

カルベンを配位子とする安定金ナノクラスターの創製と 光触媒機能の開拓

Synthesis of Stable Gold Nanoclusters Stabilized by Carbene Ligands for Photocatalysis Application

研究代表者 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 特任准教授 南保 正和

Masakazu Nambo

Atomically precise nanoclusters are a particularly important class of nanomaterials in this area because of the ability to discern molecular structure with high precision, and the high structural purity obtainable. In this study, a series of chiral Au₁₃ nanoclusters were synthesized via the direct reduction of achiral dinuclear Au(I) halide complexes. The use of bidentate *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) as ligands was important for thermal and photo stability of nanoclusters. And we could prepare the use of chiral, BINAP-inspired NHCs to prepare chiral Au₁₀ nanoclusters with a unique elongated central Au₁₀ core. We demonstrated that Au₁₃ nanocluster shows catalytic activity for the oxidative coupling of benzylamines, indicating its potential application as a photocatalyst.

要旨

金属ナノクラスターは組成が決まった1分子として扱える次世代のナノ物質として注目を集めている。しかしながら、安定で単離可能な金属ナノクラスターは依然として限られており、その触媒活性に関しても未開拓の研究分野である。そこで本研究では、含窒素ヘテロサイクリックカルベン(NHC)配位子を用いることで、安定化された新規金ナノクラスターの創製および可視光応答性光触媒への応用を目指した。その結果、二座NHCを配位子とする二核金錯体を還元することで安定な金クラスターを得ることに成功した。さらに合成した金ナノクラスターを光触媒とする分子変換反応を検討したところ、ベンジルアミン類の酸化のカップリングが進行することを見出した。

1. まえがき

金属ナノ物質はバルク金属、金属錯体とも大きく異なる特異な物性・反応性を示すことが知られており、その中でも金属ナノ粒子は古くから利用されてきた代表的な金属ナノ材料である^[1-3]。しかしながら、金属ナノ粒子は通常様々な形状、サイズ分布をもつ混合物として得られ、これらを完全に制御することは極めて困難である。特にナノ粒子の触媒活性はこれらに大きく左右されることが明らかとなっており、結果として平均値としてしかその性質を評価することはできない。したがって、金属ナノ物質の特性を

真に把握できているとは言い難いのが現状である。

この現状を打破する新しいナノ材料として近年注目されているのが「金属ナノクラスター」である^[4,5]。金属ナノクラスターは元素数個から数百個からなる集合体であり、1分子として取り扱うことができるナノ物質である。したがって、これまで困難であったナノ物質そのものの特性を正確に評価することが可能となる。

これら金属ナノ物質群の調製法はこれまでに化学的および物理的手法が数多く開発されており、多様な金属ナノ材料が入手可能になりつつある。しかし、イメージングや触媒などの高度な機能をもった金属ナノ物質の創出にはサイズや形状の制御だけでなく、ナノ構造の維持や新たな機能の付与を可能とする表面修飾技術が必要である。実際、金属ナノ物質自体は化学的な安定性に乏しく、保護剤なしではナノ構造の崩壊や凝集を引き起こすことが問題となる場合が少なくない。チオールをはじめとする配位子を金属表面と結合させる方法が現在最も信頼性の高い表面修飾法として多用されているものの、チオールは酸化を受けやすく金属表面から解離してしまう。また金属表面と結合したチオールは他のチオールと容易に配位子交換を起こすことが知られている^[6-8]。したがって、金属ナノ物質の安定化は依然として残されている根本的かつ挑戦的な技術課題であり、その解決には分子レベルでの合成化学的アプローチが必要不可欠である。

最近著者の研究グループでは含窒素ヘテロサイクリックカルベン(NHC)を配位子とする新しい金ナノ物質の創製を行ってきた^[9]。注目したのはNHCの炭素-金属間の結合の強さである。実際、金-硫黄と金-炭素(NHC)の結合エネルギーを比較すると、それぞれ125kJ/mol、158kJ/molであり、これはNHC配位子が金原子からの解離や交換が起こりにくいことを示唆している。この知見を基に、NHC-金錯体の還元反応を利用することで金ナノ粒子の合成法の開発に成功してきた^[10]。得られたNHC-金ナノ粒子は粒子径がそろっており、用いるNHC-金錯体の種類や反応条件によって粒子径の制御が可能であった。また予めNHC上にカルボン酸部位を導入することで金ナノ粒子は水溶液中で長時間安定に存在するだけでなく、光音響効果を示すことが明らかとなった^[11]。金は生体親和性に優れた元素であることから、これらの成果はNHC-金ナノ粒子が安定性に優れたイメージング材料として応用できる可能性を示すものである。また既知のホスフィン-金クラスターを足掛かりとして、ホスフィンとNHCの配位子交換による世界初のNHCを有する金ナノクラスターの合成にも成功した^[12,13]。得られたNHC-金ナノクラスターは配位子交換前と比較して熱安定性が飛躍的に向上することが明らかになっている。これらの研究過程を通じ、NHCを用いる戦略がナノ構造の安定化と機能化を両立させるユニバーサルな表面修飾法となる可能性を秘めており、それによって金属ナノ物質の光学特性を利用した新たな科学が展開できると考えられる。

そこで本研究では安定化された新規金ナノクラスターの創製および可視光応答性光触媒への応用を目指した。その結果、二座NHCを配位子とする二核金錯体を還元することで安定な金クラスターを得ることに成功した。さらに合成した金ナノクラスターを光触媒とする分子変換反応を検討したところ、ベンジルアミンの酸化的カップリングが進行することを見出した。

2. 2座NHCを活用した金ナノクラスターの開発

2.1 金ナノクラスターの合成と物性

著者の研究グループが以前に開発した単座NHC配位子を有する金ナノクラスターは発光特性を示したが、光や熱に対する安定性に乏しいものであった。

そこでNHCを架橋した2座配位子を用いより強固に金中心に結合することで、金ナノクラスターの安定性の向上を期待した。これまでに2座ホスフィン配位子を有する金錯体を還元することで金ナノクラスターが得られることが報告されており^[14]、この手法を参考に合成を開始した(図1)。まずベンジル基をリンカーとするビスベンズイミダゾリジデン塩**1**を調製し、これを炭酸カリウム存在下でAu(SMe₂)Clと反応させることで2座配位子(bisNHC)を有する金2核錯体**2**を得た。得られた**2**をNaBH₄で還元することでNHC-金ナノクラスターの形成を確認できたが、UV-visやESI-MS測定から混合物であった。しかし、さらにHCl水溶液を加えてエッチングを行うことで不安定な金ナノクラスターが除去でき、精製が容易となることが分かった。これをカラムクロマトグラフィーによって精製することで、1種類の金ナノクラスター**3**を得た(図1A)。ベンジル基上には様々な置換基が導入することが可能であった。ESI-MS測定から**3**は金原子13つ、NHC5つ、塩素原子2つからなることが明らかとなった(図1B)。**3**のCH₂Cl₂溶液のUV-vis測定を行なったところ、324、409、456、511nmに吸収を示した。また**3**は784nmに極大をもつ赤橙色の発光を示し、その発光量子収率は23%であった。これは他の金ナノクラスターと比較しても非常に高い値であり、NHC配位子の特徴に由来するものであると考えている。

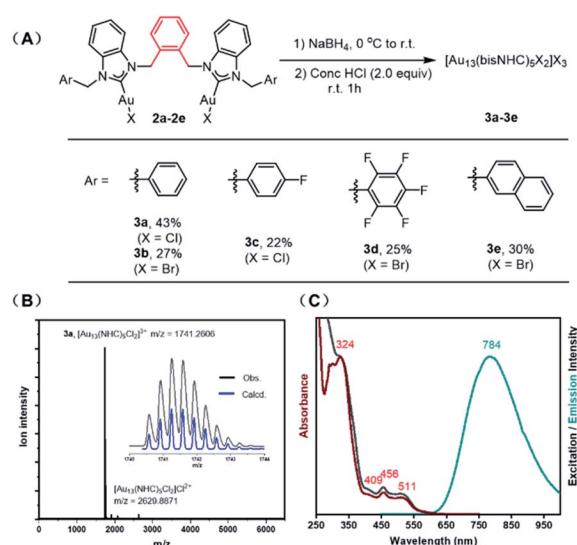


図1. (A)NHC-金ナノクラスター**3**の合成, (B)**3a**のESI-MS スペクトル, (C) **3a**のUV-Visと発光スペクトル

単離したNHC-金ナノクラスター**3a**の重ジクロロメタン溶液中のNMR測定の結果を示す(図2)。¹H NMRスペクトルからはベンジル基に由来する4つのジアステレオトピックなシグナルが観測された(図2A)。これは前駆体である金2核錯体**2**のC₂対称な構造とは異なり、回転の自由度が制限されていることが示唆された。またこのシグナルはカウンターアニオン(X)によって大きく影響を受けることが分かった。次に金-NHC結合を直接観測するためにNHCのカルベン炭素が¹³Cでラベル化された**3a**を合成し、その¹³C NMRスペクトルを測定した(図2B)。その結果、2つのダブルレットが観測され、2つの異なるカルベン炭素の存在が示唆された。また金ナノクラスター**3c**の¹⁹F NMRも同様に2つのシグナルが観測された(図2C)。

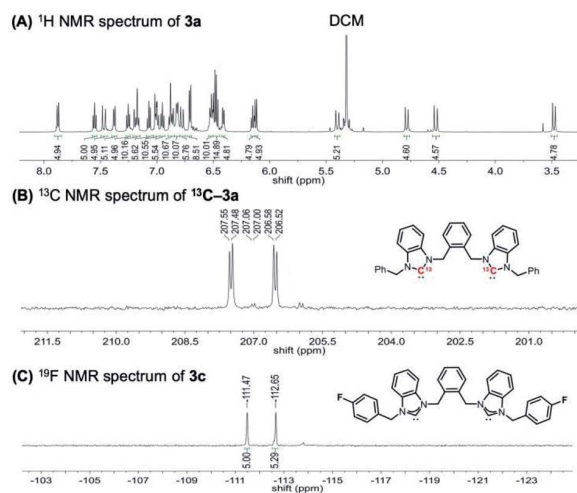


図2. (A) NHC-金ナノクラスター**3a**の重ジクロロメタン中の¹H NMRスペクトル, (B) NHCのカルベン炭素が¹³Cでラベルされた**3a**の¹³C NMRスペクトル, (C) **3c**の¹⁹F NMRスペクトル

最終的にNHC-金ナノクラスター**3a**に関しては、単結晶X線構造解析によって詳細な構造を明らかにすることに成功した(図3)。金原子13個による20面体構造をしており、その上下に2つ塩素原子が配置され、側面に5つのNHC配位子がねじれた状態で結合していた。これによって、**3a**は擬C₅対称の螺旋キラリティを有し、配位子がアキラルにもかかわらずラセミ体(MとP)として結晶化していることが分かった。これは前述したNMRの結果とも矛盾しないものである。また構造内にベンズイミダゾールとフェニル基との間に複数のπ-πスタッキング相互作用

が確認でき、この剛直な構造が高い発光量子収率に寄与したものと考えられる。

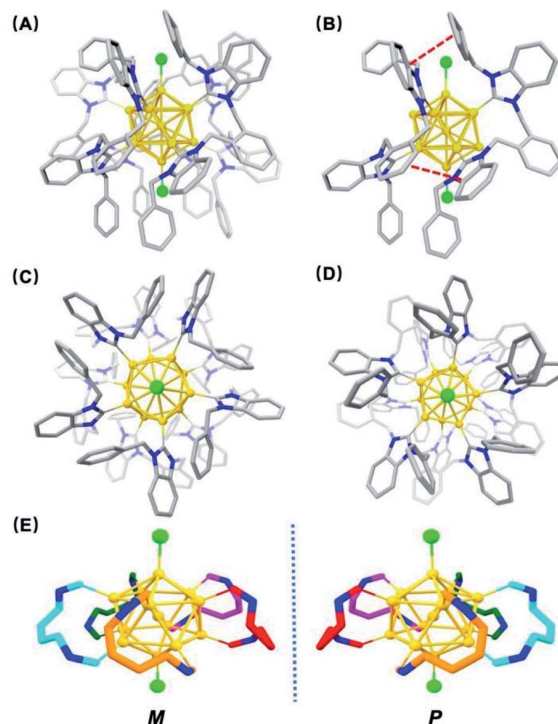


図3. (A) NHC-金ナノクラスター**3a**の単結晶X線構造, (B) π-πスタッキング相互作用, (C) 上から見た構造, (D) 下から見た構造, (E) 螺旋キラリティを示した概略図

2.2 金ナノクラスターの光学分割と安定性評価

2.1で得られた金ナノクラスターはラセミ体として存在することが示唆されたため、次にHPLCによる光学分割を試みた。ダイセル株式会社にご協力いただき、キラルカラムを用いて様々な分離条件を検討したところ、金ナノクラスター**3a**のエナンチオマー(**3a-en1**, **3a-en2**)を分離できることが分かった(図4A)。この条件にてキラル分取を行い、**3a-en1**, **3a-en2**をそれぞれ88%ee, 95%eeと高い光学純度で得ることに成功した。分離した後のエナンチオマーからのラセミ化は起こっておらず、これは金ナノクラスター構造の高い安定性を示すものである。また分取したエナンチオマーの円偏光二色性(CD)スペクトルを測定したところ互いに鏡像の関係であることが分かり、確かにエナンチオマーの分離ができていることを確認した(図4B)。

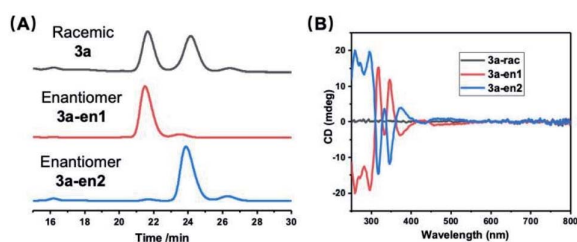


図4. (A) NHC-金ナノクラスター**3a**の光学分割の際のHPLCチャート, (B) エナンチオマーとラセミ体のCDスペクトル

さらにNHC-金ナノクラスターの安定性の調査を行った(図5)。まず金ナノクラスターの**3a**の加熱による経時変化をUV-visにて比較した(図5A)。その結果、アセトニトリル中、60°Cで3日間加熱した後も明らかな変化はみられなかった。発光スペクトルの変化も確認できなかったことから、ナノクラスターの分解はほとんど起こっていないことが示唆された。この結果を受け、次に立体配置の安定性を光学純度の変化で評価した。**3a-en1** (88%ee)をメタノール中 60°Cで一時間加熱しても変化は見られなかったが、それ以上の温度では徐々に光学純度の低下が確認された(図5B)。しかし、高温であっても完全なラセミ化には至っていない、すなわち金原子周りの立体配置がある程度保たれている点は非常に興味深い。

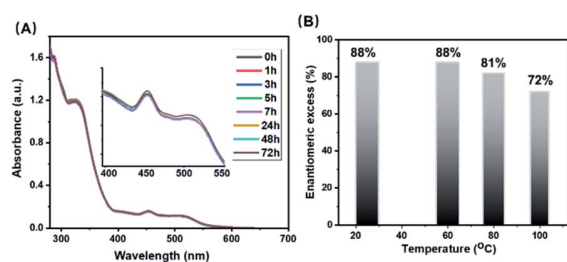


図5. (A) アセトニトリル中、60°CでのNHC-金ナノクラスター**3a**のUV-visの経時変化, (B) メタノール中、**3a-en-1**の熱による光学純度の変化

3. エナンチオピュアなNHC-金ナノクラスターの合成

3.1 キラルな2座NHC-金ナノクラスターの合成と光学特性

前述したように2座NHC配位子を用いる戦略によって、優れた熱安定性と発光を示す金ナノクラスターを得ることに成功した。次にキラリティをNHC配

位子に導入することで、光学分割することなくエンアンチオピュアなNHC-金ナノクラスターの合成を目指した^[15]。そこで架橋部位を σ キシリル基からより剛直な構造であるビナフチルメチル基に変更したNHCを新たに設計し、これを用いた金ナノクラスター合成を行うこととした。ビナフチル骨格は潜在的にキラリティを有し、光学活性体が入手容易な1,1'-ビ-2-ナフトール(BINOL)を出発物質にすることで光学的に純粋な配位子が合成可能である点もキラルな金ナノクラスターの合成に有用であると考えた。

金ナノクラスター**3**と同様にキラルなビナフチル基をリンカーとするビスベンズイミダゾリジデン塩を合成し、 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$ と反応させることで2座配位子(bisNHC)を有する金2核錯体**4**を得た(図6A)。**4**を NaBH_4 で還元することでNHC-金ナノクラスター**5**が得られた。シリカゲルクロマトグラフィー前にトリフルオロ酢酸ナトリウムを加えカウンターアニオン交換を行うことで、高い純度で精製することが可能であり、収率25%で**5**を得た。**5**のESI-MS測定を行なったところ、金原子10つ、NHC4つ、臭素原子2つであることが分かり、これは予想していたNHC-金ナノクラスター**3**とは異なる組成であった(図6B)。**5**の CH_2Cl_2 溶液のUV-vis測定を行なったところ、291, 325, 546nmに特徴的な吸収を示し、金2核錯体**4**とも明らかな違いが見られた。なお、**5**は発光特性を示さなかった。

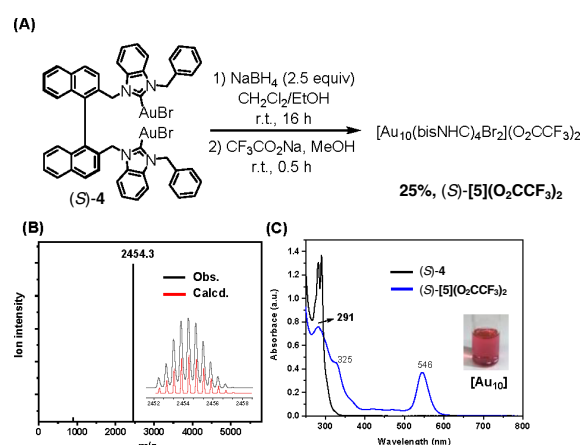


図6. (A)NHC-金ナノクラスター(S)-[5](O_2CCF_3)₂の合成, (B) (S)-[5](O_2CCF_3)₂のESI-MSスペクトル, (C) UV-Visスペクトル

NHC-金ナノクラスター**5**のジクロロメタン/ジイソ

プロピルエーテルから単結晶が得られ、単結晶 X 線構造解析を行なった。これまでにキラルな 2 座ホスフィン配位子である 2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(BINAP)を利用することで金原子 10 個から成るナノクラスターが報告されているが^[16,17]、**5** においては中心クラスターの構造が大きく異なっていた。すなわち、中心骨格は 2 つの四面体構造を 2 つの金原子で架橋した様な新奇な扁長楕円体をしていることが明らかとなった(図 7)。**5** は C_2 対称性を有し、これは NHC のカルベン炭素を ^{13}C でラベル化したナノクラスターの ^{13}C NMR スペクトルにおいて 2 つのシグナルがみられたのと一致する結果である。

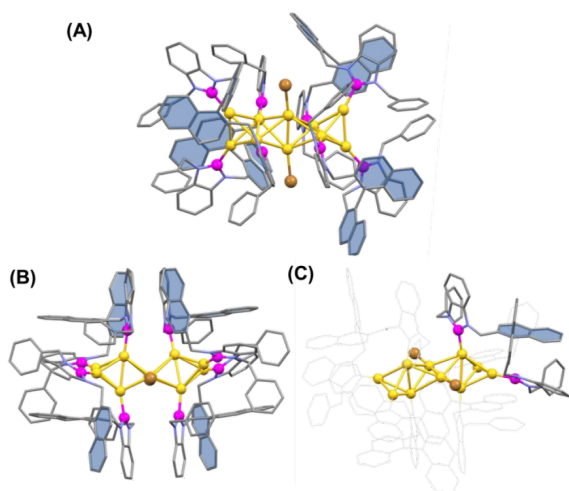


図 7. (A) NHC-金ナノクラスター(S)-[**5**](O_2CCF_3)₂の単結晶 X 線構造、(B) 上から見た構造、(C) 1 つの NHC 配位子を示した構造

次に NHC-金ナノクラスター**5** のエナンチオマーをそれぞれ合成し、それら CD スペクトルを測定した(図 8A)。想定通り、互いに鏡像の関係であることが確認できた。これは DFT 計算によるシミュレーションによって得られた結果とも比較的よい一致を示した。前駆体である金錯体 **4** のエナンチオマーからもシグナルが観測されるが(図 8B)、可視光領域にはみられなかったため、単に NHC 配位子由来ではないことが示唆される。すなわち、キラリティが NHC 配位子から金クラスター中心に転写されたことによるものと考えられる。

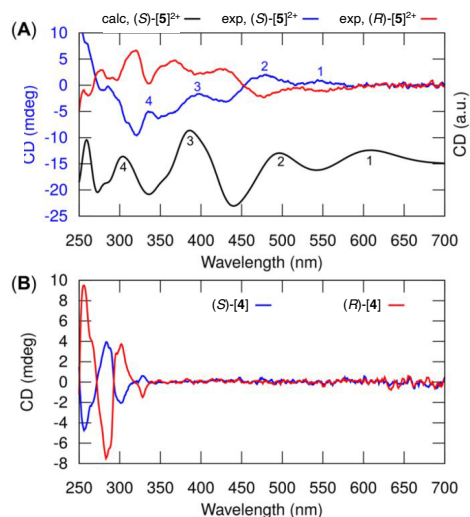


図 8. (A) NHC-金ナノクラスター**5** のエナンチオマーの CD スペクトル(実測と DFT 計算)、(B) 金錯体 **4** のエナンチオマーの CD スペクトル

3. 2 NHC-金ナノクラスターの間体の観測

NHC-金ナノクラスター**5** の形成過程を考察するために、1 時間後の反応溶液の ESI-MS 測定を行った。その結果、**5** に対応するピークだけでなく、金原子 9 つ、NHC4 つ、臭素原子 2 つの組成をもつ NHC-金ナノクラスター **6** が確認された(図 9A)。16 時間後には **6** のピーク強度が減少し、その一方 **5** が増加したことから **5** は **6** を経由して形成したと考えられる。**5** の単離を試みたが精製過程で徐々に **6** に変化してしまうため、**6** の詳細な構造の解析には至らなかった。しかし、**5** から **6** への変換は UV-vis 測定によっても観測され、ESI-MS 測定結果とも矛盾しないものであった。実際、**5** が主である粗生成物をメタノールに溶解させたところ、16 時間後に **5** は完全に **6** へと変換された。アセトニトリルやジクロロメタン溶液中

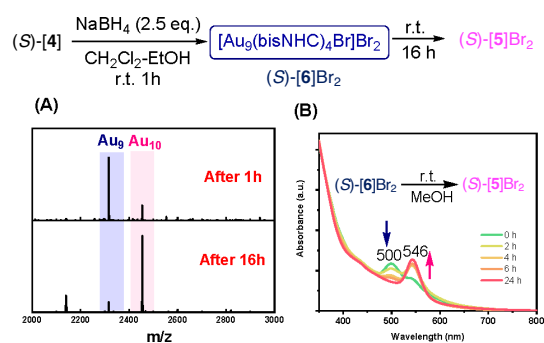


図 9. (A) 金ナノクラスター(Au_9) 中間体 **6** から **5** への変換過程における ESI-MS スペクトル、(B) UV-vis スペクトル

ではこの変換が非常に遅く、興味深い溶媒の効果が見られた。

今回見出した本合成法は光学分割することなく純粋な NHC-金ナノクラスターを得るための有用な手法の1つであると考えられる。

4. 金ナノクラスターの光触媒としての応用

近年、可視光で駆動する光触媒を活用した有機合成反応に注目が集まっている^[18-20]。光触媒は酸化と還元の両方を促進することが可能であり、一般的な熱反応では困難な分子変換が達成されている。今回合成した NHC-金ナノクラスター**3b** は可視光領域に吸収を有し、発光特性を示すことから、光触媒として機能すると期待した。まずナノクラスターの光安定性の評価を行なった。NHC-金ナノクラスター**3b** のアセトニトリル溶液に青色 LED (456nm) の照射し、UV-vis の経時変化を調べた(図 10)。その結果、6 時間の照射では **3b** の分解はみられなかった。しかし、24 時間後にはピーク強度の減少が見られ、一部の分解が確認された。

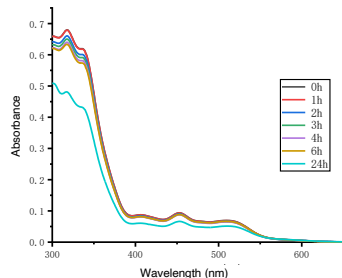


図 10. アセトニトリル中、青色 LED 照射による NHC-金ナノクラスター**3b** の UV-vis の経時変化

光照射によるナノクラスターの大きな分解は見られなかったことから、光触媒への応用を試みた。そのモデル反応としてベンジルアミンの酸化的カップリングを選択し、触媒量のナノクラスター存在下で光反応を行なった。青色 LED を照射しながら大気下において効率的に反応が進行し、2 量化したイミンを選択的に与えることが分かった(図 11)。金ナノクラスターの前駆体である金錯体では反応性が大きく低下したことから、光励起によって本触媒反応が進行したことが示唆される。従来の光触媒反応の報告から^[21]、現時点で反応機構は以下のように考えてい

る。まず金ナノクラスター光触媒(PC)が可視光によって励起され、これが空気中の酸素分子によって1電子酸化される。酸化力の高まった PC⁺がベンジルアミンを1電子酸化することでアミンのラジカルカチオン種が生じると同時に光触媒が再生する。さらにアミンのラジカルカチオン種が酸化されることでイミンへと変換され、これが別のベンジルアミンと反応することで生成物が形成する。

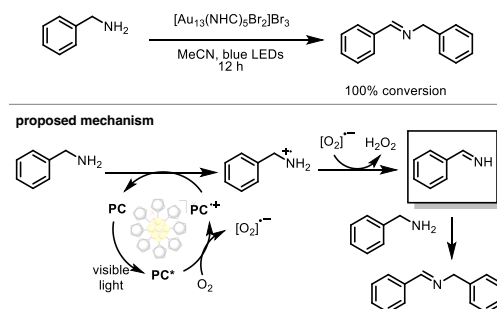


図 11. 金ナノクラスターを光触媒とするベンジルアミンの酸化的カップリングと想定される反応機構

5. まとめと今後の展望

本研究において、著者らは新たに2座 NHC 配位子を用いることで安定な新規金ナノクラスターの創製に成功した。得られた金ナノクラスターは従来のチオールやホスフィン配位子のものと比較して熱安定性が高いのみならず、強い発光特性を有することを見出した。また NHC 配位子の設計によって、ナノクラスター構造にキラリティを導入できることを明らかにし、これは不斉触媒やキラルセンシング材料などへの応用展開が期待できる成果と考えている。さらに合成した金ナノクラスターを用いることでベンジルアミン類の酸化的カップリングを見出し、金ナノクラスターの可視光応答性触媒としての機能を実証することができた。しかし、触媒としての安定性や効率の面で改善の余地があると考えており、NHC 配位子の修飾に着目した検討を現在進めている段階である。今回見出した NHC 配位子を活用する戦略はこれまで単離が困難と考えられてきた金以外の金属ナノクラスターの創製にも威力を発揮すると考えられ、今後さらに金属ナノクラスターの合成と機能開拓を進めていきたい。

発表論文

- [1] Synthesis and Enantioseparation of chiral Au₁₃ Nanoclusters Protected by Bis-*N*-heterocyclic Carbene Ligands, Hong Yi, Kimberly M. Osten, Tetyana I. Levchenko, Alex J. Veinot, Yoshitaka Aramaki, Takashi Ooi, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10436–10440.
- [2] Synthesis and Characterization of Enantiopure Chiral Bidentate NHC-stabilized Edge-shared Au₁₀ Nanocluster with Unique Prolate Shape, Renee W. Y. Man, Hong Yi, Sami Malola, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda, Hannu Häkkinen, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2056–2061.
- [3] NHC-Stabilized Au₁₀ Nanoclusters and Their Conversion to Au₂₅ Nanoclusters, Paul A. Lummis, Kimberly M. Osten, Tetyana I. Levchenko, Maryam Sabooni Asre Hazer, Sami Malola, Bryan Owens-Baird, Alex J. Veinot, Emily L. Albright, Gabriele Schatte, Shinjiro Takano, Kirill Kovnir, Kevin G. Stamplecoskie, Tatsuya Tsukuda, Hannu Häkkinen, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, *JACS Au* **2022**, *2*, 875–885.

口頭発表、受賞等

1. Bidentate *N*-heterocyclic Carbenes Protected Chiral Au₁₃ Nanoclusters: Synthesis, Characterization and Application, Hong Yi, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, 第101 春季年会, 2021 年3 月
2. Synthesis and Transformation of *N*-heterocyclic carbene Functionalized Gold Nanoclusters, Kimberly Osten, Paul Lummis, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, 第101 春季年会, 2021 年3 月
3. Synthesis of Enantioseparation of Chiral Au₁₃ Nanoclusters Protected by Bis-*N*-heterocyclic Carbene Ligands, Hong Yi, Kimberly Osten, Tetyana I. Levchenko, Alex J. Veinot, Yoshitaka Aramaki, Takashi Ooi, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, 第67 回有機金属化学討論会, 2021 年9 月
4. Homogeneous Investigation of *N*-Heterocyclic Carbene Stabilized Au-Nanoclusters for Electrocatalysis, Samuel Jacob, Joey DeJesus, Emily Albright, Yasuyo Tezuka, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, 第103 春季年会, 2023 年3 月

参考文献

- (1) Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, Marie-Christine Daniel, Didier Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- (2) Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology, Yi-cheun Yeh, Brian Creran, Vincent M. Rotello, *Nanoscale* **2012**, *4*, 1871–1880.
- (3) Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review, Narges Elahi, Mehdi Kamali, Mohammad Hadi Baghersad, *Talanta* **2018**, *184*, 537–556.
- (4) Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities, Rongchao Jin, Chenjie Zeng, Meng Zhou, Tuxiang Chen, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346–10413.
- (5) Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties, Yuanxin, Du, Hongting Sheng, Didier Astruc, Manzhou Zhu, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 526–622.
- (6) Kinetics of Place-Exchange Reactions of Thiols on Gold Nanoparticles, Marco Montalti, Luca Prodi, Nelsi Zaccheroni, Richard Baxter, Gilberto Teobaldi, Francesco Zerbetto, *Langmuir* **2003**, *19*, 5172–5174.
- (7) Understanding and Practical Use of Ligand and Metal Exchange Reactions in Thiolate-Protected Metal Clusters to Synthesize Controlled Metal Clusters, Yoshiaki Niihori, Sakiat Hossain, Sachil Sharma, Bharat Kumar, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 473–484.
- (8) Monitoring Thiol-Ligand Exchange on Au Nanoparticle Surfaces, Martin Kluecker, Mihail Mondeshki, Muhammad Nawaz Tahir, Wolfgang Tremel, *Langmuir* **2018**, *34*, 1700–1710.
- (9) *N*-Heterocyclic Carbenes in Materials Chemistry, Christene A. Smith, Mina R. Narouz, Paul, A. Lummis, Ishwar Singh, Ali Nazemi, Chien-Hung Li, Cathleen M. Crudden, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4986–5056.
- (10) Ultrastable Gold Nanoparticles Modified by Bidentate *N*-Heterocyclic Carbene Ligands, Renee W. Y. Man, Chien-Hung Li, Micheal W. A. MacLean, Olena V. Zenkina, Matthew T. Zamora, Lisa N. Saunders, Alexander Rousina-Webb, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1576–1579.
- (11) Water-Soluble *N*-Heterocyclic Carbene-Protected Gold Nanoparticles: Size-Controlled Synthesis, Stability, and Optical Properties, Kirsi Salorinne, Renee W. Y. Man, Chien-Hung Li, Masayasu Taki, Masakazu Nambo, Cathleen M. Crudden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6198–6202.
- (12) *N*-Heterocyclic Carbene-Functionalized Magic Number Gold Nanoclusters, Mina R. Narouz, Kimberly M. Osten, Phillip J. Unsworth, Renee W. Y. Man, Kirsi Salorinne, Shinjiro Takano, Ryohei Tomihara, Sami Kaappa, Sami Malola, Cao-Thang Dinh, J. Daniel Padmos, Kennedy Ayoo, Patrick J. Garrett, Masakazu Nambo, J. Hugh Horton, Edward H. Sargent, Hannu Häkkinen, Tatsuya Tsukuda,

- Cathleen M. Crudden, *Nature Chem.* **2019**, *11*, 419–425.
- (1 3) Robust, Highly Luminescent Au₁₃ Superatoms Protected by *N*-Heterocyclic Carbenes, Mina R. Narouz, Shinjiro Takano, Paul A. Lummis, Tetyana I. Levchenko, Ali Nazemi, Sami Kaappa, Sami Malola, Goonay Yousefalizadeh, Larry A. Calhoun, Kevin G. Stampelcoskie, Hannu Häkkinen, Tatsuya Tsukuda, Cathleen M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14997–15002.
- (1 4) HCl-Induced Nuclearity Convergence in Diphosphine-Protected Ultrasmall Gold Clusters: A Novel Synthetic Route to “Magic-Number” Au₁₃ Clusters, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi, *Small* **2010**, *6*, 1216–1220.
- (1 5) Amplification of the Optical Activity of Gold Clusters by the Proximity of BINAP, Shinjiro Takano, Tatsuya Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4509–4513.
- (1 6) Structural characterisation of [Au₁₀Cl₃(PCy₂Ph)₆](NO₃) (Cy = cyclohexyl) and the development of a structural principle for high nuclearity gold clusters, Clive E. Briant, Kevin P. Hall, Alison C. Wheeler, D. Micheal P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 248–250.
- (1 7) Chiroptical Activity Enhancement via Structural Control: The Chiral Synthesis and Reversible Interconversion of Two Intrinsically Chiral Gold Nanoclusters, Jia-Qi Wang, Zong-Jie Guan, Wen-Di Liu, Yang Yang, Quan-Ming Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2384–2390.
- (1 8) Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis, Christopher K. Prier, Danica A. Rankic, David W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- (1 9) Visible-light radical reaction designed by Ru- and Ir-based photoredox catalysis, Takashi Koike, Munetaka Akita, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 562–576.
- (2 0) Organic Photoredox Catalysis, Nathan A. Romero, David A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- (2 1) Protocols for the Catalytic Oxidation of Primary Amines to Imines, Martine Langeron, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *24*, 5225–5235.