

## 特徴的な吸収バンドを有するサブナノ Au クラスタ一群の合成と 幾何・電子構造解析

(北大院地球環境) ○七分勇勝, 亀井優太郎, 小西克明

**【緒言】** サブナノサイズの有機分子配位 Au クラスタ (Au 原子数は 10 個前後) では、Au 核を構成する金属間の相互作用が弱く、 $Au_{13}$  核や  $Au_{11}$  核といった二十面体構造をベースとする球状型の Au 核が好まれることが知られている[1]。一方、こうした微細な Au クラスタは、Au 核の形状や核数のわずかな相違が物性に大きく影響を及ぼす可能性があるため、機能性ナノ材料の素材として近年関心を集めている。そこで我々は、二座配位子を用いることで柔らかな Au 核の異形化と安定化を行えるのではないかと考え、ジホスフィン配位子の dppe ( $Ph_2P-(CH_2)_2-PPh_2$ ) や dppp ( $Ph_2P-(CH_2)_3-PPh_2$ ) などを用いた Au クラスタの合成と機能創出について研究を進めてきた。例えば、ジホスフィン配位  $Au_n$  クラスタの混合物 ( $n=9 \sim 15$ ) に酸を加えることにより単一の核数 ( $n=13$ ) へと収斂することを見出し、二十面体構造の  $Au_{13}$  核を持ち化学的に高い安定性を示す  $Au_{13}$  クラスタの発光特性を明らかにした[2]。最近では、核数変化プロセス (Au 核の成長・エッチング) の制御を行うことで長楕円体型の  $Au_8$  クラスタを見出すことに成功しているが[3]、こうした研究展開から可視域でユニークな吸収バンドを持つジホスフィン配位  $Au_n$  クラスタ群 ( $n=6, 8, 11$ ) の存在が明らかとなった。さらに単結晶 X 線構造解析によって、これらの Au クラスタはいずれも非球状型の Au 核構造を持つことが分かった。本研究では、 $Au_n$  クラスタ群 ( $n=6, 8, 11$ ) の幾何構造と光化学特性 (吸収) の相関について、主に理論計算による電子構造解析を用いて検討を行った。

**【合成・評価法】** 3 種類の Au クラスタ群の合成は以下のように行った。 $Au_6$  クラスタ  $[Au_6(dppp)_4]^{2+}$  (1) は、文献に従い  $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$  のジクロロメタン溶液に dppp を加えることで合成した[4]。 $Au_8$  クラスタ  $[Au_8(dppp)_4Cl_2]^{2+}$  (2) は、 $Au_6$  クラスタ (1) のメタノール溶液に  $Au(PPh_3)Cl$  を加えることで合成した (図 1)。 $Au_6$  から  $Au_8$  への核数変化がほぼ定量的に進行し、青からピンクへの変化を伴いながら 2 つの AuCl ユニットが 1 に付加して 2 が生成する。この反応は、Au

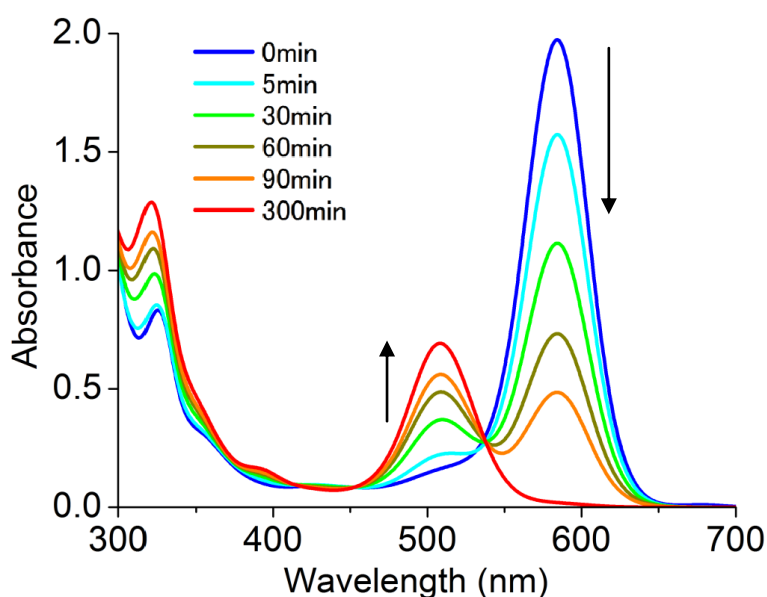


図 1. 核数変化プロセスを用いた  $Au_8$  クラスタの合成

核の逐次的な成長を示していることから興味深い。また、 $\text{Au}_{11}$  クラスタ  $[\text{Au}_{11}(\text{dppe})_6]^{3+}$  (3) は、エタノール中で  $\text{Au}_2(\text{dppe})\text{Cl}_2$  を  $\text{NaBH}_4$  により還元し、精製することにより得た。合成した Au クラスタ一群の組成と光化学特性 (吸収) の評価は、それぞれエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) と紫外・可視吸収分光を用いて行った。そして、Au クラスタ一群の幾何構造は単結晶 X 線構造解析により決定し、電子構造の解析には量子化学計算プログラム (TURBOMOLE) を用いた。

**【結果と考察】** Au クラスタ群 (1~3)

は、それぞれ青 (1)、ピンク (2)、緑 (3) の色を呈しており、紫外・可視吸収スペクトル測定ではいずれも可視域で特徴的な 1 本の吸収バンドが観測された (図 2)。このようなスペクトル形状は球状型の Au 核をもつ従来の Au クラスタのものとは

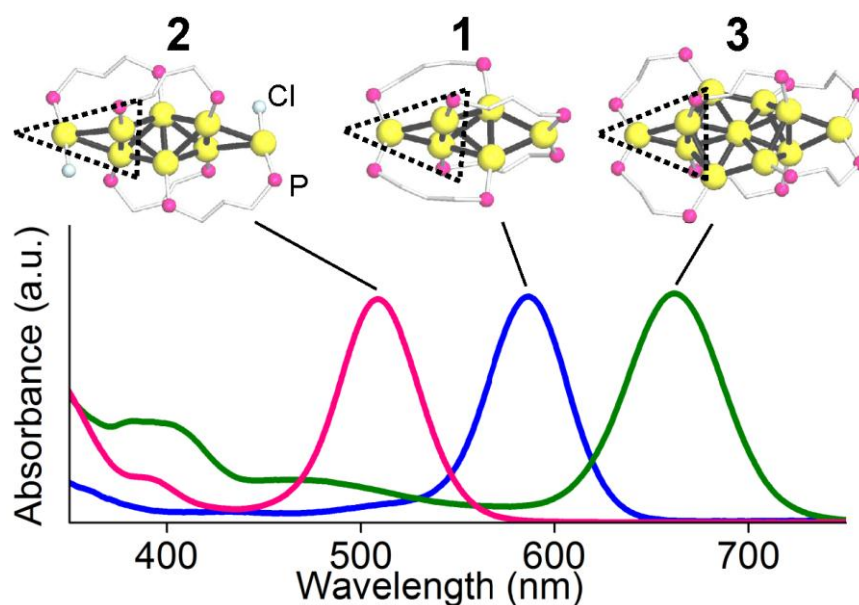


図 2. Au クラスタ群(1~3)の吸収スペクトルと骨格構造

は明らかに異なっており、Au 核の幾何構造に興味もたれる。そこで、X 線結晶解析により構造を同定したところ、いずれの Au 核の構造もジホスフィン配位子による構造の制約を受けて非球状型となっていることが分かった (図 2)。また、これら 3 種類の Au クラスタの両端には、共通する部分構造、すなわち、2 個の配位子と結合している先端の Au 原子を含む三角形の  $\text{Au}_3$  ユニット (図 2 の点線) が存在していた。そこで、Au クラスタ一群の持つユニークな吸収バンドと幾何構造の相関を詳細に調べるため、理論計算による電子構造解析を行った。その結果、3 種類の Au クラスタが

示す吸収バンドはいずれも HOMO-LUMO 遷移に帰属され、HOMO と LUMO は共に Au 核の両端に存在する  $\text{Au}_3$  ユニットからの寄与が支配的となっていることが分かった (図 3)。

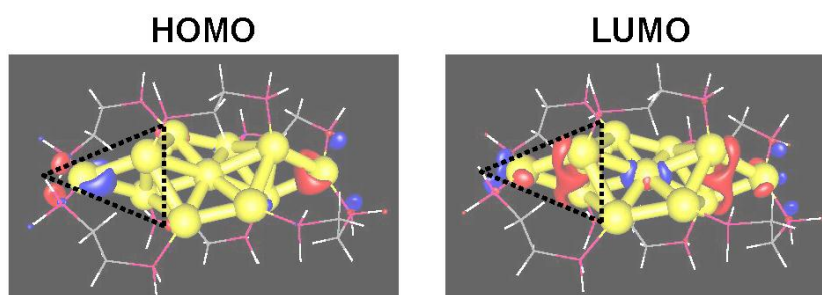


図 3.  $\text{Au}_{11}$  クラスタの分子軌道 (HOMO&LUMO)

[1] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 237. [2] Y. Shichibu, K. Konishi, *Small* **2010**, 6, 1216. [3] Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7442. [4] 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.