変換手法では、生成する金クラスターの構造や組成は、用いる配位子の構造に大きく依存する。このため、配位子の種類に依らない金クラスターを選択的構造変換手法の開発が求められている。本章では、金クラスター表面のAu(I)チオラートオリゴマー (-Au(I)-SR-) 構造へ新たに添加したAu(I)チオラート錯体 (AuSR) が挿入される反応に着目し、導入するアルキル基 (R) 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の開拓について検討した。シクロヘキサントチオラート保護Au₁₈クラスター (Au₁₈(ScC₆)₁₄) と種々のアルキルチオール (RSH) およびAuSRをそれぞれ反応させたところ、ベンジルメルカプタン (BnSH) などのメルカプト基のα位が第1級炭素であるRSHおよびAuSRを用いた場合に、Au₁₈(ScC₆)₁₄がAu₂₄クラスターに変換されることを見出した。RSH添加時の反応混合物の紫外可視吸光度測定より、500 nmおよび765 nm付近にAu₂₄クラスターのJ異性体およびP異性体に由来する二つの吸収帯が観測され、いずれのRSHでもP異性体が生成していることが分かった。これに対し、AuSRを添加した場合、R基の種類に依存せずにJ異性体に由来する吸収ピークのみが観測された。このR基に依らないAuSRの挿</p>			

入反応を用いた高効率かつ異性体選択的な構造変換反応は、原料の $\text{Au}_{18}(\text{ScC}_6)_{14}$ と生成するJ異性体のコア構造の類似性に起因すると結論付けた。

第3章 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の光機能として、配位子-金クラスター間の光誘起電荷分離を利用した金クラスター表面での酸化還元反応が注目されているが、光機能性配位子である有機色素を修飾した金クラスターの光誘起電子移動反応に関する報告は限られている。本研究では、有機色素として、酸化還元特性（フロンティア軌道のエネルギー準位）を中心金属イオンにより調節可能なポルフィリンに着目し、光励起された配位子と金クラスター間の電子移動反応について検討した。中心金属イオンをもたないテトラフェニルポルフィリン（フリーベースポルフィリン： H_2P ）、または、中心金属として Au^{III} を配位した Au^{III} ポルフィリン（ AuP^+ ）が平面配位した粒径 1.3 nmの金クラスター（ $\text{H}_2\text{P-AuCs}$ 、 $\text{AuP}^+\text{-AuCs}$ ）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、ポルフィリン骨格が維持されており、 AuP^+ の Au^{III} 中心が変化していないことを確認した。 $\text{H}_2\text{P-AuCs}$ と $\text{AuP}^+\text{-AuCs}$ の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、 $\text{H}_2\text{P-AuCs}$ の AuCs は電子受容体、 $\text{AuP}^+\text{-AuCs}$ の AuCs は電子供与体として機能することがわかり、 Au^{III} 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^+ の電子受容能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。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

値賀雄樹氏は、比表面積の大きな金属クラスターでは配位子が金クラスターへ及ぼす影響を理解することが重要であると考え、配位子挿入反応により誘起される高収率・高選択的金クラスターの構造変換反応の開拓、ならびに、配位子の酸化還元特性（フロンティア軌道のエネルギー準位）変化による配位子-金クラスター間の光誘起電子移動方向の制御を行った。まず、高収率かつ高選択的構造変換反応の開拓のため、シクロヘキサチオラート保護 $\text{Au}_{18}(\text{ScC}_6)_{14}$ クラスターと種々のアルキルチオール (RSH) および Au(I) チオラート錯体 (AuSR) をそれぞれ反応させた。その結果、メルカプト基の α 位が第 1 級炭素である RSH および AuSR を用いた場合に、 $\text{Au}_{18}(\text{ScC}_6)_{14}$ が Au_{24} クラスターに変換されることを見出した。特に、 AuSR を R 基の種類に依存せずに J 異性体が高収率かつ高選択的に生成することを実証し、この異性体選択的構造変換が原料の $\text{Au}_{18}(\text{ScC}_6)_{14}$ と生成する J 異性体のコア構造の類似性に起因していることを明らかにした。

次に、値賀雄樹氏は、配位子の酸化還元特性変化による配位子-金クラスター間の光誘起電子移動方向の制御について検討した。酸化還元特性の大きく異なる二種類のポルフィリン誘導体を平面配位させた 1.3 nm 金クラスターを合成し、過渡吸収測定により光誘起電子移動反応を詳細に調べた結果、ポルフィリンの中心金属により金クラスターが電子受容体にも電子供与体にもなることを実証した。この結果は、保護配位子の精密設計により、金クラスターの光機能性材料への応用が可能であることを示している。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 5 年 1 1 月 8 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降