

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390017

研究課題名(和文)強い相互作用を有する錯体/金クラスター複合材料の構築と触媒反応への応用

研究課題名(英文) Synthesis and application for catalysts of complex/gold cluster composite material with strong interaction

研究代表者

坂本 雅典 (Sakamoto, Masanori)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：60419463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポルフィリンが平面的に配位した金クラスター(接合金クラスター)を合成し、その触媒能の評価を行った。金原子数およそ24,55,100,309個のクラスターに対し、ポルフィリンを面として有するサンドイッチ、四面体、立方体、14面体状の構造を有するクラスターの合成に成功した。接合金クラスターにおいては、強い相互作用が生じていることが分光学的に明らかになった。そこで、アルコールの酸化反応の触媒活性を評価したが、活性を得ることはできなかった。触媒能を評価するという観点からは、目的を達成したとは言い難いが、クラスターの合成、触媒応用に寄与できる知見を得ることができ、優れた業績を上げた。

研究成果の概要(英文)：For the application of π -metal interaction to the catalysis, we synthesized various porphyrin-face coordinated gold cluster and investigated their catalytic activity for alcohol oxidation. I have synthesized sandwich, tetragonal, cubic, cuboctahedral like nanostructure composed by 24, 55, 100, 309 gold atoms and 2, 4, 6, 14 porphyrins, respectively. The π -metal interaction between the porphyrin and gold cluster was elucidated by spectroscopic method. Unfortunately, catalytic activity of these clusters was poor owing to the complete coverage of the cluster surface by planer molecules. In the term of this experiment, I reported various insights for the synthesis and catalytic application of π -conjugated molecule-coordinated clusters. The insight obtained through this experiment can contribute the development of synthesis and catalytic application of metal clusters.

研究分野：ナノ材料

キーワード：クラスター ポルフィリン 触媒 有機 無機複合材料

1. 研究開始当初の背景

金クラスターは春田らの報告以来、実用化に向けて爆発的に研究が進んでいる触媒であり、その活性には金クラスターの電子状態が密接に係わっていることが明らかになっている(例えば、M. Haruta, *Chem. Record* 3, 75, 2003.)。高い触媒能をもつ均一系金クラスター触媒を開発するには、金クラスターと担体、もしくは保護配位子の相互作用によって生じる電子的な相互作用を理解し、触媒反応に応じた適切な接合界面の設計を行うことが必要不可欠である。

本プロジェクトでは、優れた触媒活性が期待でき、なおかつ錯体とナノ粒子の間に強い電子的相互作用が生じるポルフィリン接合金クラスターを合成し、その相互作用と触媒能の関係を系統的に調査することにより新規触媒の開発につなげることをめざした。

接合金クラスターとは、金属クラスターに対してポルフィリン等の共役平面分子が“面”で接した構造を持つ複合粒子である。従来の機能性分子修飾クラスターは合成上の問題から、金属ナノ粒子に対し錯体が“点”で配位したものであったが、これは金属クラスターと分子の間の強い相互作用を妨げ、外部空間から金属表面へのアクセスを妨げるといった問題があった。これに対し、接合金クラスターは機能性分子が金クラスターに対し面で接することにより、分子-金属間の強い軌道混成により非常に強い電子的な相互作用が起こることが申請者らの研究で明らかになっている(M. Sakamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 816-819, 2012.)。接合金クラスターはポルフィリンと金クラスターの軌道の混成により金クラスターの電子状態が大きく変化することが期待されるため、この電子状態の変化を利用することにより、全く新しい触媒能が発現することが期待できる。

現在、金クラスターの触媒への利用を目指

した様々な接合界面の研究が全世界で盛んにおこなわれているが、接合金クラスターの触媒活性の研究例はなく、本研究は触媒活性を支配する新しい原理の発見や新規触媒の創製に結び付く可能性が高い。

2. 研究の目的

本研究の目的は、全く新しい概念に基づいたクラスター触媒である接合金クラスターを合成し、接合の形成による軌道混成、電子状態の変化が金クラスターの触媒能に与える影響を明らかにすることにより、新たな触媒を創製することである。

金クラスターの活性には金クラスターの電子状態が密接に係わっていることが明らかになっている。金クラスターと担体、もしくは保護配位子の接合によって生じる電子的な相互作用を理解し、その触媒能への影響を評価することができれば、新しい原理で働く触媒、今までにないような化学反応を進める触媒など、様々な新規触媒の創製に貢献できる。

そこで、本研究では、ポルフィリンの電子と金クラスターの間に関与する相互作用と触媒能の関連性を評価するために、研究期間内に様々な構造を有する一連のポルフィリン接合金クラスターを作成し、ポルフィリン-金クラスター間に働く相互作用および触媒能の系統的な調査を行う。

3. 研究の方法

研究目的を達成するためには、一連のポルフィリン接合金クラスターを合成してその相互作用を調査し、触媒活性との関連性を解明する必要がある。そこで、接合ナノ粒子の合成と構造解析、相互作用の調査と触媒活性の評価を段階的に実施する。相互作用の詳細を解明した上で、得られたデータを基に材料開発を行い、最終的な目標である新規触媒の開発を達成する。

具体的には、ポルフィリン環と金クラスター

一間に働く相互作用の距離依存性を調査するため、金クラスターに配位するアセチルチオフェノール基をポルフィリンのメソ位に有するポルフィリン誘導体 tetrakis-5 α ,10 α ,15 α ,20 α -(2-acetylthiophenyl) porphyrin (SC₀P) と、ポルフィリンのメソ位のフェニル基とアセチルチオ基の間にメチレンおよびエチレンを有する tetrakis-5 α ,10 α ,15 α ,20 α -(2-acetylthiomethylphenyl) porphyrin (SC₁P)、tetrakis-5 α ,10 α ,15 α ,20 α -(2-acetylthioethylphenyl) porphyrin (SC₂P) を合成する。SC_nP (n = 0 ~ 2) 保護 π 接合金クラスター (SC_nP-AuCs) は、低温条件下、液相中において SC_nP の存在下で NaBH₄ を用いて金イオンを還元することにより行う。得られた SC_nP-AuCs はリサイクル式サイズ排除クロマトグラフィー (GPC) を用いて精製分離し、その構造は HAADF-STEM、クライオ TEM、元素分析、STM などを用いて決定する。

ポルフィリン 金属ナノ粒子間の相互作用については吸収スペクトル測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定等により明らかにする。触媒能の評価は金クラスターでよく知られているベンジルアルコールの酸化反応を行い、NMR、ガスクロマトグラフ (GC)、もしくはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いて活性を評価する。相互作用発現の支配因子である金クラスターとポルフィリンの距離、配向、ポルフィリンの中心金属が触媒活性に及ぼす影響を調べ、最適な条件を探る。

4. 研究成果

本研究の目的は、 π 接合金クラスターを合成し、 π 接合が金クラスターの触媒能に与える影響を明らかにすることにより、新たな原理で動作する触媒を創製することである。このため、研究期間内に一連のポルフィリン π 接合金クラスターを作成し、ポルフィリン-

金クラスター間の相互作用および実際の触媒能を系統的に調査した。

ポルフィリン環と金クラスター間に働く相互作用の距離依存性を調査するため、アセチルチオフェノール基をポルフィリンのメソ位に有するポルフィリン誘導体 (SC₀P) と、ポルフィリンのメソ位のフェニル基とアセチルチオ基の間にメチレンおよびエチレンを有する SC₁P と SC₂P を合成した。SC_nP (n = 0 ~ 2) 保護 π 接合金クラスター (SC_nP-AuCs) は、低温条件下、液相中において SC_nP の存在下で NaBH₄ を用いて金イオンを還元することにより行った。得られた SC_nP-AuCs はリサイクル式の GPC を用いて分離、精製した。

得られた SC₀P-AuC の構造を HAADF-STEM と元素分析を用いて調査した結果、組成式 Au₃₀₉(SC₀P)₁₄ であり、14 枚の SC₀P が金クラスター表面に平面配位していることが示唆された。次に、SC₁P-AuC と SC₂P-AuC の構造を、MALDI-TOF-MS、ICP-AES、STM を用いて調査した結果、組成式 Au₆₅(SC₁P)₆ と Au₆₆(SC₂P)₆ が得られ、これらはすべてのポルフィリンが金クラスターに平面配位した立方体型ナノ構造体であることが示唆された。

SC_nP-AuCs において、ポルフィリン クラスター間に働く相互作用を調査するために、吸収スペクトル測定を行った。この結果、SC₂P-AuCs < SC₁P-AuCs < SC₀P-AuCs の順にポルフィリンの Soret 帯のレッドシフトとブロード化が観測され、共役分子とクラスターの距離が近づくにつれて強い軌道混成が起こっていることが明らかになった。また、ポルフィリンが平面ではなく、垂直に配位したポルフィリン保護金クラスターについても吸収スペクトル測定を行ったが、この場合は配位による Soret 帯の変化は緩和された。このことから、クラスター上での分子配向が共役分子と金クラスターの軌道混成にお

いて非常に重要な役割を果たしていることが示唆された。

さらに、 SC_nP -AuCs の過渡吸収測定をおこなった結果、Soret 帯の励起によりエキシプレックス (励起 CT 帯) に相当する吸収が観測された。この結果も、ポルフィリンと金クラスターの間で、基底状態で非常に強い電子の相互作用が働いていることを裏付けている。

残念ながら、期間中に合成に成功した金クラスターは、ポルフィリンの強い保護能のため、基質がクラスターに接触できず、触媒能を示さなかった。このため、当初の目的である触媒能を評価するという観点からは、目的を達成したとは言い難いが、この研究を通じ様々な π 共役分子修飾金属クラスターの合成に成功した。また、期間内での達成は難しかったが、基質が配位可能な構造を有する π 共役配位子の合成も進めており、すでにプロトタイプとなる分子での金クラスターの合成を進めている。

これらの結果を総合すると当初の予定通りに研究は進まなかったが、現在の方法の抱える問題点を洗い出すことには成功した。また、研究を通じて 共役分子と金クラスター間に働く相互作用を明らかにすることができ、新規クラスターの合成、触媒応用に寄与できる様々な有用な知見を得ることができた。したがって、今後のクラスター合成、触媒研究の発展に貢献する優れた業績を上げたと考えられる。

5 . 主な発表論文等

(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 12 件)

M. Sakamoto, K. Inoue, M. Okano, M. Saruyama, S. Kim, Y.-G. So, K. Kimoto, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, "Light-Stimulated Carrier Dynamics of $CuInS_2/CdS$ Heterotetrapod Nanocrystals" *Nanoscale*, in press.

J. C. Frake, S. Kano, C. Ciccarelli, J.

Griffiths, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, C. G. Smith, and M. R. Buitelaar, "Radio-frequency Capacitance Spectroscopy of Metallic Nanoparticles" *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10858.

M. Sakamoto, L. Chen, M. Okano, D. M. Tex, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, "Photoinduced Carrier Dynamics of Nearly Stoichiometric Oleylamine-protected Copper Indium Sulfide Nanoparticles and Nanodisks" *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11100-11105.

D. Tanaka, Y. Inuta, M. Sakamoto, A. Furube, M. Haruta, Y.-G. So, K. Kimoto, I. Hamada, and T. Teranishi, "Strongest π -Metal Orbital Coupling in a Porphyrin/Gold Cluster System" *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2007-2010.

M. Sakamoto, K. Inoue, M. Saruyama, Y.-G. So, K. Kimoto, M. Okano, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, "Investigation on Photo-Induced Charge Separation in CdS/CdTe Nanopencils" *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3831-3835.

[学会発表](計 44 件)

M. Sakamoto, T. Teranishi, Synthesis and Properties of π -Conjugated Molecule Coordinated Gold Clusters, The 2nd Kyoto University & National Taiwan University Symposium 2014, (招待講演), 京都大学化学研究所, 京都, 2014/9/1.

M. Sakamoto, D. Eguchi, T. Teranishi, Synthesis of porphyrin face-coordinated gold cluster and their interfacial interaction, International symposium on small particles and inorganic clusters, 九州大学, 福岡, 2014/9/7

M. Sakamoto, M. Okano, M. Saruyama, Y.-G. So, K. Kimoto, Y. Kanemitsu, T. Teranishi, Investigation on photo-induced charge separation in CdS/CdTe Nanopencils, 2014 International Conference on Artificial Photosynthesis, 淡路夢舞台, 兵庫, 2014/11/25

M. Sakamoto, M. Okano, M. Saruyama, Y.-G. So, K. Kimoto, Y. Kanemitsu, T. Teranishi, Synthesis and Photo-induced Carrier Dynamics of CdS/CdTe Nanopencils, 2015 Korean-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience (2015KJFP) (招待講演), 韓国 済州島, 2015/6/28

M. Sakamoto, M. Okano, M. Saruyama, Y. Kanemitsu, T. Teranishi, Photo-induced Carrier Dynamics of CuInS₂/CdS Tetrapod Nanocrystal 27th International Conference on Photochemistry- ICP2015、韓国 濟州島,2015/6/29

M. Sakamoto, Synthesis and Photo-induced Carrier Dynamics of Heterostructured Nanocrystals, The 96th CSJ Annual Meeting, Asian International Symposium -Photochemistry-, (招待講演), 同志社大, 京都 2016/3/25.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：ITOナノ粒子及びその製造方法

発明者：山本 有紀、寺西 利治、坂本 雅典

権利者：東ソー株式会社、国立大学法人京都大学

種類：特許

番号：特願 2013-128191

出願年月日：平成 25 年 6 月 19 日

国内外の別：国内

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〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 雅典 (SAKAMOTO Masanori)

京都大学 ・化学研究所 ・准教授

研究者番号：60419463

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：