

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14070

研究課題名(和文) 金属クラスターのナノ集合構造制御に基づく新規人工光合成モデルの提案

研究課題名(英文) Construction of a novel artificial photosynthetic model in a self-assembly of metal nanoclusters

研究代表者

石田 洋平 (Ishida, Yohei)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00726713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの金属クラスター化合物研究では、合成には中性・アニオン性(酸性)のチオール配位子のみが用いられ、合成の困難さから塩基性・カチオン性の配位子を用いた合成例はなかった。本研究では、これまでに確立してきたオリジナルの合成戦略を応用し、ピリジル基などの塩基性置換基を有する分子組成金属クラスターの合成に初めて成功し、表面に機能性部位を持つ超分子素子としての金属クラスターの利用展開が視野に入った。通常、表面が中性・酸性の置換基を有するクラスターとは異なり、ピリジル基とNaカチオン間の相互作用に基づくユニークな層状パッキング構造を有していることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの金属クラスター化合物研究では、合成には中性・アニオン性(酸性)のチオール配位子のみが用いられ、合成の困難さから塩基性・カチオン性の配位子を用いた合成例はなかった。本研究では、これまでに確立してきたオリジナルの合成戦略を応用し、ピリジル基などの塩基性置換基を有する分子組成金属クラスターの合成に初めて成功し、表面に機能性部位を持つ超分子素子としての金属クラスターの利用展開が視野に入った。

研究成果の概要(英文)：In the previous research on metal cluster compounds, only neutral / anionic (acidic) thiol ligands were used in the synthesis, and due to the difficulty of synthesis, there are no examples of synthesis using basic / cationic ligands. In this study, we applied the original synthetic strategy established up to now and succeeded in synthesizing a metal composition metal cluster having a basic substituent such as a pyridyl group for the first time. The use and development of metal clusters as It was shown that the ordinary surface has a unique layered packing structure based on the interaction between pyridyl groups and Na cations, unlike clusters with neutral or acidic substituents.

研究分野：物理化学、ナノ化学、光化学

キーワード：クラスター 人工光合成 超分子化学 光化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究課題では、金属クラスターの分子的な光学特性を利用して人工光合成モデルを提案することを目指した。申請者はこれまで、静電相互作用に基づいた有機分子集合構造制御と人工光合成系への応用を研究してきた一方、ごく最近、完全に単一組成のカチオン性金属クラスター群の合成に世界で初めて成功した。秩序立った集合構造制御技術を金属クラスター群に適用することで、金属クラスターを擬光合成分子として利用する人工光合成モデルを提案を目指した。

### 2. 研究の目的

表面に電荷を有する金属クラスター化合物の新規合成を行った。非常に密な表面電荷により得られたクラスター化合物は熱的安定性が低く、特に可視発光を有する極小サイズのクラスターを単離することが困難だった。そのため、表面電荷数をコントロールしつつ目的の組成のクラスター化合物を得る新しい手法の確立を目指した。

### 3. 研究の方法

$[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  及び  $[\text{Au}_{25}(2\text{-PyET})_{18}]^-$  を新規合成した。溶媒は、溶解性、クラスター成長の観点から、THF-メタノール混合溶媒を用いた。吸収スペクトル測定の結果、得られたクラスターは、コア電荷-1の  $\text{Au}_{25}$  クラスターの特徴的な吸収ピーク (400、450、560、670、780 nm) を示した ( $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$ 、 $[\text{Au}_{25}(2\text{-PyET})_{18}]^-$  両方)。ESI-MS(Negative-mode)測定の結果、 $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}]^-$  の1ピークのみを観測し、ESI-MS(Positive-mode)測定の結果、 $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}\text{Na}_x]^{x-1}$  のピークを観測した。

### 4. 研究成果

単結晶 X 線回折測定を  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^- \cdot \text{Na}^+$  について行った結果を Figure 1 に示す。Figure 1A は  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^- \cdot \text{Na}^+$  の結晶構造の全体像、Figure 1B は Au 原子、S 原子のみを表示した簡略図である。 $\text{Au}_{25}$  構造は  $\text{Au}_{13}$  コアと 6 つの  $\text{Au}_2\text{S}_3$  からなるが、Figure 1C は  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  と  $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^-$  について、 $\sigma_h$  面上の 2 つの  $\text{Au}_2\text{S}_3$  を示したものである。 $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  と  $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^-$  の結晶構造を比較すると、Figure 1C 中の Au-Au 結合 ( )、Au-S 結合 ( ) の結合距離はほぼ同じである。しかし、 $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  内の Au-Au 結合 ( )、3.18 ) は、 $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^-$  (3.16 ) よりも少し長い。更に、2 種類の Au-S-Au 角度 (1、2) も異なっている ( $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  は 1: 88.6°、2: 99.7°、 $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^-$  は 1: 86.8°、2: 100.9°)。これらの違いにより、 $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  のリガンド殻は  $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^-$  より外側にある。これらの違いは、 $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  のカウンターイオン  $\text{Na}^+$  と  $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^-$  のカウンターイオン  $\text{TOA}^+$  ( $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ) $_4\text{N}^+$  のサイズ差に起因すると考えられる。Figure 1D は単結晶中の、(010)面上の  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^- \cdot \text{Na}^+$  の配列と、各クラスターを b 軸に沿って時計回りに 42.7°回転した(01-1)面上の  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^- \cdot \text{Na}^+$  の配列を示している。各クラスターは、Figure 1E に示した、C-H 間の相互作用によってのみ結合している。その積層配列はユニークであり、各クラスター同士が非常に密に配列をしている。

$[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]^-$  及び  $[\text{Au}_{25}(2\text{-PyET})_{18}]^-$  のメタノール溶液 (0.013 mM、3 mL) に特定量の HCl メタノール溶液 (500 mM) を加え、 $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}]^-$  表面のピリジル基をプロトン化した。吸収スペクトル測定の結果、プロトン化反応の進行に伴い 400、560 nm の吸収ピークが強まり、450、670、780 nm の吸収ピークが弱まった。これらの吸収スペクトルの変化はプロトン化反応の進行を意味する。ESI-MS 測定では、PyET が 2~4 個プロトン化した  $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18-x}(\text{PyET} \cdot \text{H}^+)_x]^{x-1}$  ( $x=2-4$ ) のピークを観測した。 $^1\text{H}$  NMR 測定により、プロトン化反応をさらに詳細に観察した。プロ

トン化反応は $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}]^-$ メタノール溶液 (22 mM、0.6 mL) に  $\text{DCI-D}_2\text{O}$  (50 mM、16  $\mu\text{L}$ ) を滴下することにより行った。プロトン化反応の進行に伴い、ピリジン管のプロトンピークは高磁場側にシフトした。 $\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}$  構造中、外側に位置する 6 個の PyET と内側に位置する 12 個の PyET のプロトン化反応速度を比較した結果、外環境の影響を受けやすい外側の PyET の方が速く反応が進むことが分かった。また、 $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}]^-$  中の PyET と PyET 単体のプロトン化反応が完了するのに必要な DCI 量を比較した結果、構造中に縛られている  $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}]^-$  中の PyET の方がより多くの DCI 量を必要とすることが分かった。更に、プロトン化した  $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}]^- \cdot \text{x}(\text{PyET} \cdot \text{H}^+)$  に NaOH または NaOD を加えると、可逆的に脱プロトン化反応が起きることが、吸収スペクトル測定、 $^1\text{H}$  NMR 測定により確かめられた。プロトン化前後で  $[\text{Au}_{25}(\text{PyET})_{18}]^-$  の溶解性も変化した。例えば  $[\text{Au}_{25}(2\text{-PyET})_{18}]^-$  は、プロトン化前は DCM などの有機溶媒に可溶であるが、プロトン化後は水溶媒に可溶であった。

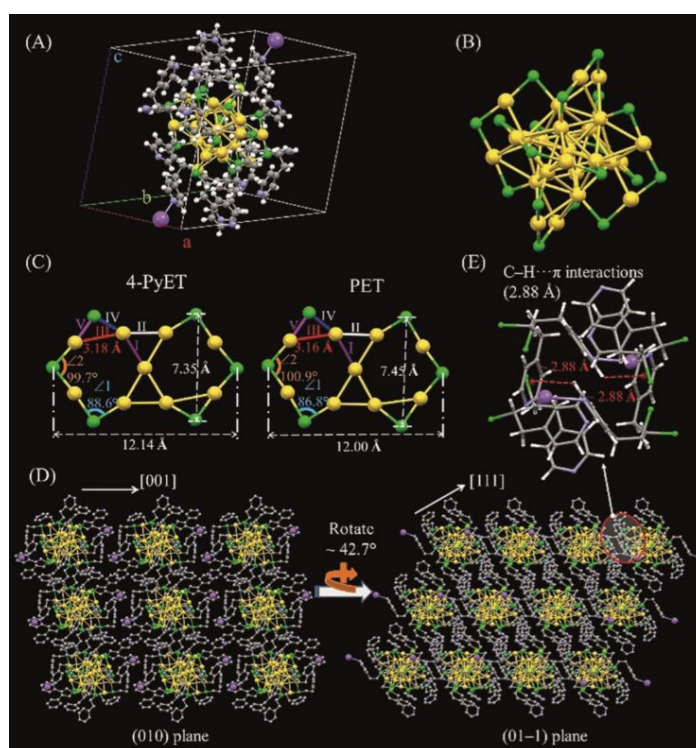


Figure 1. X-ray atomic structure of the  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}] \cdot \text{Na}^+$  clusters: A) overall structure-one disordered 4-PyET ligand and solvent molecules are removed for clarity; B)  $\text{Au}_{25}\text{S}_{18}$  skeleton of  $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]$ ; C)  $\text{Au}_2\text{S}_3$  staple motifs along  $\sigma_h$  planes of  $\text{Au}_{25}$  clusters capped by 4-PyET and PET ligands. Bond types: I, purple, core Au-core surface Au; II, white, core surface Au-core surface Au; III, red, core surface Au-motif Au; IV, blue, core surface Au-motif S; V: magenta, motif Au-motif S. Bond angles: 1, light blue, Au-S-Au-12 S atoms connected to one stapled gold atom and one gold atom vertex; 2: orange, Au-S-Au-6 S atoms connected to two stapled gold atoms. D) Views of  $3 \times 3$  superlattice along (010) and (01-1) planes; H atoms are omitted for clarity. E) C-H... $\pi$  interactions between adjacent layers; ligands are shown in wireframe mode for clarity. Au yellow, S green, C gray, N blue, H white, Na magenta.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yohei Ishida, Jun Suzuki, Ikumi Akita, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 34
2. 論文標題 Ultrarapid Cationization of Gold Nanoparticles via a Single-Step Ligand Exchange Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10668-10672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b02226	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 -
1. 著者名 Zhong Huang, Yohei Ishida, Kunihiro Narita, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 122
2. 論文標題 Kinetics of Cationic-Ligand-Exchange Reactions in Au <sub>25</sub> Nanoclusters	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 18142-18150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b05371	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 Ikumi Akita, Yohei ishida, Tetsu Yonezawa	4. 巻 23
2. 論文標題 COUNTING THE LAYER NUMBER OF FREE-STANDING MONTMORILLONITE NANOSHEETS USING ANNULAR DARK FIELD SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Clay Science	6. 最初と最後の頁 41-45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11362/jcssjclayscience.23.3_41	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 Kunihiro Narita, Yohei Ishida, Tetsu Yonezawa, Zhong Huang	4. 巻 123
2. 論文標題 Super Polycationic Molecular Compounds: Au <sub>144</sub> (SR <sub>+</sub> ) <sub>60</sub> Clusters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 21768-21733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b05319	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 Zhong Huang, Yohei Ishida, Tetsu Yonezawa	4. 巻 58
2. 論文標題 Basic [Au <sub>25</sub> (SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Py) <sub>18</sub> ] -Na <sup>+</sup> Clusters: Synthesis, Layered Crystallographic Arrangement, and Unique Surface Protonation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angew. Chem. Int. Ed.	6. 最初と最後の頁 13411-13415
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201908905	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 Ikumi Akita, Yohei ishida, Tetsu Yonezawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Atomic-scale imaging of a free-standing monolayer clay mineral nanosheet using scanning transmission electron microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 3357-3361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00758	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 -

[学会発表] 計4件(うち招待講演 2件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yohei Ishida
2. 発表標題 Emission enhancement of molecules on nanosheet materials: Surface- Fixation Induced Emission (S-FIE)
3. 学会等名 THE 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON AGGREGATION INDUCED EMISSION (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ishida, Y.
2. 発表標題 Supramolecular Photochemistry in Molecular Assemblies on 2D Inorganic Nanosheets
3. 学会等名 Asia Pacific Society for Materials Research Annual Meeting 2018 (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yohei Ishida, Zhong Huang, Kunihiro Narita, Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Kinetics of Cationic-Ligand-Exchange Reactions in Au <sub>25</sub> Nanoclusters
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Zhong Huang, Yohei Ishida, Kunihiro Narita, Tetsu Yonezawa
2. 発表標題 Kinetics of Cationic-Ligand-Exchange Reactions in Au <sub>25</sub> Nanoclusters
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
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