

ジホスフィン配位合金型 Au クラスターの合成と特性

(北大院環境¹・北大地球環境²) ○山田 和輝¹・板倉 寛¹・岩崎 光紘¹・七分 勇勝^{1,2}・小西 克明^{1,2}

Synthesis and Properties of Diphosphine-Ligated Alloy-type Gold Clusters (¹*Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University*, ²*Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University*) ○Kazuki Yamada¹, Hiroshi Itakura¹, Mitsuhiro Iwasaki¹, Yukatsu Shichibu^{1,2}, Katsuaki Konishi^{1,2}

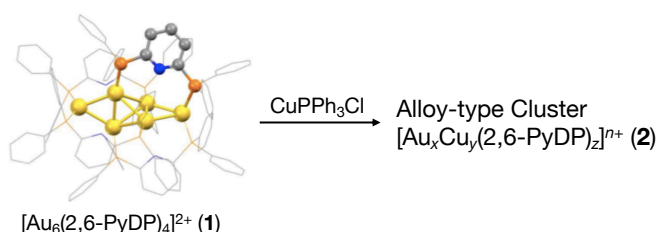
Diphosphine-ligated Au clusters with non-spherical gold units exhibit unique nuclearity- and structure-dependent optical properties¹⁾. We previously synthesized a Au₆ cluster ([Au₆(2,6-PyDP)₄]²⁺; **1**) ligated with 2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine (2,6-PyDP) and found that **1** undergoes spontaneous cluster growth under light irradiation, resulting in the transformation into a Au₇ cluster. In this study, we synthesized a new alloy-type cluster ([Au_xCu_y(2,6-PyDP)_z]ⁿ⁺; **2**) from the reaction of **1** with CuPPh₃Cl. Significant enhancement of photoluminescence intensity was observed in **2**.

Keywords: Diphosphine; Gold Cluster; Alloy-type Cluster; Photoluminescence

従来とは異なる非球状コアを持つジホスフィン配位 Au クラスターは、核数や構造に依存した特異な光学特性を示す¹⁾。当研究室では 2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine (2,6-PyDP)が配位した Au₆ クラ

スター([Au₆(2,6-PyDP)₄]²⁺; **1**)が光照射下で自発的な核成長を起こし、Au₇ クラスターへと変化することを見い出している。核成長の際に異種の金属を共存させることで、Au コア部分が合金化された新規クラスターを合成

できる可能性がある。そこで本研究では、**1** に異種金属として CuPPh₃Cl を添加したところ、新たに合金型クラスター([Au_xCu_y(2,6-PyDP)_z]ⁿ⁺; **2**)が得られることが質量分析からわかった(**Scheme 1**)。紫外可視吸収スペクトル測定では、**2** には **1** にない吸収帯が確認できた。さらに **2** の発光スペクトルでは、**1** と比べて近赤外領域に著しい発光強度の増大が見られた(**Figure 1**)。



Scheme 1. Synthesis of Alloy-type Cluster.

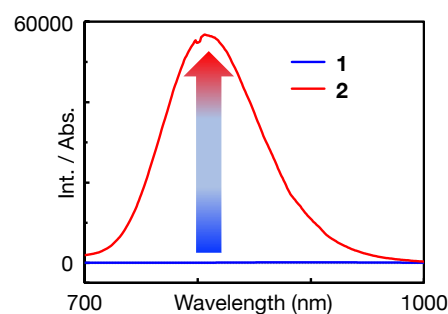


Figure 1. Photoluminescence of **1** and **2**.

1) K. Konishi, M. Iwasaki, Y. Shichibu, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3125-3133.