

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05147

研究課題名(和文)原子レベルの精密構造を基盤としたアルキニル銀ナノクラスターの反応開発

研究課題名(英文)Development of Reaction Based on Atomically Precise Silver Alkynyl Nanocluster

研究代表者

水田 勉 (Mizuta, Tsutomu)

広島大学・先進理工系科学研究科(理)・教授

研究者番号：70221603

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：平面三角形錯体配位子を保護配位子に用いれば、効率的に多面体骨格の金属ナノクラスターを保護できると考えた。三角平面型銅アルキニル錯体を用いて籠型構造を作り、その中に[Ag<sub>13</sub>H<sub>8</sub>]<sup>5+</sup>ポリヒドリド銀クラスターを内包させた。  
銀アルキニルナノクラスターの反応性を明らかにするため、アルキニル配位子の交換反応を調べた。電子供与性の置換基をもつと 供与だけでなく 供与も大きくなりクラスターにより強く結合することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子は、光センサーや発光などの光物性や高効率化学反応のための触媒として次世代を担う新物質群である。金属ナノ粒子の構造を知る手段として、配位子によって保護された金属ナノクラスターの構造解明は、極めて重要であり、そこで得られる構造的知見や、それに基づいた反応の理解は、金属ナノ粒子の化学の基盤的情報をなすものである。

研究成果の概要(英文)：A trigonal planar metalloligand is considered to nicely cover the polyhedral surface of a metal nanocluster core. Trialkynyl copper(I) complexes were selected as a triangular motif. The triangular motif was found to form a cage which accommodates a polyhydride-Ag cluster formulated as [Ag<sub>13</sub>H<sub>8</sub>]<sup>5+</sup>.

To explore a reactivity of a silver-alkynyl nanocluster, ligand exchange reactions between coordinating and free alkynyl ligands were examined. It was found that an electron rich alkynyl ligand was bound strongly because of not only a stronger sigma donation but also an effective pi donation.

研究分野：新規な配位子を開発することによる有機金属化学における新反応創出

キーワード：銀ナノクラスター アルキニル配位子 錯体配位子 配位子置換反応

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 原子レベルの精密構造を基盤としたアルキニル銀ナノクラスターの反応開発

#### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、高活性金属触媒として注目されているが、錯体触媒のような原子レベルでの精密構造情報が少ない。一方、金属ナノ粒子のうち、配位子により特定の構造の金属粒子が安定化されたものは、特別に”金属ナノクラスター”と呼ばれる。このような”金属ナノクラスター”では、結晶構造解析が可能であり、結晶構造解析により原子レベルでの精密構造を明らかにできる。申請者は、反応性配位子としてアルキニル配位子がクラスターの保護配位子として有効であることに着目し、PtAg<sub>42</sub>、Pt<sub>5</sub>Ag<sub>22</sub>、Ag<sub>18</sub>などの金属ナノクラスターの合成に成功している。この実績を踏まえ、新規アルキニル銀ナノクラスターの合成と、反応開発を行うこととした。

#### 2. 研究の目的

本研究では、新規金属ナノクラスターの合成と反応性を明らかにすることを目的とする。金属ナノクラスターは金を用いて広範に研究されているが、同族の銀のクラスターの例は、かなり少ない。そこで、金属としては銀を選び、保護配位子として多様な反応に関与する末端アルキンをとりあげ、1) アルキニル基が保護配位子となった金属ナノクラスターの合成と単結晶構造解析により、精緻な構造情報を得ること、2) アルキンを金属ナノクラスター上で変換する際に必要となる、アルキンのクラスター表面への取り込み反応を、配位子置換反応としてとらえ、その特性を系統的に調べる。

#### 3. 研究の方法

##### (1) 新規反応性ポリヒドリド銀ナノクラスターの合成

新規な銀ナノクラスター合成に当たり、錯体配位子を使うことにより効果的に金属ナノクラスターの保護を行う手法を検討した。金属がアルキニル配位子と共に平面4配位や平面3配位の平面構造をとるとき、広い範囲を覆う保護配位子として効率的な保護効果が期待できる。金属クラスターの多くは多面体を形成し、その表面は正三角形を構成単位とした多面体構造である。従って、平面三角形構造は多面体構造のクラスターの保護に適していると考えられる。そこで、銅にアルキニル配位子が3つ配位した三角形錯体を用いて、金属ナノクラスターの合成に取り組んだ。

##### (2) アルキニル銀ナノクラスターのアルキン交換反応

金属ナノクラスターの配位子交換反応は、クラスターの金属表面上への基質取り込み反応とみなすことができ、重要な反応である。反応性配位子であるアルキニル配位子の交換反応は、アルキンが、クラスター表面で活性化され様々な有機化合物へ変化される初期段階として注目される。クラスターにおける配位子交換反応は、チオレート配位子(-SR)の交換反応が知られており、広く研究が進んでいる。一方で、末端アルキニル配位子(-C≡CR)の交換反応はほとんど行われておらず、活性点や反応機構などの知見が圧倒的に少ない。そこで、一連のアリアルアルキニル配位子を用いて、交換反応の定量的理解を目指す。申請者は、Ag<sub>13</sub>coreに14個のアルキニル配位子が結合している銀ナノクラスターの合成に成功しているので、これを用いて配位子交換反応を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新規ポリヒドリド銀ナノクラスターの合成

Cu<sup>+</sup>とアリアルアルキニル銀(AgC≡C-Ar)およびPPh<sub>3</sub>を1:3:3の比で反応させると、[Cu(C≡C-Ar)<sub>3</sub>{Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>]<sup>+</sup>が形成される(図1左)。この平面三角形型(図1右)の錯体配位子を銀ナノクラスターの保護配位子に用いると、4つの[Cu(C≡C-Ar)<sub>3</sub>{Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>]<sup>+</sup>を正四面体の頂点として、6つのハロゲンイオンが連結することにより、4面体型のcageが形成され(図2右のcage)、cageの中の空間に13個のAg<sup>+</sup>が收容されることがX線解析により明らかになった(図2左)。X線解析の結果よりクラスターは、[Ag<sub>13</sub>Br<sub>6</sub>{CuAg<sub>3</sub>(C≡C-Ph)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>3+</sup>と推定された(次段参照)。

この新規銀ナノクラスターは、上記平面三角形型錯体配位にの合成において、[Ag(C≡C-R)]<sub>n</sub>の懸濁液にNaBH<sub>4</sub>を添加することで得られる。興味深いことに高分解能ESI-MSの測定の結果、この銀ナノクラスターの13個の銀からなるcore

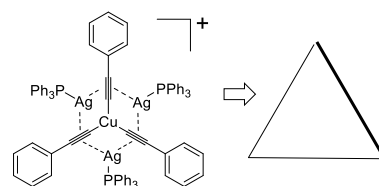


図1 平面三角形錯体配位子(左)と外形(右)

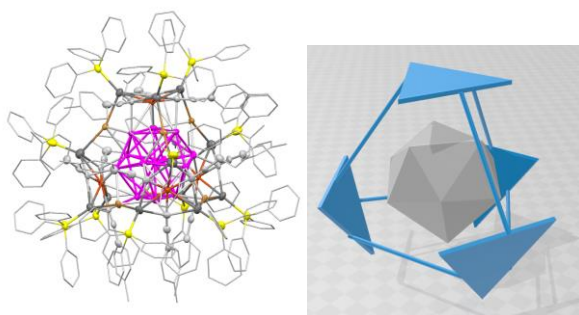


図2 Ag<sub>13</sub>を核とする core-shell 銀ナノクラスター (左) と骨格を模式的に表したもの (右)

は、 $\text{Ag}(0)_8\text{Ag}(I)_5^{5+}$ ではなく  $\text{Ag}(I)_{13}\text{H}_8^{5+}$ であることが分かった。このことは、 $\text{NaBH}_4$ を  $\text{NaBD}_4$ に変えて合成すると  $\text{Ag}(I)_{13}\text{D}_8^{5+}$ が観測されたことから確認された。従って、正しい組成式は  $[\text{Ag}_{13}\text{H}_8\text{Br}_6\{\text{CuAg}_3(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_3(\text{PPh}_3)_3\}_4]^{3+}$ であると決定された。X線解析からは、8つのヒドリドの位置は確認できなかったが、理論計算の結果より、三角形の保護錯体配位子と core の間の間隙4つと、そのほかの4つのサイトにヒドリドが存在することが明らかとなった。この結果は、 $^2\text{H}$ -NMRで2種のシグナルが観測されることと、矛盾がないので、極めて稀なポリヒドリド銀ナノクラスターが得られただけでなく、ヒドリドの位置も明らかにすることができた。

申請者は、2つの鉄に架橋されたヒドリドが、プロトンと反応して水素として脱離する反応を見出している。本ポリヒドリド銀ナノクラスターも、ESI-MS測定中にヒドリドとハロゲンイオンが交換したシグナルも観測されたことから、ヒドリドがプロトンと反応して脱離し、代わりにハロゲンイオンが結合する反応が起きたと推察される。

## (2) アセチニル銀ナノクラスターのアルキン交換反応

当初は、すでに合成に成功している  $[\text{Ag}_{18}\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{14}(\text{PPh}_3)_6]^{3+}$ を用いて、配位子交換反応を追跡したが、クラスターの安定性が十分ではなく、定量的な研究には向かないことが分かった。そこで、ホスフィンをより強固にクラスターに結合するキレートタイプに変えることにした。  $\text{PPh}_3$ を  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  (dppm)に変え、また core部分も  $\text{Ag}_{12}\text{Cl}$ から  $\text{Ag}_{13}$ にすることで、  $[\text{Ag}_{19}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{14}(\text{dppm})_3]^{3+}$ を得た (図3 クラスター 1)。この銀ナノクラスターは、置換反応追跡に対して十分に安定なクラスターとなることが分かった。

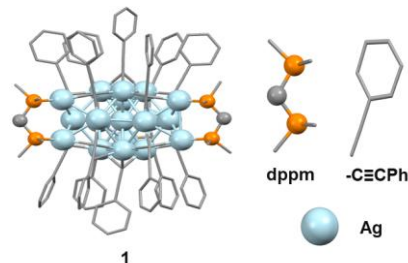
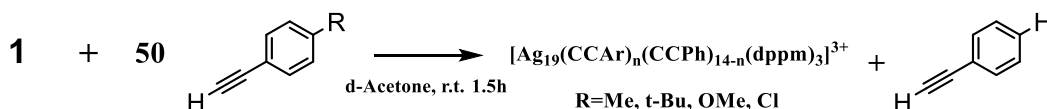


図3  $[\text{Ag}_{19}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{14}(\text{dppm})_3]^{3+}$ の構造



銀アルキニルクラスターのアルキン交換反応は、アリールアルキンの芳香環上の置換基を H, Me,  $^t\text{Bu}$ , Cl, OMe と立体的にも電子的にも異なるものを用いて行った。反応後の銀ナノクラスターの ESI-MS スペクトルにより、交換により生じたクラスターの分子量分布を調べた結果、交換されるアルキンの個数は、アリール基上の置換基の立体的大きさに大きく依存していることが分かった。

次に、末端アルキンによる交換反応の速度を調べ、官能基依存性を調べた。クラスター1に対して、重アセトン中で約 50 当量のパラ位に置換基をもつ芳香族末端アルキンと内標準物質を加え、 $^1\text{H}$  NMR を用いて反応追跡を行った。各末端アルキンによる交換量の経時変化及び得られた交換量を解析し、フィッティングしたグラフを示す (図 4)。パラ位の置換基の電子供与性が大きいほど初速度が速くなることが分かる。これらの結果よりアルキニル配位子の交換反応は末端アルキンが電子リッチであるほど反応が促進されると示唆される。

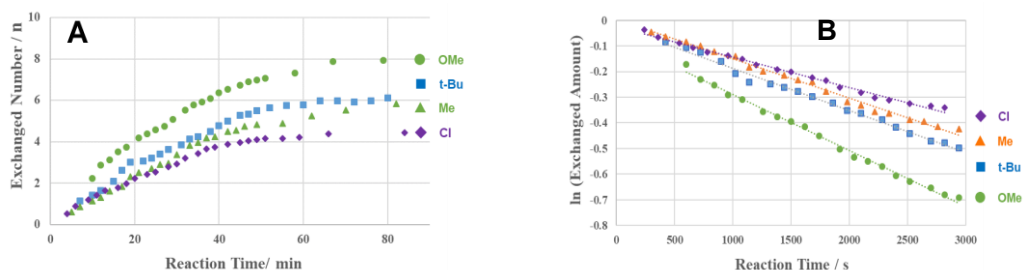


図4 クラスター上の  $\text{CC}-\text{Ph}$  と  $\text{CC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $^t\text{Bu}$ , Cl, OMe) との交換反応。A: 交換量、B: の対数プロット

電子リッチなアルキニルがクラスターにより結合しやすいことは、一見当然の結果のように思えるが、上記の反応式にあるように、プロトンが結合した状態との平衡である点を見逃してはならない。電子リッチなアルキニルはより強くプロトンとも結合し、加えて、結合エネルギーはプロトンの方が大きいことを考えると、電子リッチなアルキニルの方がクラスターにより結合しやすい結果は、矛盾している。理論計算によって、この矛盾を定性的に調べた結果、クラスターにアルキニルが結合する際は、アルキニルの末端炭素が銀に  $\sigma$  結合するだけではなく、 $\text{C}\equiv\text{C}$  結合の  $\pi$  電子も供与される。この  $\pi$  供与効果に加わることにより、 $\sigma$  結合だけではプロトンとの結合が好ましい電子リッチなアルキンが、銀クラスターにより強く結合できるようになることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mikami Kaiyu, Hui Shen, Kubo Kazuyuki, Kume Shoko, Mizuta Tsutomu	4. 巻 50
2. 論文標題 The [Ag <sub>25</sub> Cu <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> (CPh) <sub>12</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ] <sub>3</sub> +??:Ag <sub>13</sub> H <sub>8</sub> silver hydride core protected by [CuAg <sub>3</sub> (CPh) <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>+</sub> motifs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 5659 ~ 5665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00294E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kubo Kazuyuki, Yuasa Takahiro, Yokoichi Aya, Matsugi Takeru, Morikawa Yoshihiko, Kume Shoko, Mizuta Tsutomu	4. 巻 39
2. 論文標題 Synthesis and Structures of Iron(II) Metallacycles Based on a PNP Framework	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 3010 ~ 3020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.0c00374	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takeuchi Ryuji, Igarashi Ryota, Kubo Kazuyuki, Mizuta Tsutomu, Kume Shoko	4. 巻 7
2. 論文標題 Substituent Biased CO <sub>2</sub> Reduction on Copper Cathodes Modified with Spaced Organic Structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemElectroChem	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/celec.202000149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimamura Takehiko, Maeno Yuki, Kubo Kazuyuki, Kume Shoko, Greco Claudio, Mizuta Tsutomu	4. 巻 48
2. 論文標題 Protonation and electrochemical properties of a bisphosphide diiron hexacarbonyl complex bearing amino groups on the phosphide bridge	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16595 ~ 16603
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9dt03427g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Igarashi Ryota, Takeuchi Ryuji, Kubo Kazuyuki, Mizuta Tsutomu, Kume Shoko	4. 巻 7
2. 論文標題 On-Surface Modification of Copper Cathodes by Copper(I)-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition and CO <sub>2</sub> Reduction in Organic Environments	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2019.00860	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計9件(うち招待講演 2件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 西村 文武, 三上 海勇, 久保和幸, 久米 晶子, 水田 勉
2. 発表標題 アルキニル銀ナノクラスターにおけるアリールアセチレン配位子の交換反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高嶋 賢太郎, 津村 大輔, Nguyen Gia Huy, 久保和幸, 久米 晶子, 水田 勉
2. 発表標題 ホスフィド架橋パラジウム二核錯体触媒の合成及びシリコングリースの解重合反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井手 祐徳, 三輪 寛人, 久保和幸, 久米 晶子, 水田 勉
2. 発表標題 CCC-Pincer型カルボジホスホラン-;白金(II)錯体を用いたアルキンのヒドロシリル化反応
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三上 海勇, Shen Hui, 久保 和幸, 久米 晶子, 水田 勉
2. 発表標題 Ag <sub>3</sub> Cu平面型錯体を保護ユニットとした新規銀ナノクラスター合成法の開発
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西村文武・三上海勇・Shen Hui・久保和幸・久米晶子・水田勉
2. 発表標題 銀クラスターに結合したフェニルアセチレン誘導体配位子の交換反応
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 五十嵐 亮太, 武内 隆司, 水田 勉, 久保 和幸, 久米 晶子
2. 発表標題 金属銅電極と有機物との界面反応場におけるCO <sub>2</sub> 還元
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水田 勉
2. 発表標題 種々の安定化効果を利用したAg <sub>18</sub> , Ag <sub>22</sub> , Ag <sub>42</sub> 銀アルキニルクラスターの合成とクラスターの性質
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会 愛媛大会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水田 勉
2. 発表標題 P-P Bond Cleavage of Naphthylene-bridged Diphosphine
3. 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018, Sendai, Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 三上 海勇、西村文武、ヒュイ シェン、久保和幸、久米晶子、水田 勉
2. 発表標題 アルキニル銀クラスターを触媒としたアジド-アルキン付加環化反応
3. 学会等名 第65回有機金属化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関