

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 1 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20111009

研究課題名（和文）無機クラスター高次ネットワーク構造の構築と機能創発

研究課題名（英文）Emergence of unique network structure composed of inorganic clusters

研究代表者

小西 克明 (KONISHI KATSUAKI)

北海道大学大学院地球環境科学研究院・教授

研究者番号：80234798

研究代表者の専門分野：無機クラスター科学、超分子化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料、分子認識、自己組織化、金属クラスター、結晶材料

1. 研究計画の概要

本研究では、「金属原子の自己集合によるクラスター性金属種の形成」、「単位クラスターの超分子的集積化」の二つの異なる自己組織工程を組み合わせることで、特定のモルフォロジー（環状、ジグザグなど）をもつ無機クラスター集積体を階層を超えて創発的に組み上げることを目標とする。さらに得られた「集合体の集合体」内に配置された無機ユニット間に働く相互作用を利用して、外部刺激・分子情報に対する応答機能、動的機能の創発をめざすとともに、配列ナノ構造などデバイスへの展開を図ることを目指す。

本研究では、まず上記の第1階層に相当する「クラスター形成過程」について体系的な検討を行うことで集積化に適した単位クラスターへの合成ルートを確立する。次いでそこで得られた知見を基に第2階層となる「単位クラスターの超分子集積化」への展開を図り、階層を超えた自己組織化を実現して行く。

2. 研究の進捗状況

第1階層となる単位クラスターユニットとしては、10個程度の金属原子からなるサブナノサイズの金クラスターに注目した。これらは明確な幾何構造を有する上、わずかな構造変化や金属数1個の相違が光化学特性などに顕著に反映されるため、超分子的集積化したあとの機能創発が容易になると期待される。一般にこうしたクラスター

は、金属間に働く引力的相互作用が弱いいため、容易に核数変化や骨格組換を起こしうる。したがって、一旦無機骨格が形成された後でも、ある特定の条件下におくと、単核種から直接成長させた場合には得られない特異な構造や性質を有するクラスター種を創発できる可能性がある。こうした点を念頭に検討を進めたところ、ある種のジホスフィン配位金クラスターの骨格エッチング/成長が酸によって誘起され、それを利用することで特定のクラスター種を選択的に取得できることを見いだした。例えば、2座配位子 dppe ($=\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$) の金(I)錯体を水素化ホウ素ナトリウムで還元したところ、核数9～15のいくつかのクラスターの生成が観察するが、ここに塩酸水溶液を添加すると、金属数13のクラスター種のみへと変化した。すなわち金クラスターが再組織化され単一のクラスター種に収斂したことになる。こうしたエッチング/成長のプロセスを利用してクラスターのポスト誘導化の検討を進めたところ、正四面体が辺を共有してつながったユニークなコア構造を有するオクタ金クラスターの合成にも成功した。この骨格構造は、部分構造を含めて金クラスターとしては初めての例であり、同じ構成パーツ（配位子）を用いても単核種から直接合成した場合には全く得られない。すなわち、エッチング/成長の両者が関与する創発的なプロセスによって初めて生成すると結論づけることができる。ここで得られた新規クラスターは置換活性

な塩素配位子を2つ以上分子内に有しており、それを足場に超分子的集積化のためのリンカー部位を容易に導入できる。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由) これまでは当初の研究計画で述べた最初のステージに重点をおき、第1階層に相当するクラスター形成過程について体系的な検討を行ってきた。当初予想されなかった現象にも遭遇したが、集積化のためのリンカー部位を導入できる単位クラスターを効率的に得る手法を確立することに成功し、今後第2階層の超分子集積化に展開するための準備を整えることができた。

4. 今後の研究の推進方策

これまでの研究で得られたクラスター群にリンカーユニットを導入し、種々のパラメータのもとで超分子集積体を形成させ、一義構造体を構築するための基盤を確立する。これまでの研究でも判明したように、金属クラスターの骨格は金属間の弱い相互作用で保持されているため、種々の外部条件で構造や核数の変化を起こす。この点を利用して、クラスターの構造や核数の変化を伴いながら階層を超えて構造が組む上がる系の構築にも挑戦する。さらに、また自己集合プロセスをスペクトルで追跡することで中間体に関する情報を収集し、A01 班との連携で非平衡条件下での自己集積の指針を取り入れて、新奇な階層組織構造や合成の可能性を探る。また、位置特異的に配置されたクラスター間の電子的相互作用に発現する独特な光化学的・電気化学的特性を探求する。また集積したクラスターの間形成されるナノ空間への分子の取込を分子情報として、それに応答する機能を開拓する。外界環境の変化や分子情報に誘起されておこる揺らぎに起因する動的機能の創発をA03 班と情報交換しながら進める。また A01、A04 班と協力してデバイス素材への可能性を探るとともに、集積体の形態を反映した金属ナノ構造の構築を試みる。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Yukatsu Shichibu and Katsuaki Konishi, HCl-induced Nuclearity Convergence in Diphosphine-protected Ultrasmall Gold Clusters: A Novel Synthetic Route to "Magic-Number" Au₁₃ Clusters, Small, 5, 1216-1220, 2010、査読有

[学会発表] (計16件)

- ① 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明、An approach for luminescent guest-sensing modules, PACIFICHEM 2010, 2010年12月18日、ホノルル
- ② 七分勇勝・小西克明、HCl-induced nuclearity convergence of polydisperse gold clusters via re-assembly process: facile synthesis of magic-number icosahedral Au₁₃ clusters, PACIFICHEM 2010, 2010年12月18日、ホノルル
- ③ 亀井優太郎・七分勇勝・小西克明、サブナノ Au クラスター群が示す多様な骨格構造と動的特性、第60回錯体化学討論会、2010年9月28日、大阪
- ④ 七分勇勝・小西克明、ジホスフィン配位 Au クラスターの幾何構造と光化学特性、日本化学会第90春季年会、2010年3月28日、大阪
- ⑤ 七分勇勝・小西克明、二十面体構造を持つ Au₁₃ クラスターの合成と誘導化、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: Au₁₃ クラスタ及び金クラスタの製造方法
発明者: 小西克明、七分勇勝
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2009-074237
出願年月日: 2009年3月25日
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]