

有機ドナー・アクセプター系を精密配置した金属ナノクラスター材料の開発

群馬大学 大学院理工学府物質・環境部門

堂本 悠也

1. はじめに

金属ナノクラスター (NC) は、数個から数十個程度の金属原子が集合した原子精密なナノ物質であり、バルク金属や一般的な金属ナノ粒子とは異なる離散的な電子状態を示す。そのため、発光材料、センシング、電子材料、触媒などへの応用が期待され、近年急速に研究が進展している。特に金、銀、銅の貨幣金属からなるナノクラスターは、構成金属数、幾何構造、配位環境のわずかな違いに応じて光吸収・発光特性などが大きく変化することから、分子レベルで精密に設計可能な光機能性ナノ材料として注目されている。一方で、これまでの研究の多くは、単一クラスターの合成制御や保護配位子による物性改変に主眼が置かれており、複数のクラスターを有限個かつ特定の三次元配置で組織化する方法論は十分に確立されていない¹⁾。

有機ドナー・アクセプター (D-A) 分子系は、分子内電荷移動に基づく発光・電子機能を示し、有機 EL 材料、光応答・センシング材料などの分野で広く研究されている。したがって、金属クラスター由来の電子状態と、有機 D-A 分子系の電荷移動特性を適切に融合できれば、単独成分では実現困難な新しい光学・電子機能の発現が期待される。しかし、クラスター近傍に有機 π 電子系を精密に配置し、その数や距離、配向、および分子トポロジーまで制御した複合材料の構築例は従来限られている。単なる配位子修飾や共有結合的な連結のみならず、金属ナノクラスターと有機 D-A 分子系を空間的に制御し、組織化する新たな分子構築法が求められている。

研究代表者はこれまで、単独では弱いアセチレン-金属間配位が他の配位結合と協働することで、複雑な三次元自己集合体や特異な分子トポロジーを生み出す「アセチレン協働配位」を独自に開拓してきた^{2),3)}。その後、本研究の構想に先立ち、協働的配位自己集合を貨幣金属ナノクラスターへ展開することで、発光性銀クラスターの 3 次元無限ネットワーク化を実現、報告している⁴⁾。本研究では、これらの要素技術を組み合わせ、協働的配位を可能とする新規保護配位子群を開発し、有機 D-A 分子系をクラスター近傍に 3 次元的に集積化することを課題として提案した。

具体的には、特定の 3 次元構造に規定された D-A-NC 複合構造体を構築し、それらの構造を放射光 X 線構造解析や各種分光・顕微観察によって明らかにするとともに、溶液および固体状態における光吸収・発光特性等を評価することを目指した。さらに、量子化学計算も交えて電子状態や電荷移動特性を解析し、クラスターの集積数、連結様式、有機 D-A 分子系の配置、および 3 次元構造が光機能に与える影響を明らかにすることで、分子トポロジー駆動型の金属ナノクラスター材料創出に向けた設計指針の獲得を目指した。

2. ドナー・アクセプター系に基づく配位子設計と協働的配位自己集合の探索

はじめに、ドナー・アクセプター構造を内包した有機配位子を設計、合成した。最近の検討から、協働的配位の一翼を担うピリジル配位部位(Py)が、弱いアクセプターとしての性質も示し得ることがわかってきたこと。よって、最もシンプルな分子設計として図1に例示する配位子構造に着目した。ここで配位子構造のベースは優れた有機 π 電子ドナーであり、かつ結晶性と溶解性のバランスがとりやすい 3,6-ジ-*tert*-ブチルカルバゾール⁵⁾を採用した。本配位子に対してトルエン中、銀(I)イミドを作用させることで錯形成を行った。

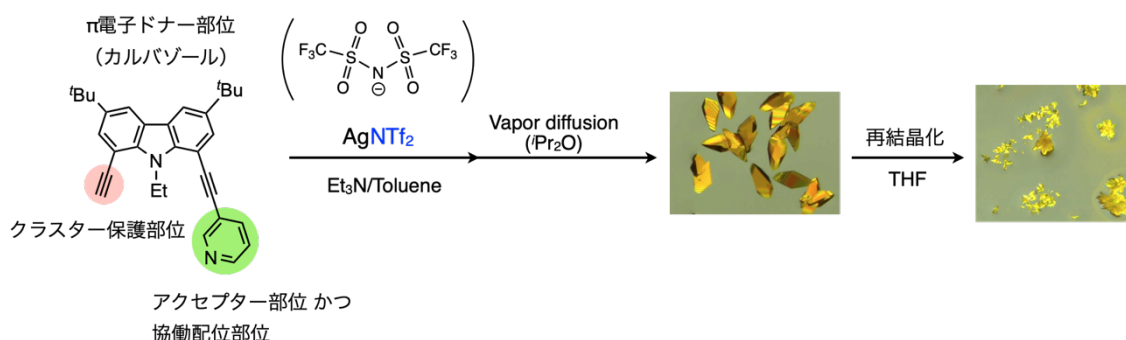


図 1. 協働的配位に基づくナノクラスター集積錯体の自己集合

次いで、トルエン溶液に対して適当な貧溶媒の上記を徐々に拡散する方法により、橙色のブロック結晶を得た。当初得られた結晶は比較的良好な質のものであったが、SPring-8 BL26B1 および KEK BL-17A における放射光 X 線回折測定の結果、構造は確認できるものの解析の完結には及ばなかった。そこで再検討ののち、さらにテトラヒドロフラン (THF) から再結晶を行うことで回折データに改善がみられ、図 2a に示す構造を決定することができた⁶⁾。本錯体は、16 個の有機配位子、すなわちドナー・アクセプター部位が集積した 3.1×2.6 nm 径の空間内に 2 個の Ag₁₀ クラスターが内包された自己集合構造を有していることがわかった。金属数が 10 前後以上の貨幣金属クラスターをダイマー化する試みについては、質量分析⁷⁾や電子顕微鏡⁸⁾等による解析例が報告されているが、結晶構造解析により精密構造を確認した例は我々の知る限り、ほぼ知られていない。このような構造が安定に結晶化した要因のひとつとして、錯体の上下において AgPy₄ 型の銀イオンによる配位が末端を封止しており（以下、キャッピングと呼ぶ）、（ポリメリックではない）ディスクリット構造が形成可能となったことが考えられる。なお、本構造の溶液を雲母表面にキャストして実施した原子間力顕微鏡 (AFM) による測定においても、よく分散した状態で観察されている（図 2a 右）。

また一方で、錯形成に用いる銀塩を Ag(I)OTf (OTf: トリフルオロメタンスルホン酸) に変更した場合、銀クラスターのモノマーである Ag₈L₈ 型錯体が得られた（図 2b）。本錯体の Ag₈ コアはやはり配位子のアルキン部位に保護されているが、先の Ag₁₀ コアの両端から銀原子が 1 個ずつ取り除かれた構造に相当する。また、先のダイマーとの相違点として、ピリジル部位はいずれも銀原子に配位しておらず、結晶中においてフリーの状態にあった。なお、図 2c に一連の自

己集合における逆合成解析を示すように、闇雲に多様な構造が得られているわけではなく、一定の構造共通性が認められることがわかった。実際、補足実験において、 Ag_8 錯体から Ag_{10} ダイマー錯体への構造変換や、 Ag_8 錯体への AgPy_2 キャッピング付与による部分的な構造変換についても X 線観察できている（論文投稿中）。

現在、アクセプター性をさらに増したもの、および連結様式を改変したモチーフに置換した配位子群についても設計、合成を行い、本手法に基づく自己集合挙動の拡張を進めているところである。

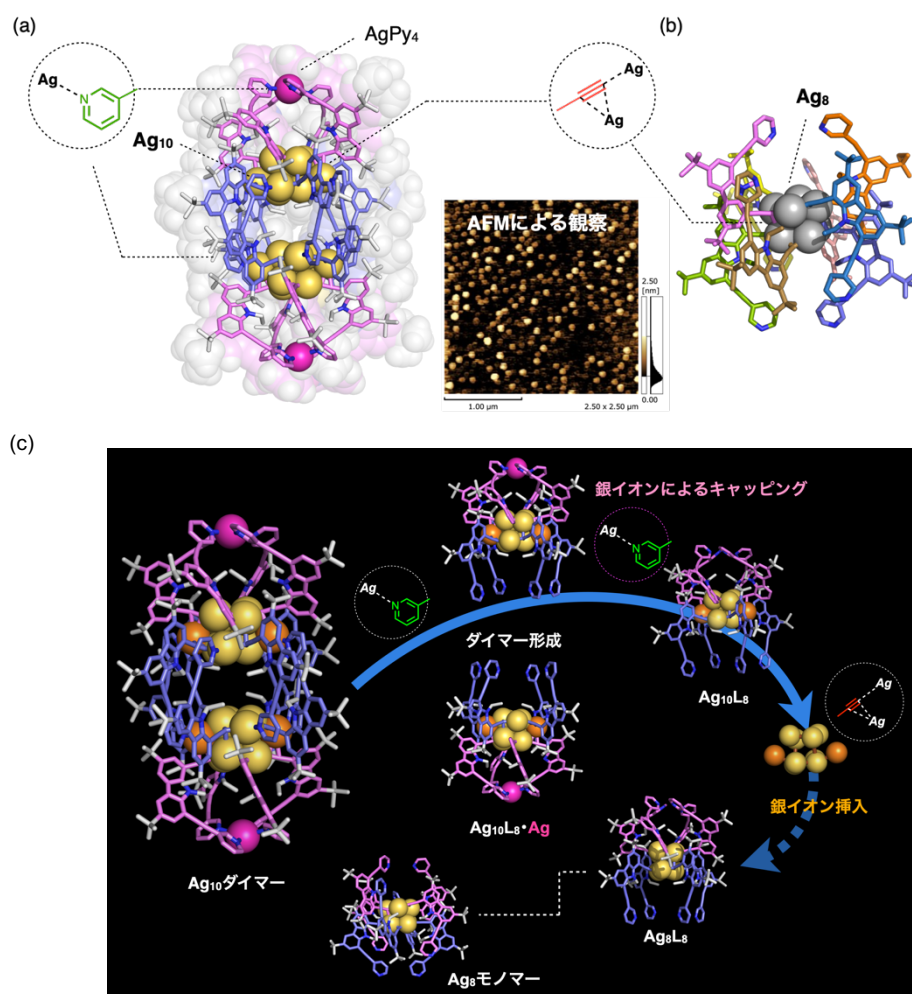


図 2. ドナー・アクセプター系を配置した銀クラスター錯体の X 線構造。(a) Ag_{10} クラスターのダイマー錯体、(b) Ag_8 クラスターのモノマー錯体、(c) 一連の自己集合における逆合成解析。実際の自己集合経路をあらわすものではないことに留意。

3. クラスター集積型構造体の光物性評価

2.において種々の D-A-NC 型集積構造体を構築できたことから、これらの構造に固有の分光特性について検証を行った。まず、 Ag_{10} ダイマー錯体について 360 nm の励起波長にて室温下、発

光スペクトルを測定したところ、700 nm 付近に極大を示す発光帯が観測された（図 3a 左）。次いで、クライオスタットを用いて-80 °Cまで冷却したところ、発光強度の顕著な増大がみられた。このような挙動は銀クラスターに固有な性質であり、ダイマー集積構造においても銀クラスターとしての光学特性が維持されていることが明らかとなった。なお、ジクロロメタン溶液中における発光量子収率は室温で 4%ほどであったが、固体発光状態では 10%と比較的高い結果となった。なお、固体状態での発光寿命は-80 °Cにおいて 1.5 μ s と、比較的長寿命であった。一方で図 3a 右に示すように、Ag₈ モノマー錯体も 650 nm 付近の発光帯について同様の温度依存性を示したものの、420 nm 付近のカルバゾール配位子由来と思われる発光も付随して変化する様子がみられた。またジクロロメタン中における発光量子収率は2%、固体中でも 1%前後に留まった。ダイマーとモノマーで発光挙動に差異がみられる要因については、今後さらなる解析が必要であるが、ひとつには、ダイマー集積化によりクラスターの分子としての剛直性が高まることで、無放射失活が比較的抑えられることも影響していると予想される。

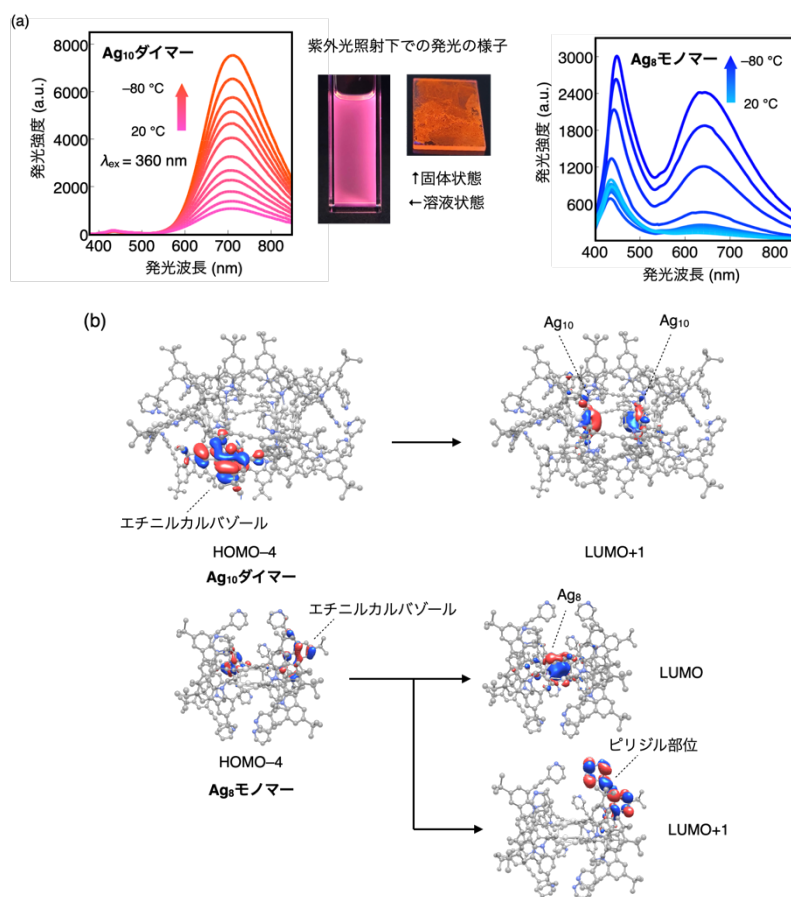


図 3. (a) クラスター集積錯体の発光特性, (b) TD-DFT 計算（分子科学研究所・計算科学研究センターを利用して実施）における典型的な遷移の例

ここで、ダイマー錯体における発光挙動と構造の関連を理解するため、TD-DFT（時間依存密度汎関数法）計算を実施した。ここで錯体の分子量は 9 千を超えており、構造最適化については計算資源の問題から困難であったため、先に示した単結晶構造を初期構造として用いた。な

お、X線光電子分光法(XPS)による解析から、Ag₁₀およびAg₈のいずれも、銀原子の価数は1価であると推定されている。結果として図3b上に示すような、配位子カルバゾール部位に局在した軌道からAg₁₀クラスターへのLMCT(配位子-金属間の電荷移動)的な遷移が多数みられた。なお、モノマー錯体についても同様の計算を行うと、ダイマー錯体と比べてAg₈コアへのLMCTを示唆する遷移は一部にしかみられなかった一方で、カルバゾールに局在する軌道からピリジル部位に広がる軌道への遷移が多くみられた(図3b下)。これは、先に示したように、Ag₈モノマーにおいて配位子由来の発光帯がクラスター由来発光と拮抗していたことと整合している。

9. まとめ

本研究では、有機ドナー・アクセプター系を組み込んだ協働的配位子を設計し、銀ナノクラスターとの自己集合により、有限個のクラスターを精密に集積した新しい複合構造体を構築できることを示した。得られた構造体では、クラスター集積状態に由来する発光特性や、有機 π 電子系との相互作用を示唆する結果が得られ、協働的配位自己集合が金属ナノクラスター材料の構造・機能制御に有効であることが明らかとなった。今後は、他のドナー・アクセプター系を設計に取り入れた検討をさらに進めることで、配位子構造や金属組成、集積トポロジーを拡張する。発光効率や特異な環境応答性の発現、電荷移動特性の制御を進めることで、分子トポロジー駆動型の光機能性ナノ材料開発へと展開したい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり多大なご助成を頂きました、公益財団法人天野工業技術研究所に深謝いたします。また本研究における各種測定の実行にあたって技術的なご支援を賜りました、群馬大学コアファシリティ総合センター、高輝度光科学研究センター(SPring-8)、および高エネルギー加速器研究機構(KEK)のスタッフの方々には厚く御礼申し上げます。また本研究の一部は、NIMS連携拠点推進制度を利用して実施いたしました。

参考文献

- 1) E. Banach, T. Bürgi, “Metal Nanoclusters as Versatile Building Blocks for Hierarchical Structures”, *Helv. Chim. Acta*, **2022**, 105, e202100186.
- 2) Y. Domoto, M. Fujita, “Self-assembly of nanostructures with high complexity based on metal...unsaturated-bond coordination”, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 466, 214605.
- 3) Y. Domoto, “Topological architectures enriched by cooperative acetylene coordination”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2025**, 105, 377–398.
- 4) T. Tsurumi, T. Nakagawa, T. Kikuchi, K. Adachi, H. Hayashi, A. Takai, T. Kaneko, T. Uruga, D. Hashizume, Y. Nakamura, M. Fujita, Y. Domoto, “Self-Assembly of Silver Nanoclusters by Cooperative Acetylene Bonding with Mutual Pyridyl Coordination”, *ChemistryEurope* **2025**, 3, e202500069.

- 5) S.-i. Kato, H. Noguchi, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, "Bicarbazoles: Systematic Structure–Property Investigations on a Series of Conjugated Carbazole Dimers", *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9120–9133.
- 6) T. Tsurumi, C. Takahashi, Y. Kasai, H. Hayashi, A. Takai, Y. Oda, M. Hada, M. S. Asano, Y. Nakamura, Y. Domoto, *manuscript submitted*.
- 7) T. Kosaka, Y. Niihori, T. Kawasaki, Y. Negishi, *Nanoscale* **2025**, *17*, 12695-12703.
- 8) Y. Fukumoto, S. Takano, Y. Asami, H. Hirai, K. Harano, T. Tsukuda, *Nano Lett.* **2025**, *25*, 12248-12254.