

キラルホスフィン保護金クラスターの合成とその光学特性

(東大院理¹, 京大 ESICB²) ◦高野慎二郎,¹ 佃達哉^{1,2}Synthesis of chiral phosphine-protected gold clusters
and their optical properties(The Univ. of Tokyo,¹ ESICB, Kyoto Univ.²)◦Shinjiro Takano¹ and Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】直径が数 nm を超える金ナノ粒子に光を照射するとバンド間・バンド内遷移や表面局在プラズモン共鳴が誘起されるのに対して、2 nm 以下まで微細化された金クラスターは、離散化された電子準位間の光学吸収や発光を示すことが知られている。配位子保護金属クラスターのサイズ・幾何構造・組成・表面修飾などの構造因子と光学特性の相関を解明することは、その特異性を理解する上で重要な課題である[1, 2]。金クラスター表面をキラルな配位子で修飾することによってクラスター自身の吸収波長に旋光性が誘起されることが知られている[3, 4]。この現象の起源として金属コアがキラルな幾何構造をとることや、配位子がキラルに配列することなどが理論研究等によって提案されている[5-8]。しかし、キラル配位子で保護された金属クラスターの幾何構造が実験的に決定された例はこれまで報告がなく、その起源は依然として未解明のままである。そこで本研究では、二種類のキラルなジホスフィン、1,4-bis(diphenylphosphino)-2,3-*O*-isopropylidene-2,3-butanediol (DIOP) と 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) (図 1) によって保護された新規な Au₁₁ クラスターと Au₈ クラスターを合成し、その幾何構造を単結晶 X 線回折法により決定した上で、それらの旋光性を評価した。

【実験】 DIOP によって保護された Au₁₁ の合成は対応する錯体 (AuCl)₂{(+)- または (-)-DIOP} を NaBH₄ により還元することで合成した。最終的に結晶化により精製することでクラスター 1-(+) と 1-(-) を得た(図 2a)。

一方、BINAP によって保護された Au₈ の合成は Au(PPh₃)(NO₃) 錯体と (+) または (-)-BINAP の共存下 *tert*-butylamine borane 錯体による還元で行った。対アニオンを PF₆ に変換したのち、結晶化により精製し、クラスター 2-(+) と 2-(-) を得た(図 2b)。

得られたクラスターは、紫外可視(UV-vis)吸収スペクトル、円偏光二色性(CD)スペクトル、エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)、元素分析、単結晶 X 線回折により評価した。

【結果と考察】 単結晶 X 線構造解析、質量分析、元素分析により、1 の組成を [Au₁₁(DIOP)₄Cl₂]Cl·(solvent) と決定した。図 3 に 1-(+) の結晶構造図を示す。Au₁₁ コアの構造は、柔軟な骨格をもつアルキル鎖架橋ジホス

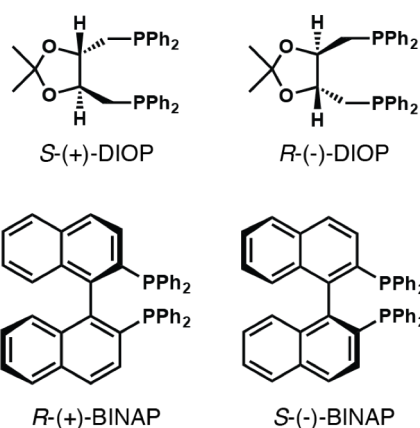


図 1. 使用したキラルジホスフィン. どちらもリン原子間は 4 炭素原子で架橋している。

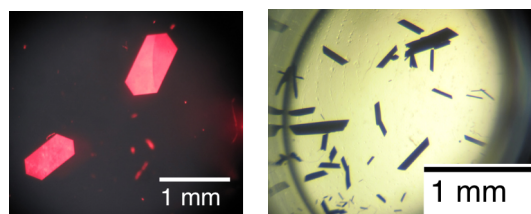


図 2. 得られた結晶の写真. (a) 1-(+), (b) 2-(+).

フィン保護の Au₁₁ クラスタ[1]の構造とほとんど同一であった。ただし厳密には Au₁₁ コアは配位により若干歪んでおり、クラスタ全体では1つの C₂軸による対称を持つのみであった。また、1-(-)の結晶構造と比較した結果、それらはクラスタ全体として対掌体の関係にあった。DIOP 配位子のアセタール部位にあるメチル基と、隣接する DIOP 配位子のフェニル基の立体反発によって、配位結合の方向が影響を受けたことが、対掌体構造の形成に寄与している可能性がある。

1と同様に単結晶X線構造解析、質量分析、元素分析により 2 の組成を [Au₈(BINAP)₃(PPh₃)₂](PF₆)₂·(solvent) と決定した。図 4 に 2-(+)の結晶構造図を示す。Au₈ コアは bi-capped chair 構造をもち、Au₈ コアの外縁部に 3 つの BINAP が配位し、頂点部分の 2 つの金原子にはそれぞれ 1 つの PPh₃ が配位している。bi-capped chair 構造の Au₈ コアは、既報の capped centered chair 構造[1]とは対照的である。この理由は、BINAP の配位により外縁部の金の平均結合距離が既報 (2.87 Å) から明らかに収縮 (2.72 Å) し、中心の金が追い出されたためであろう。また、2-(-)の構造と比較したところ、それらは 1 と同様にクラスタ全体として対掌体の関係にあった。

1 と 2 の対掌体の CD スペクトルはそれぞれ鏡像の関係にあったが、2 の可視域における旋光強度は 1 に比べて 5 倍以上大きかった。対掌体どうして金コアの幾何構造を比較したところ、1 のほうが対掌体間の平均位置からのずれが大きいことから、コアの幾何構造が二色性の発現する直接的な原因であるとは考え難い。むしろ 2 の BINAP 配位子が π 電子系をもつことが関与している可能性を示している。幾何構造の情報がないものの、[Au₁₁(BINAP)₄Cl₂]Cl [4]が 2 と同程度の大きな旋光強度を示すことは、この仮説を支持している。

【謝辞】円偏光二色性分光器を貸して頂いた同専攻の菅裕明教授に感謝いたします。

【参考文献】

- [1] Konishi, K. *Struct. Bonding (Berlin)* **2014**, 161, 49. [2] Tsukuda, T.; Häkkinen, H. *Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications*; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2015. [3] Schaaff, T. G.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2630. [4] Yanagimoto, Y.; Negishi, Y.; Fujihara, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11611. [5] Noguez, C.; Garzón, I. L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 757. [6] Provorse, M. R.; Aikens, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1302. [7] Sánchez-Cartillo, A.; Noguez, C.; Garzón, I. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1504. [8] Dolamic, I.; Knoppe, S.; Dass, A.; Bürgi, T. *Nat. Commun.* **2012**, 3, 798.

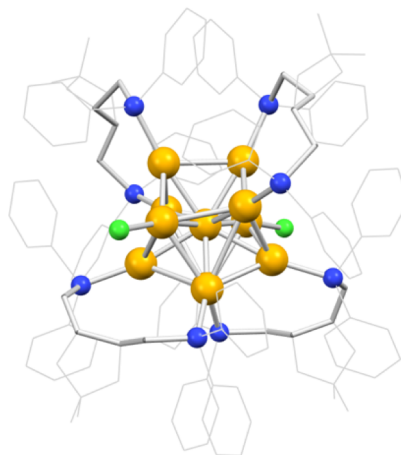


図 3. 1-(+)の X 線結晶構造図. 黄色, 青, 緑の球はそれぞれ金, リン, 塩素原子に対応している. 側鎖の架橋炭素部を灰色の棒, 残りの側鎖を灰色の線で表している. 水素原子は割愛した.

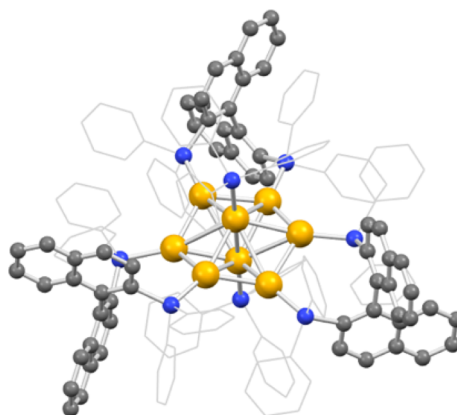


図 4. 2-(+)の結晶構造図. ビナフチル部位の炭素のみ灰色の球で表しており, 他は図 3 と同様. PF₆ と結晶溶媒は割愛した.