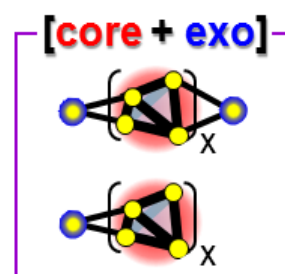


## コア形状制御された新奇金クラスター群の 幾何・電子構造における特異性と系統性

(北大院環境) ○七分勇勝, 張明哲, 小西克明

Geometric and Electronic Structures of Shape-Regulated Novel Gold Cluster Family  
(Hokkaido Univ.) ○Yukatsu Shichibu, Mingzhe Zhang, Katsuaki Konishi

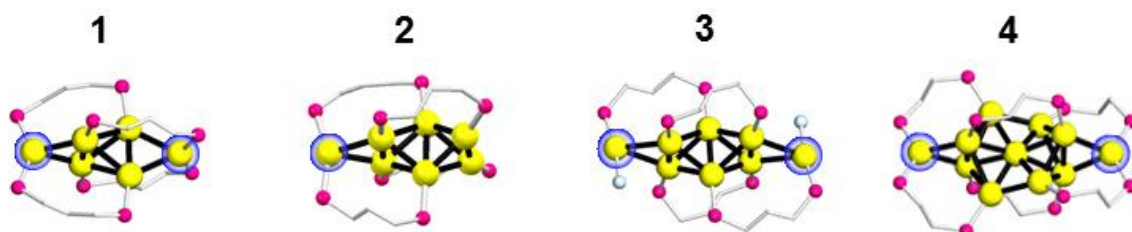
**【緒言】** サブナノサイズの有機配位  $Au_n$  クラスター ( $n = \sim 10$ ) は、コアの構造や核数などのわずかな違いが物性に大きな影響を与える可能性があり、錯体やナノ粒子とは異なる独自の機能発現が期待されている[1]。こうした超微細クラスターは主にモノホスフィンを用いることで得られるが、方向性に乏しい Au-Au 結合で凝縮した金コアは二十面体構造ベースの『球状』が一般的であり、金クラスターの電子構造は画一的となる傾向が強い (溶液は茶系色) [2]。一方で、コア構造を原子レベルで精密制御できれば、金クラスターの新機能創出への展開が期待できる。そこで我々は、金コアに対して二座配位が可能なジホスフィンに着目し、配位子の幾何的制約から柔らかな金コアの異形化や安定化が行えないかを検討してきた[3, 4]。そして最近、様々な鮮色を呈する [core+exo] 型 (Fig.1) の  $Au_n$  クラスター群 ( $n = 6, 7, 8, 11$ ; 1 - 4) を見出すことに成功し、幾何構造と光吸収特性の相関の樹立を行った[5-9]。さらにこうした一連の研究から、サブナノ金クラスターにおける特異性と系統性が見えてきた。



**Figure 1.** [core+exo] motif of gold clusters. Exo Au atoms are attached to tetrahedron-based cores.

**【実験】** [core+exo] 型クラスター 1 - 4 の合成は文献に従って行った[5, 8, 9, 10]。同定はエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、核磁気共鳴 (NMR) 分光、元素分析により行い、幾何構造決定には単結晶 X 線回折を用いた。吸収特性は紫外・可視吸収スペクトル測定から評価し、さらに密度汎関数理論 (DFT) に基づく電子状態計算からクラスターの光吸収と幾何構造との相関を調べた。

**【結果と考察】** Fig.2 に単結晶 X 線回折から得られた 4 種類の [core+exo] 型クラスター  $[Au_6(dppp)_4]^{2+}$  (1)、 $[Au_7(dppp)_4]^{3+}$  (2)、 $[Au_8(dppp)_4Cl_2]^{2+}$  (3)、 $[Au_{11}(dppe)_6]^{3+}$  (4) (dppp =  $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ , dppe =  $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ ) の骨格構造を示す。金コアに着目すると、最小核数の  $Au_6$  (1) が基軸となっており、2 と 3 は  $Au_6$  コア的一端から Au 原子を 1 個、2 個と逐次的に付加したもので、4 は 2 個の  $Au_6$  コアの exo Au 原子を共有させて融合したもののみなせる。次に、これらのクラスター溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示す (Fig.3)。一般的な『球状』の金クラスター



**Figure 2.** Skeletal structures of  $Au_n$  clusters ( $n = 6, 7, 8, 11$ ; 1 - 4). Exo Au atoms are marked by blue circles.

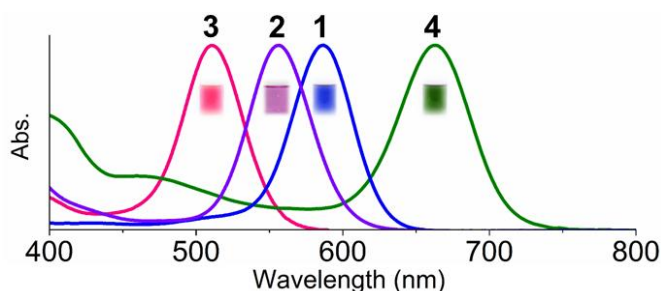


Figure 3. Absorption spectra and appearance of 1 - 4.

Cluster	Lowest-energy absorption band	
	Wavelength (nm)	Energy (eV)
1	587	2.11
2	556	2.23
3	508	2.44
4	663	1.87

Table 1. Absorption data of 1 - 4.

が短波長へ向かうにつれ吸光度が徐々に上昇するスペクトル形状を示すのに対し、1 - 4 ではいずれにおいても可視領域に孤立した最長波長吸収帯が観測された。

次に、実験から得た [core+exo] 型の金クラスター群が示すユニークな幾何構造と吸収特性の相関を詳細に調べるため、理論計算を用いて金クラスターの電子構造解析を行った。Fig.4 には  $Au_6$  クラスター (1 で Ph 基を H で置換) のエネルギー準位とフロンティア軌道 (HOMO と LUMO) を示す。フロンティア軌道は、エネルギー的に近接する他の軌道とは比較的離れており、主に金コアの exo Au 原子周辺で電子分布が確認された。こうした電子的特徴は [core+exo] 型に特有なものであり、1 - 4 で見られる吸収帯 (Fig.3) は金コア内の HOMO - LUMO 遷移 ( $6sp \rightarrow 6sp$ ) に帰属された。よって、[core+exo] 型クラスター群に特異的な光吸収特性は、四面体構造ベースの “core” に “exo Au 原子” が付加したことにより、金コアの幾何的な対称性の破れ

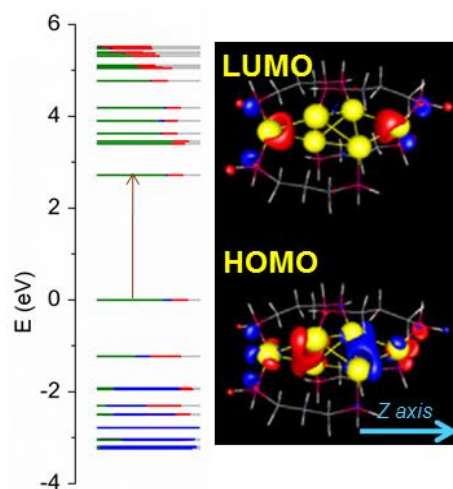


Figure 4. Kohn-Sham (KS) orbital energy level diagram, HOMO and LUMO of  $[Au_6(H_2P(CH_2)_3PH_2)_4]^{2+}$ . Each KS orbital energy is relative to the HOMO energy. The arrow in the diagram indicates the HOMO-LUMO transition.

(球的な 0 次元  $\rightarrow$  長球的な 1 次元) が電子構造に影響を与えた結果であると結論付けた。さらに、クラスターの HOMO - LUMO 遷移に対応する吸収帯には興味深い系統性が見い出せる。吸収帯ピークのエネルギー値は、最大核数の 4 が最低 (1.87 eV) であった一方、逐次的な核数変化をなす 1 - 3 では『量子サイズ効果』からの予想とは逆に核数増大に伴いエネルギーの増大が見られた (Table 1)。これには 1 - 3 が全て 4 電子系に属することが関係していると考えている。すなわち、1 - 3 では核数増大に伴い、正電荷ジェリウム中の正電荷が増大 (形式的価電子は全て 4e) するために価電子がより安定化され、結果、HOMO-LUMO 遷移に対応する吸収帯ピークのエネルギー値が増大すると解釈できる。

- [1] T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 151. [2] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 237. [3] Y. Shichibu, K. Konishi, *Small* **2010**, *6*, 1216. [4] Y. Shichibu, K. Suzuki, K. Konishi, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4125. [5] Y. Shichibu *et al.*, *submitted*. [6] Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570. [7] N. Kobayashi, Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078. [8] Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559. [9] Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442. [10] (ONLY X-ray Structure) 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.