

分子集合を駆動力としたAu₈クラスターの発光波長スイッチング

北大院環境

○杉内瑞穂, 七分勇勝, 小西克明

Emission Switching of Octanuclear Gold clusters with Aggregation

○Mizuho Sugiuchi, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi

Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Ligand-protected metal-containing clusters in the sub-nanometer regime have attracted considerable interest because of distinct molecular-like behaviors due to their discrete electronic structures. Recently, we have found an example of unusual optical properties of core+exo type Au₈ clusters in solution. In this present work, we investigated electronic coupling behaviors of Au₈ clusters in aggregation state. As a result, we found that emission species of Au₈ clusters were change from fluorescence to phosphorescence.

【緒言】 10 個程度の金原子から構成されるサブナノサイズの金クラスターは、局在プラズモン共鳴を示すいわゆるナノ粒子とは異なり離散的な電子準位を有す。これまで当研究室では、一連の新奇サブナノサイズ金クラスターの合成と構造決定に成功し、それらの金クラスターが多様な構造を取り得る柔軟性を示すとともに、構成核数・幾何構造に依存した特異な電子構造や光学的挙動を示すことを明らかとしてきた¹⁻²。中でも「core+exo」型の非球状骨格構造をとる[Au₈(dppp)₄R₂]²⁺ (dppp = Ph₂P(CH₂)₃PPh₂) は、可視部に特徴的な吸収・発光を示すだけでなく、ハロゲン、アセチリドなどの外部配位子 (R) を位置選択的に導入できることから興味が持たれる³。

そこで本研究では、これら Au₈ クラスター分子に着目し、分子同士の集合に伴う光機能特性を評価した。その結果、クラスター分子が凝集することで発光増大が観察されたとともに、分散状態と固体状態の違いによって蛍光からリン光へと発光成分が変化することが明らかとなった。さらに、溶液中でクラスター凝集体をつくることで蛍光とリン光の両成分が混在した二成分系の発光も観察された。

【実験・結果】 Fig. 1 に示すように[Au₈(dppp)₄R₂]²⁺は辺共有双四面体 Au₆ ユニットの両端に Au 原子が結合した非球状型構造を有し、トランス配座の R 部位にアニオン性配位子の導入が可能である。そこで、まず初めに R 部位に Cl を導入した[Au₈(dppp)₄Cl₂]²⁺ (1) を合成した。1 は CH₂Cl₂ 溶液中で可視域 510 nm に特徴的な吸収帯を示し 600 nm 付近に発光を示す (Fig. 2a)。これらの発光成分の発光寿命を測定した結果、50 ps と比較的短い寿命を示したことから蛍光成分であることが予想される。次に 1 を溶解性の乏しい CH₃OH 溶液中に分散させたところ、吸収スペクトル形状に顕著な変化はなかったものの長波長側の吸光度が増加し、チンダル現象がみられた。さらに発光スペクトルを測定したところ 600 nm 付近の発光帯に加えて吸収帯の他に新たに 700 nm 付近に発光帯が観測された (Fig. 2b)。長波長側の発光成分に関して発光寿命を測定したところ 3 μs

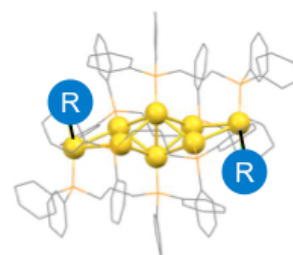


Fig. 1 Crystal structure of [Au₈(dppp)₄R₂]²⁺

と短波長側の蛍光成分とは異なる長寿命成分がみられた。また、約 200 nm と大きなストークスシフトも観察されたことから新たに出現した発光成分はリン光由来であることが示唆された。さらに動的な光散乱法により粒径を調べたところ 100 nm 程度の凝集体が存在していることが明らかとなった。このことから Au8 クラスタ一間での凝集体形成が蛍光からリン光成分への交換項差を誘発している可能性が示唆された。そこで、クラスタ一間での相互作用を明らかにするために固体状態での光機能を調べた。その結果、固体状態では、溶液中でみられた 600 nm 付近の発光スペクトルが消失し、700 nm 付近の発光スペクトルが主成分であることが明らかとなった (Fig. 2c)。したがって、溶液から固体へとクラスタ一分子間での相互作用の違いによって明確な蛍光からリン光成分の変化を発光スペクトル (Fig. 2) および発光寿命測定 (Fig. 3) より明らかにした。さらに溶液と固体での量子収率を比較した結果、0.1% から 9% と大幅な発光増大もみられた。これらの結果は、一般的に観察される凝集型誘起発光 (AIEE) であると考えられる。また、**1** 以外の $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]^{2+}$ (**2**) と $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4(\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2]^{2+}$ (**3**) についても合成し、溶液中と固体中での光機能をしらべた。その結果、**2** と **3** いずれも **1** と同様に蛍光成分からリン光成分へと発光スペクトルが変化することがわかり、量子収率についても増大が観測された。したがって、Au8 クラスタ一は導入する配位子の影響に関わらず AIEE や交換項差を生じることが明らかとなった。AIEE に関しては一般的な有機分子や錯体などにみられる分子の振動抑制による発光増大や蛍光→蛍光、もしくはリン光→リン光への現象はよく知られている。しかしながら、本系のようにクラスタ一分子の集合に伴い蛍光→リン光へと発光成分が変化する例は非常に興味深い結果であるといえる。

References

- [1] M. Sugiuchi *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13519.
- [2] Y. Shichibu *et al.*, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6570.
- [3] N. Kobayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16078.

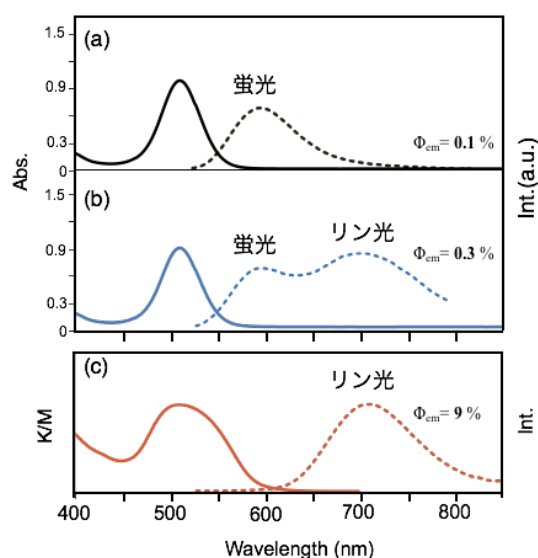


Fig. 2 Visible absorption and diffuse reflectance spectra (solid lines) and photoluminescence spectra (dotted lines) of **1**•(PF₆)₂ in (a) CH₂Cl₂, (b) CH₃OH and (c) solid state.

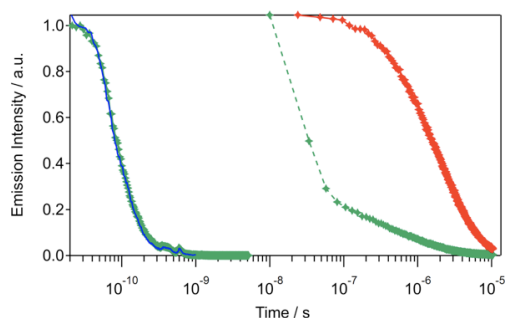


Fig. 3 (a) Luminescence decay observed for **1** in CH₂Cl₂ (blue line) and CH₃OH (green solid line) at 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 501 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$). The fluorescence lifetime obtained by single exponential fitting were observed for CH₂Cl₂ and CH₃OH solution (b) Luminescence decay observed for **1** in CH₃OH (green dashed line) and solid state (red line) at 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 560 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 708 \text{ nm}$). The phosphorescence lifetime obtained by double exponential fitting were observed for CH₃OH solution and solid state.