

論文審査の結果の要旨

氏名 高野 慎二郎

本論文は、金超原子構造体の合成と評価に関する研究成果をまとめたものであり、全5章から構成されている。第1章では研究の背景と目的、第2章では開殻電子構造をもつ金超原子の合成と評価、第3章では超原子を構成単位とする集積体の構築にむけた新規金超原子の合成と集積化、第4章では金超原子が1次元的に連結した異方性構造体の合成と構造評価、第5章では総括と展望について述べている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本論文の背景と研究動機が述べられている。金属クラスターが構成原子数に応じてバルク金属では見られない特異な物性を示すことが、これまでの基礎研究によって明らかにされてきた。特に、アルミニウムや貨幣金属などのクラスターの電子構造や魔法数は、これらを超原子とみなすことで説明されている。一方最近の合成技術の発展に伴って有機配位子で保護された金クラスターが数多く報告されているが、これらは保護金超原子とみなすことができる。これらの保護金超原子は機能性材料の構成単位として有望であるが、閉殻電子構造をもつもののみがこれまで報告されている。さらに金超原子が部分的に融合した金超原子分子も報告されているが、その種類は限られており、合成は偶然に頼っているのが現状である。これらの状況を踏まえ、本研究では、金超原子を構成要素とする物質開発に向けて、超原子および超原子分子のライブラリーの多様化と偶然に頼らない合成法の確立を目指している。

第2章では、開殻電子構造をもつ金超原子の合成法として、ハロゲンなどの対イオンが共存しない条件下での金イオンの還元を提案し、実際の合成結果について述べられている。具体的には、トリフェニルホスフィン(TPP)と4-メルカプト安息香酸(MBA)が配位した金(I)錯体を前駆体とすることで、新規金クラスター $\text{Au}_{13}(\text{TPP})_8(\text{MBA})_3$ を得た。 $\text{Au}_{13}(\text{TPP})_8(\text{MBA})_3$ が、 Au_{11} コアに対して7個のTPPと $\text{Au}_2(\text{MBA})_3(\text{TPP})_1$ ユニットが配位した構造をもつことを単結晶X線構造解析法によって明らかにした。また、その電子構造を理論計算及び吸収分光法を用いて調べ、 Au_{11} コアに10個の価電子が収容された開殻の3重項電子構造をもつことを示した。

第3章では、金超原子が規則的に配列した集積体の構築法として、配位子間の架橋に基づく自己組織化プロセスを提案している。具体的には、架橋部位としてピリジン基に着目し、4-ピリジンエタンチオール(4-PyET)で保護された新規金クラスター

$\text{Au}_{25}(\text{4-PyET})_{18}$ を合成した。この Au_{25} クラスターが、ニッケルや亜鉛イオンとの錯形成によって、構造を保ったまま不定形な集積体を形成することを紫外可視吸収分光法及び X 線吸収分光法によって明らかにした。より規則的な集積体の構築を目指して、連結部位が対称的に表面に導入された金超原子の合成に取り組んだ。実際に、ジフェニルホスフィノエタン(dppe)と 4-メルカプトピリジン(SPy)によって保護された $\text{Au}_{13}(\text{dppe})_4(\text{SPy})_4$ を合成し、ピリジン基が面内 4 回対称に配置された構造をもつことを単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。

第 4 章では、金超原子分子として金超原子が 1 次元に連結したオリゴマー構造に着目し、金(I)-チオラート高分子錯体をテンプレートとした合成法を提案し、その結果をまとめている。具体的には、4-メルカプトエチル安息香酸(4-MEBA)の金(I)錯体を緩やかに還元することで、新規金クラスター $\text{Au}_{76}(\text{4-MEBA})_{44}$ を合成した。この $\text{Au}_{76}(\text{4-MEBA})_{44}$ が、5 つの立方 8 面体 Au_{13} クラスターが(100)面を共有して 1 次元的に連結した Au_{49} クラスターをコアとしてもつことを、粉末 X 線回折及び高エネルギー X 線回折法によって明らかにした。また Au_{76} クラスターが近赤外領域に強い吸収帯(モル吸光係数 $\sim 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)をもつことを見出した。さらにこの光吸収が Au_{13} 超原子 5 量体の離散化した電子準位間の遷移によることを、スペクトル形状の温度依存性と箱型ポテンシャルを用いた計算に基づいて結論した。

第 5 章では第 2、3、4 章の総括と、これらの結果に基づいた金超原子及び金超原子分子の研究の展望が述べられている。

以上のように、本論文では新規金超原子構造体の合成法を開発するとともに、得られた超原子構造体の幾何構造及び構造特異的な電子構造を明らかにするなど、顕著な学術的成果が得られている。これらの成果は、金超原子を構成要素とする新しいナノ物質の構造と機能の相関に関する理解を深化させるだけでなく、合理的な開発への指針を示すものと期待される。なお、本論文は佃達哉、小安喜一郎、並びに山添誠司との共同研究であるが、本論文提出者が主体となって実験、解析および理論的考察を行っており、その寄与は十分であると判断される。また 4 章の内容については、本論文提出者を筆頭著者として *J. Am. Chem. Soc.* 誌に公表済みである。

以上により、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。