

ジホスフィン配位金クラスターの配位子環境と光学特性

¹北大地球環境, ²北大院環境○七分勇勝^{1,2}, 小川悠里², 杉内瑞穂², 小西克明^{1,2}

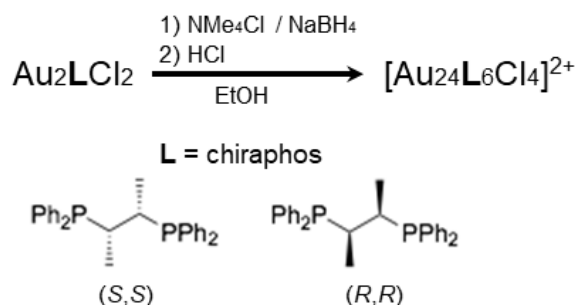
Ligand environments and optical properties of diphosphine-ligated gold clusters

○Yukatsu Shichibu^{1,2}, Yuri Ogawa², Mizuho Sugiuchi², Katsuaki Konishi^{1,2}¹ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Ultrasmall gold clusters with nuclearity of ~10 (diameter < 1 nm) have recently attracted much interest, due not only to fundamental aspects of their unique nuclearity- and structure-dependent optical properties, but also to their potential in the development of novel nanomaterials and catalysts. We had previously found that a series of gold clusters bearing achiral diphosphines exhibit unique geometric and optical properties. In this work, we synthesized novel Au₂₄ clusters using chiral diphosphines, and evaluated their geometric and optical activities.

【序】 サイズ 1 nm 程度の金コアを持つ有機配位金クラスターでは、金コア内部における金属間結合の方向性が乏しいことから、金コアの周りを取り囲む配位子環境の設計を通して核数や形状の制御が行える可能性がある。さらに、こうした超微細クラスターのコア構造を原子レベルで精密に制御することができれば、金クラスターによる新機能創出が期待できる。そこで我々は、金コアに対してキレート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を活かして柔らかな金コアの核数・形状制御が行えないかを検討してきた。これまでに、二十面体構造を持つ Au₁₃ コアの高安定化や誘導化を実現した^[1,2]。また、様々な鮮色を呈する非球状の Au_n クラスター群 ($n = 6, 7, 8, 11$) を見出し、それらが持つ特異な幾何構造と光吸収特性の間の相関の樹立を行った^[3-6]。本研究では、新たにキラルなジホスフィン (*S,S*)-および (*R,R*)-2,2-bis(diphenylphosphino)butane (chiraphos) を用いてクラスター合成を試みたところ、固有キラリティーを有する Au₂₄ クラスターを得ることができた^[7]。そして、それらが示すユニークな金コア構造と光学特性の評価を行った。

【実験】 Au₂₄ クラスターの合成は、金(I)-ジホスフィン錯体の還元と HCl 処理^[1]により行った (Scheme 1)。合成物の同定はエレクトロスプレーイオン化質量分析、核磁気共鳴分光、元素分析により行い、幾何構造の決定には単結晶 X 線回折を用いた。光吸収特性は紫外・可視・近赤外吸収スペクトル測定から評価し、光学活性の評価は円二色性 (CD) スペクトル測定を用いて行った。

Scheme 1. Synthesis of [Au₂₄L₆Cl₄]²⁺.

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析より $[\text{Au}_{24}\text{L}_6\text{Cl}_4]^{2+}$ ($\text{L} = (S,S)\text{-chiraphos}$) の Au_{24} コアは、単座ホスフィン配位の場合で報告例が多い球状であった。しかし、骨格構造を詳細に調べると、中心に金原子が存在しない反四角柱形 Au_8 ユニットの周囲に Au_2L が 4 つ配置され、それが 2 つの Au_4LCl_2 によってサンドイッチされているという、特徴的な構造をなしていることが分かった。さらに、 Au_{24} コア構造について鏡像異性体同士の構造比較を行うと、 $(R,R)\text{-chiraphos}$ 配位と $(S,S)\text{-chiraphos}$ 配位の場合において、それぞれ 2 組の Au_6 鎖が二重らせんのように (P) および (M) のヘリシティーをなしていることが分かった (Fig. 1)。このことから、 chiraphos 配位 Au_{24} クラスタは金コア構造に固有キラリティーを持つユニークな構造であるといえる。 chiraphos と類似した骨格構造をもつ 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) を用いた場合には同様の合成法から Au_{13} クラスタが生成することが分かっており^[1]、今回 chiraphos を用いて特徴的な Au_{24} 構造が得られた要因には個々の配位子内の立体障害の影響があると考えられる。次に、 Au_{24} クラスタ溶液の吸収スペクトル測定を行ったところ、可視・近赤外域に複数の吸収帯が確認された (Fig. 2a)。さらに円二色性スペクトル測定では、各エナンチオマーにおいてコットン効果が観測された (Fig. 2b)。しかし、CD ピークが吸収スペクトルにおける吸収帯に一致するものとしめないものがあることから、円二色性スペクトルではキララル配位子に加えて金コア構造に基づく光学活性が観測されていると解釈される。

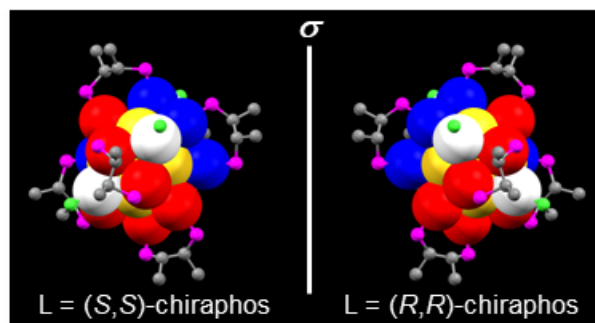


Figure 1. Mirror image isomers of $[\text{Au}_{24}\text{L}_6\text{Cl}_4]^{2+}$.

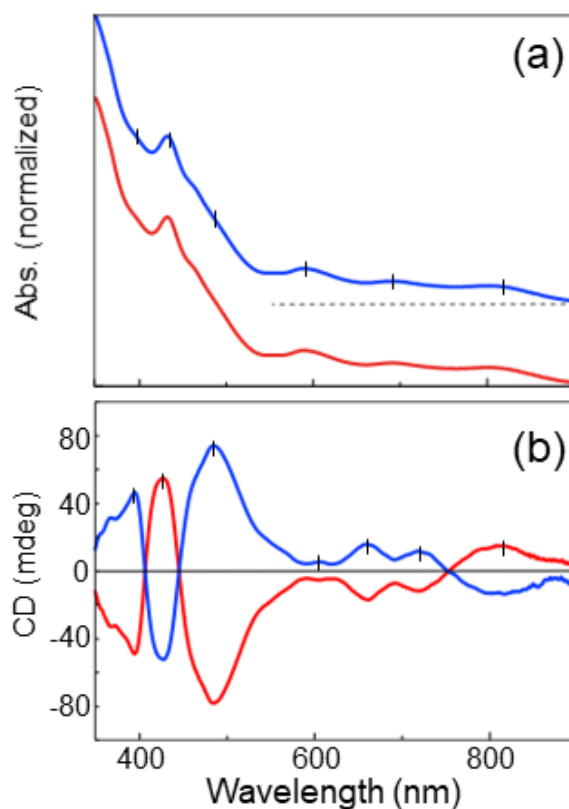


Figure 2. (a) Absorption and (b) CD spectra of $[\text{Au}_{24}\text{L}_6\text{Cl}_4]^{2+}$. $\text{L} = (R,R)\text{-chiraphos}$ (blue) and $\text{L} = (S,S)\text{-chiraphos}$ (red).

【参考文献】

- [1] Y. Shichibu, K. Konishi, *Small* **2010**, *6*, 1216. [2] M. Sugiuchi, Y. Shichibu, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13519. [3] Y. Kamei, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7442. [4] Y. Shichibu, Y. Kamei, K. Konishi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559. [5] Y. Shichibu, K. Konishi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6570. [6] Y. Shichibu, M. Zhang, Y. Kamei, K. Konishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12892. [7] M. Sugiuchi, Y. Shichibu, K. Konishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7855.