

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能  
2022 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

塩谷 光彦

東京大学 大学院理学系研究科  
教授

多元素金属イオンクラスターの精密設計と自在配列が拓く新物質科学

主たる共同研究者:

江原 正博 (自然科学研究機構 計算科学研究センター 教授)

小澤 岳昌 (東京大学 大学院理学系研究科 教授)

## 研究成果の概要

本研究は、金属イオンとコア・シェル配位子から成る多元素金属イオンクラスター、および単位クラスターの自己融合による多次元配列体の設計概念と原子・分子配列法を確立し、配列構造に特異な新機能とそれらを記述する結合・物性・反応論を開拓することを目的としている。2022年度は、(1)金属イオンクラスターの合成、構造・物性解析、反応性評価、および(2)生体分子可視化プローブおよびトランススケールイメージング法の開発を進め、それぞれ下記の成果を得た。

(1)シェル配位子の設計に基づき、 $\text{CAu}_6$  クラスターを表面金属化した  $\text{CAu}_6\text{Ag}_n$  ( $n = 2-4$ ) クラスターを合成し、単結晶 X 線構造および発光特性の比較研究により、構造-光物性の相関を明らかにした。DFT 計算で得られた局所安定構造は、実験の構造と良く一致した。また、TDDFT 法による光物性の解析により、発光エネルギーの差異を再現し、リン光発光の電荷移動遷移を明らかにした。また、固体状態でバイポルミノクロミズムとメカノミノクロミズムの両方を示す  $\text{CAu}_6$  クラスターを合成した。単結晶 X 線構造から、可逆な刺激応答性を可能にする構造要因を解明した。さらに、エッチング法で得られた  $\text{CAu}_5$  クラスターの光物性の構造特異性を解明した。

(2)金属イオンクラスターを用いる生体分子可視化プローブの開発において、組織レベルのイメージングを実施するためには組織の透明化が必須であり、標準的な組織透明化試薬中でリン光を保持している必要がある。2022年度は、金属イオンクラスターが組織透明化法で発光モジュールとして使用可能かどうかを検証した。また、溶液中の分散性について、共焦点蛍光顕微鏡を用いて評価した。金属イオンクラスターは、透明化組織でのラベリングおよびトランススケールイメージング法での可視化など、発光モジュールとしての使用可能性が示された。さらに、トランススケールイメージング法の開発に向けて、リン光性クラスターからの発光を選択的に検出し、背景光となる蛍光を除去して観察できる顕微鏡光学系の設計を行った。