

論文審査の結果の要旨

氏名 重田 翼

本論文は全 5 章からなる。まず第 1 章では、配位子保護金クラスターの構造と物性に関する研究の背景と目的を述べている。第 2-4 章ではそれぞれ、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ (PGSH = *N*-2-(メルカプトプロピオニル)グリシン)の電子構造、 $[\text{Au}_{25}(\text{ScHex})_{18}]^0$ (cHexSH = シクロヘキサチオール)の還元挙動、 $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18-x}(\text{DenSH})_x]^-$ や $[\text{Au}_{23}(\text{ScHex})_{16-x}(\text{DenSH})_x]^-$ (PhEtSH = 2-フェニルエタニチオール; DenSH = デンドリティックチオール)の発光効率を構造既知の $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18}]^-$ や $[\text{Au}_{23}(\text{ScHex})_{16}]^-$ と比較することで、配位子の構造が諸物性に及ぼす効果を明らかにしている。第 5 章では総括と展望を述べている。

第 1 章ではまず、本研究の対象である金クラスターが、バルク状態ではみられないサイズ特異的な構造や物性を示すことから新しい機能性物質の構成単位として注目されていることを記している。金クラスターは、原子に類似した離散的な電子構造をもち、その構造や物性が電子構造と密接に関係していることから、「金超原子」としての拡充と体系化が進められている。金超原子は表面を配位子で保護することで安定化合物として取り扱うことができるが、配位子は単なる保護剤ではなく金超原子の構造・物性に直接的な影響を及ぼすことが明らかにされつつある。本研究では、適切にデザインされた配位子を利用することで金超原子に対して新しい物性を付与し制御するための処方箋を構築することを目的とした。これを達成するために、新規の金超原子を合成し、電子的に閉殻で幾何構造が既知の $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18}]^-$ や $[\text{Au}_{23}(\text{ScHex})_{16}]^-$ を参照物質としてその物性を比較することで、配位子がその構造や物性に及ぼす効果を調べた。

第 2 章では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ の合成と評価を行った。光吸収分光法および広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS)解析によって、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ が非正二十面体 Au_{13} コアを持ち、最高占有軌道と最低非占有軌道のエネルギー差が参照物質 $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18}]^-$ よりも増大することを見出した。密度汎関数理論 (DFT)計算によって、 $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18}]^-$ の電子配置が $(1\text{S})^2(1\text{P})^6$ であるのに対して、 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ はコアの異方的変形による軌道の再編成の結果 $(1\text{S})^2(1\text{P})^4(1\text{D})^2$ の電子配置を取ることが示された。 $[\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}]^-$ における異方的なコアの形成には、PGS 配位子

間の水素結合や立体反発が寄与していることを示唆している。

第 3 章では、 $[\text{Au}_{25}(\text{ScHex})_{18}]^0$ の合成と評価を行った。 $[\text{Au}_{25}(\text{ScHex})_{18}]^0$ は $(1\text{S})^2(1\text{P})^5$ の開殻構造を取り、 $(1\text{S})^2(1\text{P})^6$ の閉殻構造を取る $[\text{Au}_{25}(\text{ScHex})_{18}]^-$ へと還元されにくいことを見出した。一般的な $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18}]^0$ が $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18}]^-$ へと還元される際、Jahn-Teller 効果によってひずんだ Au_{13} コアが等方的な構造へと緩和される。 $[\text{Au}_{25}(\text{ScHex})_{18}]^0$ では嵩高い cHexS 配位子間の立体反発がコアの構造緩和を抑制したため、還元が進行しなかったと結論した。

第 4 章では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SEtPh})_{18}]^-$ と $[\text{Au}_{23}(\text{ScHex})_{16}]^-$ に対して、デンドロン骨格をもつチオール (DenSH) を配位子交換により導入した。両者とも、配位子交換により発光強度が増強されることを見出した。特に、 $[\text{Au}_{23}(\text{ScHex})_{16}]^-$ に対して第二世代の DenSH を導入した場合、約 15 倍の発光増強が見られた。この現象は、DenS 配位子間の $\text{CH}-\pi$ 、 $\pi-\pi$ 相互作用によりコアが剛直化し、無輻射緩和が抑制されたためだと考えられる。

第 5 章では、第 2-4 章の総括と、配位子間の相互作用、および配位子のデザインによる金超原子の機能制御に関する展望が述べられている。

以上のように、本論文では配位子の側鎖間の水素結合、立体反発、 $\text{CH}-\pi$ 、 $\pi-\pi$ 相互作用により金超原子の光学特性、酸化還元挙動が変調を受けることを見出した。以上の成果は、構造設計された配位子を用いることで金超原子の物性制御の可能性を提示しており、新規超原子の合理的な開発に寄与するものである。なお、第 2 章は佃達哉博士、根岸雄一博士、小安喜一郎博士、山添誠司博士、高野慎二郎博士、第 3、4 章は佃達哉博士、高野慎二郎博士との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって進めた研究であり、その寄与は十分であると判断される。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できるものと認める。