

Au₁₃クラスターへのキラル導入と光学特性評価

北大院環境

○小川悠里, 杉内瑞穂, 七分勇勝, 小西克明

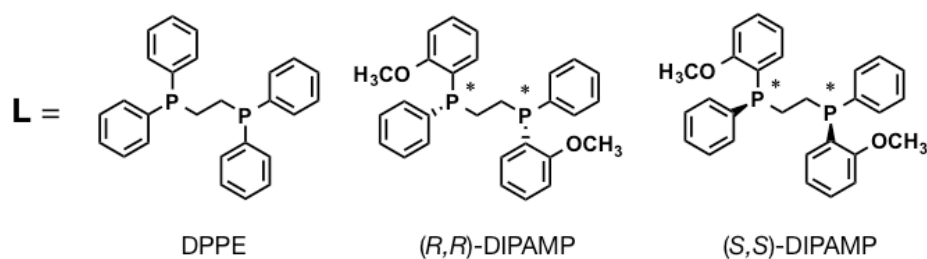
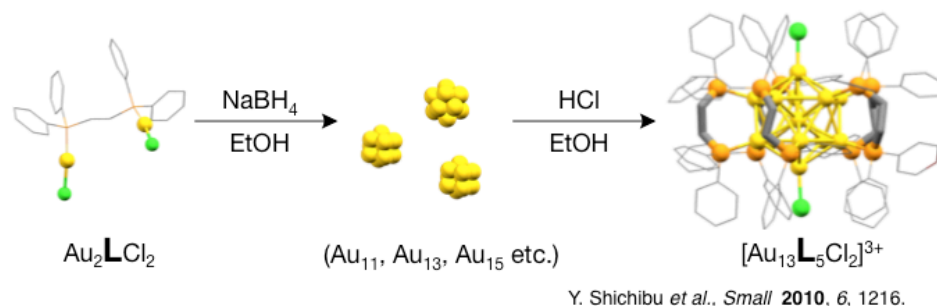
Synthesis and characterization of chiral Au₁₃ clusters

○Yuri Ogawa, Mizuho Sugiuchi, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi
Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Gold clusters have received wide research interests due to their various physicochemical properties arising from gold geometries and/or nuclearities. By using various diphosphine ligands, we have succeeded in syntheses of non-spherical gold clusters with intense absorption bands.^[1] In addition, we found that chelating DPPE can highly stabilize a spherical Au₁₃ core and the cluster exhibits unique absorption and photoluminescence properties.^[1,2] We also reported a regioselective introduction of two alkynyl units on the “magic-numbered” Au₁₃ core.^[3] In this work, we succeeded in syntheses of chiral diphosphine-protected Au₁₃ clusters, and evaluated their optical activities. The effect of a cluster- π electronic interaction on chiroptical properties was also examined.

【序】

サブナノサイズの金コア（構成核数10個程度）を持つ有機配位サブナノ金クラスターは、コアの核数・形状などの僅かな違いが物性に大きな影響を及ぼすことが報告されている^[1]。中でも、幾何的・電子的な閉殻構造（20面体・8電子系）を満たす魔法数 Au₁₃核は、高い安定性を示すことが予見されており、1 nm程度の金属コア全般のモデル構造として頻繁に用いられている。しかし、古くから知られてきた単座ホスフィン配位のAu₁₃クラスターは、化学的な安定性に乏しく取り扱いが困難であることから、



Scheme 1. Synthesis of [Au₁₃L₅Cl₂]²⁺ and their ligands

以後の展開が皆無であった。当研究室ではこれまでに、二座ホスフィン（DPPE）を用いた金クラスター合成法の探索から、高い安定性を示すAu₁₃クラスターの合成に成功した^[2]。また、コアに対して*trans*位にある2つのClサイトを末端アルキンで置換できることがわかった^[3]。本研究では、DPPE骨格に類似したキラルな二座ホスフィン(*R,R*)-、および、(*S,S*)-DIPAMPを配位子とするAu₁₃クラスターの合成を行い（Scheme 1）、得られたクラスターの光学活性を評価した。

【実験】 既報^[2]に従い、(*R,R*)-、(*S,S*)-DIPAMPのそれぞれを用いて金クラスターの合成を行った。エレクトロスプレーイオン化質量分析から、得られたクラスターは(*R,R*)-、(*S,S*)-DIPAMPを配位子とするAu₁₃クラスターであると帰属された。³¹P NMR スペクトルから、今回合成されたクラスターは溶液中でも対称性の高い構造をとっていることが示唆された。単結晶X線構造解析からは、これらのクラスターが二十面体構造のAu₁₃コアを持つ一方、それぞれの配位環境がヘリシティー(*P*・*M*体)を持つことがわかった。

【結果・考察】 吸収スペクトル測定を行ったところ、既報のDPPE配位Au₁₃クラスターと類似した形状が観測された（Figure 1）。一方、CDスペクトルでは、既報のAu₁₃クラスターではラセミ化し確認されなかったコットン効果が見られた。また、Au₁₃クラスターの金コア由来の吸収帯に分裂コットンに類似したものが観測され、正のコットン効果を示すものが(*R,R*)-DIPAMP配位のAu₁₃、負のコットン効果を示すものが(*S,S*)-DIPAMP配位のAu₁₃クラスターとなった。異方性因子 g_{abs} は最大で 1.0×10^{-3} (587 nm)と他のキラル金クラスターと同程度の値を示した。さらに、今回合成したAu₁₃クラスターのPL測定を行なったところ、発光増大が確認された。さらに、CPL測定ではCDスペクトルと同様に光学活性が確認された。

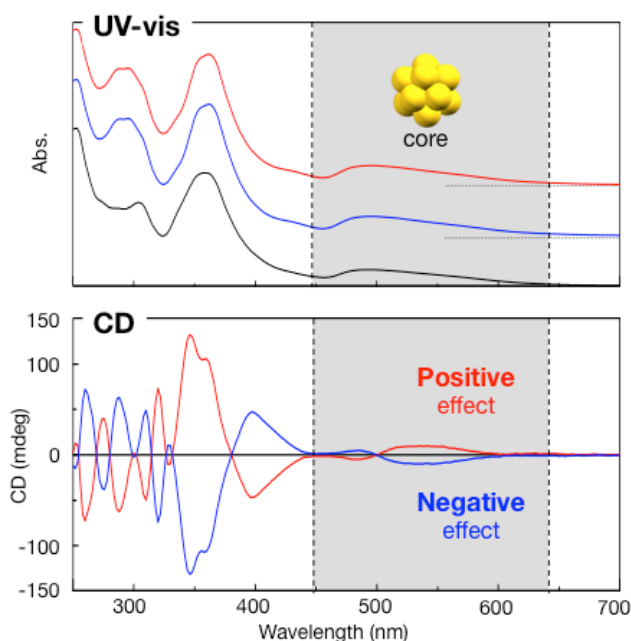


Figure 1. UV-vis and CD spectra of Au₁₃:DPPE(brack), Au₁₃:(*S,S*)-DIPAMP(blue), Au₁₃:(*R,R*)-DIPAMP(red)

【参考文献】

- [1] K. Konishi, *Struct. Bonding*, **2014**, 161, 49-86. [2] Y. Shichibu *et al.*, *Small* **2010**, 6, 1216.
[3] M. Sugiuchi *et al.*, *Chem Commun* **2015**, 51, 13519.