

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04805

研究課題名（和文）分子性金属クラスターの超分子化学

研究課題名（英文）Supramolecular chemistry of molecular metal clusters

研究代表者

石田 洋平（ISHIDA, Yohei）

九州大学・総合理工学研究院・准教授

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）：本研究では、原子精度で精密な分子性金属クラスター化合物の超分子化学的な修飾手法の開発を行った。まず、新規なクラスター材料の合成とその表面における配位子の選択的化学反应手法の確立を行った。表面にピリジル基を有する金25量体クラスターを合成し、クラスター表面へのメンシュトキン反応により表面のカチオン電荷数の段階的制御が可能であることを見出した。合成した塩基性クラスター表面に対して金属イオンの配位を行うことで、表面に光触媒反応活性を与えることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子精度で精密に合成された金属クラスター化合物は、従来の金属ナノ材料とは異なる特異な機能を発現する。例えば、高効率な光触媒や発光素子、光学材料などの応用につながると期待される。化石資源の大量消費に伴うエネルギー危機、二酸化炭素の大量排出による気候変動への懸念が深刻な問題である中、本成果を基に高機能なクラスター材料の開発が進展することで、化石資源依存のエネルギー消費システムから自然循環エネルギーシステムへの転換に資することができる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we developed a supramolecular chemical modification method for precisely constructing molecular metal cluster compounds with atomic precision. Firstly, we established a synthetic method for new cluster materials and a selective chemical reaction method on their surfaces using coordinating ligands. We synthesized a gold 25-atom cluster with pyridyl groups on the surface, and found that the number of cationic charges on the cluster surface could be stepwise controlled by the Menscutkin reaction. By coordinating metal ions onto the basic cluster surface, we succeeded in imparting photocatalytic reaction activity on the surface.

研究分野：物理化学

キーワード：金属ナノ粒子 クラスター 超分子 光化学 光触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

数 10 個程度の金属原子からなる極小の分子組成クラスター化合物は、数百個以上の金属原子からなるナノ粒子が示す局在表面プラズモン共鳴とは本質的に異なる分子的な離散性電子構造に由来する特徴的な光学的挙動を示す。近年、チオラートなどの有機配位子を利用した分子的な単一組成金属クラスターの合成・同定が飛躍的に進展し、光学特性・電子構造の金属数・幾何構造への依存性などのユニークな諸性質が明らかにされつつある。

1990 年代後半から始まり爆発的に発展している金属クラスター分野だが、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。申請者は 2016 年から現在までに独自の有機合成化学的アプローチにより反応中間体の安定性・溶解性を高めることで従来の問題を解決し、4 級アンモニウムやピリジル基を有するカチオン性・塩基性チオラート配位子を用いた分子組成金クラスター合成に世界で初めて成功してきた。

2. 研究の目的

金属クラスターの利用はこれまで「サイズの小さなナノ粒子」としての触媒特性や発光材料として利用したバイオマーカーなどに限られてきたが、申請者らがカチオン性・塩基性クラスターの合成に成功したことで、静電相互作用(アンモニウム、ピリジニウムなどのカチオン性置換基)や配位結合(ピリジル基、アミノ基などの塩基性置換基)を利用し、これまで単独(1 粒子)の基礎化学のみを扱ってきた金属クラスターを新たに超分子化学系へと展開することが可能となった。このような背景のもと、本研究では「分子性金属クラスターの超分子化学」の確立を目指す。

3. 研究の方法

カチオン性電荷を有する分子性金属クラスターを独自の手法で合成した。まず、4-pyridineethanethiol (4-PyET)を用い金原子 25 個で構成される安定組成のクラスター化合物 $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]$ を合成した。次に、合成したクラスター表面のメンシュトキン反応(ピリジル基のメチル化)により、表面のカチオン電荷数を段階的に制御した。 $\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}$ (1 mg, 0.13 μmol)を DMF (1 mL)に溶解させ、メチル化剤として硫酸ジメチルもしくはメチルトリフラート (240 μmol)を加え反応させた。

本試料を使用し、 CO_2 光還元反応を行った。DMF の体積に対して TEA(1.13 g/ml)の体積が 10% 量になるよう DMF/TEA 混合液を調整した。DMF 9 mL、トリエタノールアミン 1 mL の混合液に Au クラスター(3.17 mg)を溶解した。バイアルを高純度 CO_2 ガスで 15 分間バブリングさせ十分に CO_2 を飽和状態にした。光還元反応は室温、常圧下で 16 時間行った。可視光源には Penn PhD Photoreactor M2(励起波長 450 nm)を照射に用いた。光反応後、生成ガス 0.10 mL をガスクロマトグラフ(島津 Nexis GC-2030)で分析した。

4. 研究成果

得られたクラスターは、コア電荷 -1 の Au_{25} クラスターの特徴的な吸収スペクトル(400、450、560、670、780 nm)を示した。エレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS、Negative-mode)測定の結果、 $[\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_{18}]$ のピークのみを観測し、目的物の合成を確認した。また、メンシュトキン反応を ESI-MS で追跡したところ段階的な反応進行が確認され、ほぼ半数の表面置換基がカチオン化されたクラスター： $\text{Au}_{25}(4\text{-PyET})_9(4\text{-PyET-CH}_3)_9$ の新規合成に成功した(図)。

また、塩基性表面への金属カチオン(Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+})を配位させることで、 Au_{25} コアから配位された金属カチオンへの電荷移動を起こし、その金属カチオンを活性点とした光反応系の開発を行った。その挙動を吸収スペクトル測定により追跡したところ、吸着点に対して半 mol の金属カチオンを混合した場合は配位による複数のクラスター間の架橋により著しい凝集と可視領域の散乱が見られたが、等 mol 程度の金属カチオンを攪拌下で混合した場合には凝集が見られず均一な「金属クラスター - 金属カチオン配位化合物」が調整できた。定常発光スペクトル測定からは、表面に金属カチオンを段階的に配位させるにつれ $\text{Au}_{25}[4\text{-PyET}]_{18}$ の発光強度が減少し、 Au_{25} クラスターから表面に配位した金属カチオン部位へ電子移動反応が進行していることを確認した。また、励起寿命測定を行ったところ、金属カチオンを配位する前と比べ、金属カチオンを配位した後の金クラスターの励起寿命が著しく減少した。単独の $\text{Au}_{25}[4\text{-PyET}]_{18}$ は長寿命の成分である約 800 ns の寿命と、短寿命成分である 1 ns 程度の成分を示した。一方で、金属カチオンを配位させた試料では、一様に長寿命成分が観察されず、短寿命成分が約 1 ns の寿命で

観察された。金クラスター表面の 4-ピリジンエタンチオール の N に金属カチオンが配位し、新たに電子移動の経路ができたことで、それまで発光する働きをしていた電子が新しくできた電子の移動経路により失活したためであると考えられる。金属イオンの安定な配位は XPS 測定によっても確かめ、配位前後の N 原子と配位金属原子のピーク位置変化を確認したところ、N 原子においては配位後にピークが高エネルギー側にシフトしていることが確認でき、配位金属原子においてはピーク位置が低エネルギー側にシフトした。CO₂ 還元光触媒反応の結果、最適条件下において CO の発生量が 40 nmol · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹、H₂ の発生量が 9.1 nmol · g_{cat}⁻¹ · h⁻¹ であった。副反応として水分子からの水素生成が進行したが、主反応は想定通り CO₂ から CO への 2 電子還元であることが確認できた。溶媒の選択などの問題点を今後克服する必要があるが、超分子化学的な表面設計により金属クラスターを光触媒として機能させることに成功した。

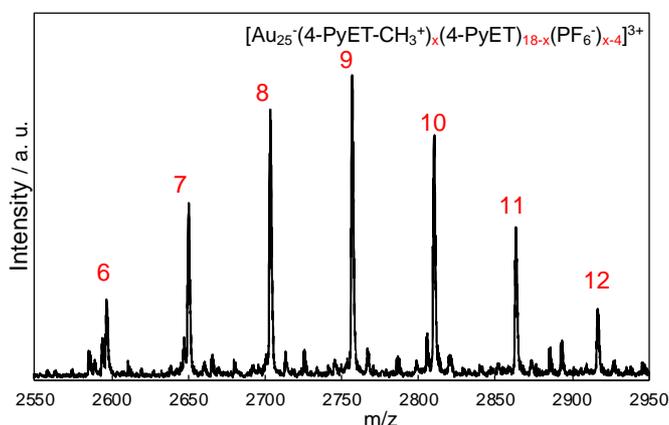
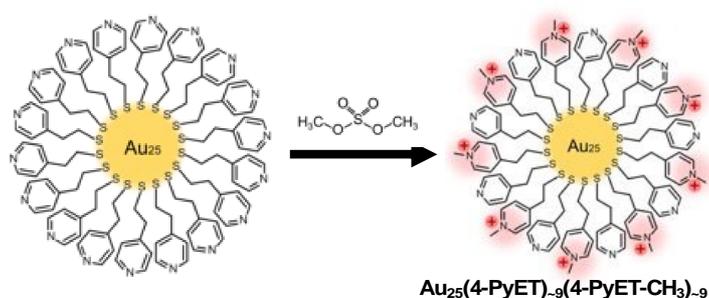


図. 分子性 Au₂₅ クラスタ (Au₂₅(4-PyET)₉(4-PyET-CH₃)₉) の新規合成と ESI 質量分析による評価

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 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ikumi Akita, Yohei Ishida, Tetsu Yonezawa	4. 巻 2
2. 論文標題 Mixed-Metal-Atom Markers Enable Simultaneous Imaging of Spatial Distribution in Two-Dimensional Heterogeneous Molecular Assembly by Scanning Transmission Electron Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Meas. Sci. Au	6. 最初と最後の頁 542-546
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsmesuresciau.2c00043	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 Kunihiro Narita, Yohei Ishida, Shuichi Nukui, Zhong Huang, Tetsu Yonezawa	4. 巻 12
2. 論文標題 Surface Menshutkin SN2 Reaction on Basic Gold Clusters Provides Novel Opportunities for the Cationization and Functionalization of Molecular Metal Clusters	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 11761-11765
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.1c03498	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 Yohei Ishida	4. 巻 94
2. 論文標題 Manipulation of Precise Molecular Arrangements and Their Photochemical Properties on Inorganic Surfaces via Multiple Electrostatic Interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 2886-2897
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210303	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 Donghoon Lee, Yohei Ishida, and Tetsu Yonezawa	4. 巻 39
2. 論文標題 Unexpected Reactivity of Cationic-to-Cationic Thiolate Ligand- Exchange Reaction on Au ₂₅ Clusters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 8435-8440
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.3c00499	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 Yohei Ishida	4. 巻 40
2. 論文標題 Atomic-Scale Imaging of Clay Mineral Nanosheets and their Supramolecular Complexes through Electron Microscopy: A Supramolecular Chemist's Perspective	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6065-6076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.3c03779	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8件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 イドンフン、石田洋平、米澤徹
2. 発表標題 Au ₂₅ (SR) ₉ (SR ⁺) ₉ クラスターのカチオン性リガンド交換反応における特異な反応性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部 2023年冬季研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 成田国広、石田洋平、米澤徹
2. 発表標題 Au ₂₅ クラスター表面でのメンシュトキン反応による中性配位子のカチオン化
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田洋平、秋田郁美、米澤徹
2. 発表標題 多重静電相互作用による二次元分子配列構造制御と電子顕微鏡による可視化
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yohei Ishida
2. 発表標題 Manipulation of Precise Molecular Arrangements and Their Photochemical Processes via Multiple Electrostatic Interactions
3. 学会等名 Joint Symposium of Engineering & Information Science & WPI-ICReDD in Hokkaido University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田洋平, 秋田郁美, 米澤徹
2. 発表標題 多重静電相互作用による二次元分子配列制御と電子顕微鏡による可視化
3. 学会等名 日本顕微鏡学会北海道支部講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yohei Ishida
2. 発表標題 Manipulation of Precise Molecular Arrangements and Their Functions on Two-dimensional Coulombic Fields
3. 学会等名 日本化学会春季年会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 石田洋平
2. 発表標題 多重静電相互作用によるナノ構造制御と機能性
3. 学会等名 ナノ学会第21回大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap
<https://researchmap.jp/kumajuuro>

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			
米国	Northern Arizona University			