

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15499

研究課題名(和文)ヒドリドドーピングされた金クラスター：生成機構と反応性の理解の深化

研究課題名(英文)Hydride-doped gold clusters: elucidation of their formation mechanisms and reactivities

研究代表者

高野 慎二郎 (Takano, Shinjiro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40783957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：数十個程度までの金原子が集まってできた金クラスターは表面を配位子で適切に保護することで安定な化合物として単離できる。その原子数の違いがもたらすサイズ特異的な性質により、多彩な物性を発現するナノスケールの新たな機能性物質としての応用に注目が集まっている。本研究課題ではその中でも新たな系として見出した水素原子を内包する金クラスター群の性質と反応性を詳細に調べた。結果としてこれまで偶然に頼っていたクラスター合成を変革する原子精度での戦略的合成を可能にし、その性質をより深く理解することを可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の遂行により、これまで少数の研究者のみが合成可能であったいくつかの合金クラスターを再現性および収率・収量の面から凌駕する合成法を確立し、その基礎物性を明らかにできた。加えて、ほぼ偶然に頼らざるを得なかったクラスターの選択的合成も達成し、その興味深い特性も明らかにした。これらの結果は、配位子保護金クラスターの基礎的な理解を深化する重要な結果であり、それを基にした光エネルギー変換や触媒研究等の応用研究へ重要な知見を与えらる。

研究成果の概要(英文)：Gold clusters composed of a few tenth of atoms are isolatable chemical compounds when they are protected by organic ligands. Their novel size-dependent properties enable us to utilize them as a new class of functional materials at the nanoscale. In this research project, the properties and reactivities of novel hydrogen-containing gold clusters have been investigated in detail. The findings enable us to systematically synthesize a variety of gold clusters with reproducible manner and to investigate the fundamental properties of gold clusters.

研究分野：Cluster science

キーワード：配位子保護金超原子 配位子保護金クラスター 配位子保護合金クラスター

### 1. 研究開始当初の背景

一般に金クラスターの価電子は、クラスター全体に非局在化した軌道に収容される。この軌道が原子が持つ中心ポテンシャルと同様の角運動量量子数により量子化された殻構造を持つことから、金クラスターを”金超原子”としてみなした研究が現在活発に行われている。特に、表面を配位子で保護した金クラスターの金コアが、上述の金超原子と同様の電子構造を持つことから、配位子で保護された金クラスターを化学修飾された金超原子とみなし、その幾何・電子構造の相関を調べる研究も進展してきている。

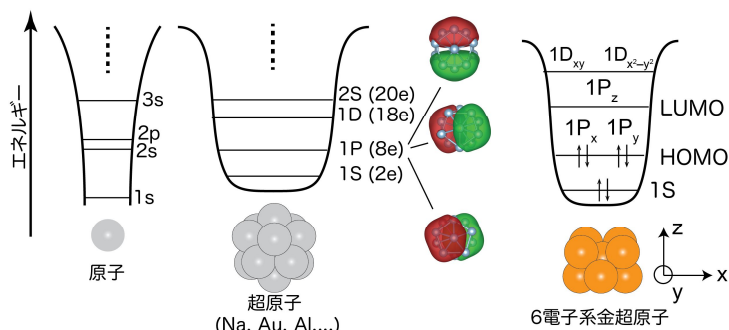


図 1. 超原子の概念と 6 電子系超原子の電子構造。

扁平構造を持つホスフィン保護  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  ( $\text{Au}_9$ ) や  $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  ( $\text{PdAu}_8$ ) では、3 つの超原子 1P 軌道が扁平な  $xy$  平面に分布した  $1P_x$  と  $1P_y$  軌道と、短軸方向に分布した  $1P_z$  軌道に分裂し、 $(1S)^2(1P_x)^2(1P_y)^2$  の電子配置をとる[図 1]。また LUMO である  $1P_z$  軌道は、配位不飽和な露出した金属原子の単軸方向に分布している。そこで、 $\text{Au}_9$  や  $\text{PdAu}_8$  に対して、金と同程度の電気陰性度を持つ水素をヒドリドとして作用させることで、ヒドリドが形式的に 2 電子を供与し 8 電子系の超原子を得ることができるのではないかと考えた。実際に、ヒドリドの吸着反応は円滑に進行し、8 電子系の超原子を得ることができた。さらに、ヒドリドドーブした金クラスターが、8 電子の閉殻構造を保ったまま核成長反応することを実証することができた[S. Takano *et al.* JACS 2018 140, 8380 および 12314]。

金クラスターの配位子として良く用いられる硫黄やリンといった元素よりもヒドリドは原子半径が小さく、クラスター表面上の比較的込み入ったサイトにもアクセスできると期待できる。そのため、ヒドリドドーブという方法論を発展させることは研究代表者が一貫して行ってきた金超原子の合成法の開発やその性質の評価に関する研究をさらに推し進め、超原子の自在な変換や電子的性質の制御、究極的には超原子に特徴のある反応性を利用した触媒反応への展開などの発展に繋がると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究課題では研究代表者が独自に見出した、配位子保護金クラスターに対するヒドリドドーピングという方法の必要条件をあぶり出すことで水素を含むクラスターの合成を達成し、ヒドリドドーブにより安定クラスターを幾何・電子的に活性化させることで、それまでに報告例のない、高効率・高選択的なクラスター合成反応を開発することを目的とした。この方法開発により、より簡便で信頼性の高いクラスター合成法を可能にし、これまで合成の難しさの影に隠れていたクラスター特有の性質を明らかにする研究の起爆剤となることを期待した。

### 3. 研究の方法

一般式  $[\text{MAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{n+}$  ( $M = \text{Au}$  ( $n = 3$ );  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  ( $n = 2$ )) で表されるホスフィン保護クラスターは容易に高収率 (50~70 %) でグラムスケールを合成できる。申請者はこれらのクラスターにヒドリド源として  $\text{NaBH}_4$  を添加することで、瞬時にほぼ定量的に  $[\text{HMAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{(n-1)+}$  クラスターが生成することを NMR 分光法および質量分析法によって明らかにしていた。この H ドープクラスターは一価の貨幣金属ハロゲン錯体を取り込み、核成長したクラスターを与えることも明らかにしていた。この方法をさらに拡張し、金(I)錯体のアニオンをチオレート( $\text{RS}^-$ )や末端アルキニル( $\text{RC} \equiv \text{C}^-$ )にした場合、それらの配位子で保護された金クラスターを与えることを予想し、実験を行った。

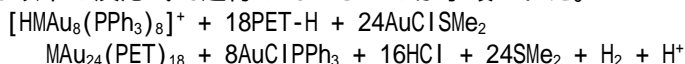
合成実験の具体的な内容としては、まず、種々の  $\text{Au(I)-SR}$  錯体や、 $\text{Au(I)-C} \equiv \text{CR}$  錯体を溶液中で可溶種として調製したのち、別途発生させた  $\text{HMAu}_8$  クラスターの溶液に添加することで粗生成物を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、得られた生成物は紫外可視吸収分光法、単結晶 X 線回折法、NMR 分光法等の機器分析により同定し、評価した。

### 4. 研究成果

ヒドリドドーブを鍵とする原子精度表面変換反応の開拓[JACS 2019, 141, 15994]

ヒドリドドーブにより活性化されたホスフィン保護金クラスターの表面変換反応を検討した。まず、チオールへの変換反応を詳述する。フェニルエタンチオール(PET-H)を典型的なチオールとして、付加反応の条件検討を行なった。結果として、 $\text{HMAu}_8:\text{PET-H}:\text{AuClSMe}_2$  錯体を 1:18:24 で混合した時に、一般式  $[\text{MAu}_{24}(\text{SR})_{18}]^0$  ( $M = \text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) クラスターが収率よく ( $\text{Pd} = 63\%$ ;  $\text{Pt} = 77\%$ )

M を基準として)得られることがわかった。粗生成物に含まれる副生成物の解析から、この反応は以下の反応式で進行していることが示唆された。



HMAu<sub>8</sub> クラスタから最終生成物である MAu<sub>24</sub> クラスタに転換させるには 16 当量の Au(I) が最低必要であるが、24 当量加えることで反応中に遊離する PPh<sub>3</sub> を捕捉し、逆反応を阻害することがこの反応の高収率・高選択的な転換を可能にしていることが理解される。また、同じ反応条件で、HMAu<sub>8</sub> ではなく MAu<sub>8</sub> クラスタを使用したところ、生成物は痕跡量程度生成したのみであった。この結果から、MAu<sub>8</sub> クラスタに対する H<sup>-</sup> ドープがクラスタを電子的に活性化することが、この反応を開始させる重要な鍵ステップであることも見出した。この高収率・高選択性を生かし、合成のスケールアップを検討したところ、分析的に純粋な [MAu<sub>24</sub>(PET)<sub>18</sub>]<sup>0</sup> クラスタを 200 mg 程度、50 %以上の収率で合成できることを明らかにした。

次に異なるアニオン性配位子である末端アルキニルを利用して同様の反応条件で実験を行ったところ、新奇な [MAu<sub>24</sub>(C<sup>-</sup>CAr<sup>F</sup>)<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> (M = Pd, Pt; Ar<sup>F</sup> = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) クラスタを単離した。チオラートの時と同様、その収率は M ベースで Pd の時 62 %、Pt の時 49 %であり、高い選択性で最終生成物に転換されていることが明らかになった。本方法の優位点である配位子の網羅的探索が容易に可能であることを生かし、アルキニルの側鎖に様々な官能基を持つアルキンを利用したところ、3 位にニトロ基を持つフェニルアセチレンでのみ目的クラスタが生成し、他のアルキンでは安定クラスタが全く得られなかった。これは、配位子の電子求引性が極めて高くないと、クラスタが安定化されないことを示しており、クラスタの電子構造が配位子の電子構造に強く影響される、共役系を持つアルキニル配位子ならではの性格が強く示された結果となった。

実際に、本研究で合成した種々のクラスタを使って電気化学測定による酸化還元電位の決定を行ったところ、チオレート配位子よりもアルキニル配位子で保護された時、クラスタの酸化電位が 1.2 V も上昇し、酸化に対して安定であることがわかった。この理由は完全には解明できていないものの、チオレートよりもアルキニルの方が電子親和力が大きく、クラスタ上に結合したアルキニルはより強く金属コアの電子を引きつけ、結果的にコアの形式正電荷を高めることで、コアに束縛された価電子が安定化を受けたと推察した。配位子上に引き付けられた負電荷は強い電子求引性を持つ側鎖で安定化されるため、電子求引性の高いアルキニルでない安定クラスタが生成しないことも矛盾しない。

これらの結果は、配位子保護合金クラスタを高効率・高選択的合成する新奇な方法の提案であり、周辺研究分野への波及効果が大きいと認められ、*J. Am. Chem. Soc.* 誌に筆頭著者かつ責任著者の一人として論文が掲載された。加えて、特筆すべき結果と認められ、本研究論文は *J. Am. Chem. Soc.* 誌の表紙を飾った。

また、得られた PtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> クラスタは理論計算により水素を内包した状態でも安定であることが示唆されていたことから、このクラスタに対するヒドリドドーピングを検討した。中性 PtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> クラスタは半閉殻 6 電子系クラスタであるため、形式的に 2 電子をもつ H<sup>-</sup> を導入することで、閉殻 8 電子系クラスタ [HPtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup> になり、安定化されることを期待したからである。実際には PtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> に対し、ヒドリド源として NaBH<sub>4</sub> を作用させたところ、期待した [HPtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup> は確認できず、H<sup>+</sup> が脱離した種に対応する閉殻 8 電子系クラスタ [PtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> のみが見られた。この結果はたとえ理論計算により安定であると示唆されていても、金超原子コアが完全に配位子で被覆されていると、より安定な水素脱離種が形成してしまうことを示唆している。一方、この検討で得られた [PtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> クラスタと PtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> クラスタを反応させたところ、8 電子系クラスタが還元剤として働き、均一化が起き、開殻 7 電子系クラスタ [PtAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup> が定量的に生成することを発見した。これはクラスタ表面が絶縁層で覆われていても電子移動反応が起きることを示唆しており、新たなクラスタ合成法の端緒となりうる重要な結果である。この結果は *J. Am. Chem. Soc.* 誌に掲載された。

#### クラスタ多量体の標的合成法開発[ACIE 2021, 60, 645]

上述の表面変換反応では、ヒドリドドーパされ活性化されたホスフィン保護クラスタに金-チオレート錯体を作用させることで達成された。この時得られる MAu<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub> クラスタは正二十面体 M@Au<sub>12</sub> コアの表面を Au<sub>2</sub>(SR)<sub>3</sub> 錯体が保護した構造をしている。この錯体を表面変換反応の反応剤として用いると、クラスタが多量化したような生成物を得られるのではないかと着想し、実験を行った。[HMAu<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>]<sup>+</sup> クラスタ (M = Pd, Pt) と [M' Au<sub>24</sub>(SR)<sub>18</sub>]<sup>-</sup> クラスタ (M' = Pd, Pt) を反応させたところ、一般式 MM' Au<sub>36</sub>(SR)<sub>24</sub> クラスタを高選択的に合成することに成功した。このクラスタの構造は正二十面体 M@Au<sub>12</sub> コアが Au<sub>3</sub> ユニットを共有してできた双二十面体 MM' Au<sub>21</sub> をコアとして持ち、その表面が Au-SR 錯体を保護された構造であった。この結果は ACIE 誌に掲載された。このようなクラスタ融合反応はほぼ例がなく、特に標的とした構造を狙って合成する取り組みは本手法が初めてである。この方法を今後進展させることで、本当に未知の多量体を合成できる可能性があり、現在検討を進めている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ito Emi, Takano Shinjiro, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 60
2. 論文標題 Controlled Dimerization and Bonding Scheme of Icosahedral M@Au <sub>12</sub> (M=Pt, Pd) Superatoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 645 ~ 649
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202010342	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 Hirai Haru, Takano Shinjiro, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 59
2. 論文標題 Understanding Doping Effects on Electronic Structures of Gold Superatoms: A Case Study of Diphosphine-Protected M@Au <sub>12</sub> (M = Au, Pt, Ir)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 17889 ~ 17895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00879	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 Suyama Megumi, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 124
2. 論文標題 Synergistic Effects of Pt and Cd Codoping to Icosahedral Au <sub>13</sub> Superatoms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 23923 ~ 23929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c06765	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 Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 143
2. 論文標題 Chemically Modified Gold/Silver Superatoms as Artificial Elements at Nanoscale: Design Principles and Synthesis Challenges	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1683 ~ 1698
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c11465	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 Suyama Megumi, Takano Shinjiro, Nakamura Toshikazu, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 141
2. 論文標題 Stoichiometric Formation of Open-Shell [PtAu <sub>24</sub> (SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Ph) <sub>18</sub> ]- via Spontaneous Electron Proportionation between [PtAu <sub>24</sub> (SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Ph) <sub>18</sub> ] <sup>2-</sup> and [PtAu <sub>24</sub> (SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Ph) <sub>18</sub> ] <sup>0</sup>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14048 ~ 14051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06254	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 Takano Shinjiro, Ito Shun, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 141
2. 論文標題 Efficient and Selective Conversion of Phosphine-Protected (MAu <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> + (M = Pd, Pt) Superatoms to Thiolate-Protected (MAu <sub>12</sub> ) <sub>6</sub> + or Alkynyl-Protected (MAu <sub>12</sub> ) <sub>4</sub> + Superatoms via Hydride Doping	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15994 ~ 16002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b08055	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 Ito Shun, Takano Shinjiro, Tsukuda Tatsuya	4. 巻 10
2. 論文標題 Alkynyl-Protected Au <sub>22</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CR) <sub>18</sub> Clusters Featuring New Interfacial Motifs and R-Dependent Photoluminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 6892 ~ 6896
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.9b02920	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 陶山 めぐみ , 高野 慎二郎 , 中村 敏和 , 佃 達哉	4. 巻 18
2. 論文標題 クラスター間の自発的電子移動による開殻系クラスター [PtAu <sub>24</sub> (SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Ph) <sub>18</sub> ]-の化学量論的生成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ナノ学会会報 = The bulletin of the Society of Nano Science and Technology	6. 最初と最後の頁 21~26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Shinjiro Takano and Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Hydride-Doped Gold Clusters: Syntheses, Structures, and Transforamtions
3. 学会等名 The 76th Fujihara Seminar International Workshop on Designer Nanocluster Materials - From Gas Phase to Condensed Phase - (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shinjiro Takano, Shun Ito, Tatsuya Tsukuda
2. 発表標題 Development of precise transformation reactions of gold superatoms initiated by hydride doping
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高野慎二郎, 伊藤駿, 佃達哉
2. 発表標題 ヒドリドドーブ金超原子を利用した精密変換反応の開発
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高野慎二郎, 伊藤駿, 佃達哉
2. 発表標題 ヒドリドドーピングを鍵とする金超原子の精密変換反応の開拓:表面化学修飾
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019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
---------	---------