

BINAP 配位子により誘起された金 11 量体の光学活性

(分子研¹, 近畿大², CREST³) ○柳本 泰¹, 根岸 雄一¹, 藤原 尚², 佃 達哉^{1,3}

【序】有機配位子による金属クラスターの表面修飾は、クラスターの安定性、化学的性質、電子状態を制御する上で極めて重要なプロセスである。近年、キラルな有機配位子(*L*-グルタチオン^[1]、*D/L*-ペニシラミン^[2]、*R/S*-BINAP^[3])によって保護された金クラスターが、表面配位子のキラリティーを反映した光学活性を示すことが相次いで報告されている。特にチオール保護金クラスターの光学活性の起源については、チオールが配位することによるコアの幾何構造の歪み^[1,4]やコアの電子密度の歪み^[2,5]などが指摘されているが、いまだに明確な結論が得られていない。その解明を妨げている最大の理由は、クラスターの幾何構造に関する情報が乏しいことにある。これに対して、ホスフィン保護金 11 量体は、単結晶 X 線回折実験を通して幾何構造に関する情報が最も豊富な金属クラスター化合物であり、光学活性の起源を調べる上で理想的な系であるといえる。典型的には Chart 1 に示す通り、1 つの金原子を中心にその周囲を 10 個の金原子が取り囲んだ構造を取ることが知られている。また、表面を構成する原子の割合が極めて高いことから、表面修飾によって顕著な光学活性が誘起されると期待される。そこで本研究では、代表的な軸不斉配位子である BINAP によって保護された金 11 量体の合成法を開発し、その光学活性について調べたので報告する^[6]。

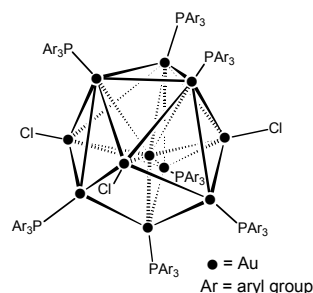


Chart 1. Structure of undeca-gold cluster.

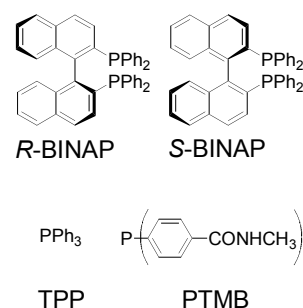
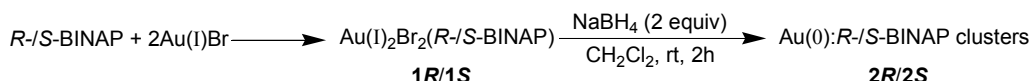
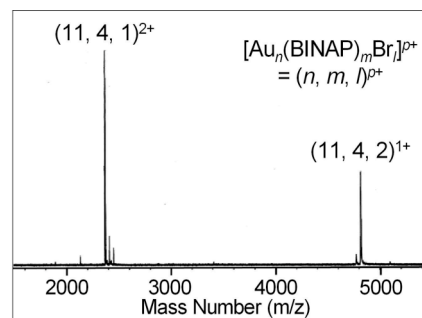


Chart 2. Phosphine ligands employed in the present study.

【合成】まず、KAuBr₄と2,2'-チオジエタノールの反応により *in situ* で調製した金(I)イオンと BINAP (Chart 2)とを錯形成させ、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製を行い、金(I)錯体 BINAP-Au₂Br₂の R 体(**1R**)と S 体(**1S**)をそれぞれ合成、単離した。次に錯体 **1R/1S**を前駆体として、それぞれのジクロロメタン溶液にNaBH₄を加え、化学的還元によってクラスターの調製を行った。生成したクラスターは水とヘキサンで数回洗浄処理を行い、BINAP 保護金クラスター**2R, 2S**を得た。



【評価と考察】まず **2R, 2S**の化学組成を調べるため、エレクトロスプレーイオン化法による質量分析を行なったところ、Figure 1 に示すように、質量スペクトルには二本のピークが観測された。それぞれのピークは [Au₁₁(BINAP)₄Br₂]⁺, [Au₁₁(BINAP)₄Br]²⁺と帰属され、同位体パターンもシミュレーションと良い一致を見た。低質量側のピークはイオン化の過程で Br が脱離したことに由来すると考えられるので、今回行った合成法においては [Au₁₁(BINAP)₄Br]⁺の組成の金 11 量体が高い選択性で得られていることが明らかとなった。さらに透過型電子顕微鏡観察においても平均サイズ 0.9 ± 0.2 nm の単分散クラスターが観測され (Figure 2)、またそれらの紫外可視吸収スペクトルは既知の金 11 量体 [Au₁₁(TPP)₈Cl₂]⁺ (**3**)^[7], Au₁₁(PTMB)₇X₃ (**4**, Nanoprobe 社製)と酷似しており (Figure 3)、この質量分析の帰属を支持する結果となった。

Figure 1. Electrospray ionization mass spectrum of **2R**.

次に、これら得られたBINAP 保護金 11 量体の光学活性について調べるために、円二色性(CD)スペクトルの測定を行った。**2R**, **2S** からは吸収スペクトルに対応して 250 – 500 nm の領域でそれぞれ顕著な正負対称のコットン効果が観測された(Figure 4 (b))。この CD スペクトルを基に異方性因子を示す g 値($\Delta\epsilon/\epsilon$)を算出すると(Figure 4 (c))、これまでに報告されている同程度のコアサイズの

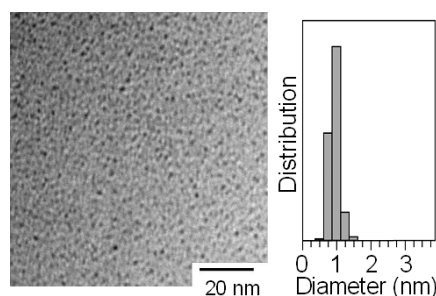


Figure 2. TEM image and core size distribution of **2R**.

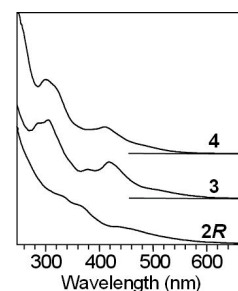


Figure 3. Optical absorption spectra of **2R**, **3**, and **4**.

チオレート保護(*L*-グルタチオン^[1]、*D/L*-ペニシリン^[2])金クラスターの値と比較して数倍程度大きいことがわかった。また金原子間に結合を持たない前駆体 **1** は 350 – 500nm の波長領域で電子遷移を示さず(Figure 4 (a))、さらに **1** の 250–350 nm における g 値は **2** の値と比較すると数百分の一のオーダーであった。したがって、この金 11 量体に観測された光学活性は、配位子と金コアの間の電荷移動遷移や配位子内の電子遷移による寄与は小さく、金 11 量体コア内部に局在化した電子遷移に誘起されたものであることが分かる。一方、これに対してアキラルな配位子で保護された金 11 量体 **3** と **4** からはコットン効果は観測されなかった。

金 11 量体は配位子間の立体反発によってコアの幾何構造が変形することが知られており^[8]、金 11 量体コアの構造が比較的柔軟であることが予想される。本実験で用いた BINAP 配位子は二組のトリアリルホスフィンをビナフチル骨格で固定した分子であり、またその二面角は立体的に制限されている。従って、通常のトリアリルホスフィンで保護された金 11 量体の幾何構造に基づいて考えると、BINAP 分子がクラスター表面に配位した場合、その BINAP 配位子には強いひずみが生じていることが予想される。実際、前駆体の金原子間距離 (~6.0 Å) は一般的な金 11 量体の金原子間距離 (2.8-3.3 Å) と比較すると長くなっている。こうした配位子のひずみは柔軟な金 11 量体コアに伝播しキララルな幾何構造へと変形を引き起こしている可能性がある。その結果として、金 11 量体コアからの光学活性が発現したものと考えられる。

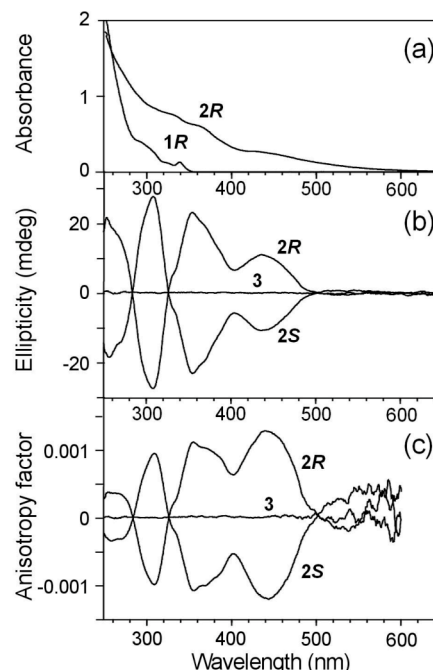


Figure 4. (a) Optical absorption spectra of **1R**, **2R**, and (b) ellipticity and (c) anisotropy factor (g -value) of **2**, **3**.

References

- [1] T. G. Schaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2630.
- [2] H. Yao, K. Miki, N. Nishida, A. Sasaki, K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15536.
- [3] M. Tamura, H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15742.
- [4] C. E. Román-Velázquez, C. Noguez, I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 12035.
- [5] M.-R. Goldsmith, C. B. George, G. Zuber, R. Naaman, D. H. Waldeck, P. Wipf, D. N. Beratan et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 63.
- [6] Y. Yangimoto, Y. Negishi, H. Fujihara, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 11611.
- [7] G. H. Woehrle, M. G. Warner, J. E. Hutchison, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 9979.
- [8] K. Nunokawa, S. Onaka, T. Yamaguchi, T. Ito, S. Watase, M. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 1601.