

「高い反応性と耐久性を兼ね備えた金ナノクラスターの創製と触媒反応への応用」

兵庫県立大学大学院工学研究科 鈴木 航

1 研究の背景と目的

粒径が 2 nm 以下の金超微粒子である金ナノクラスター(AuNCs)は、酸素還元やアルコールの空気酸化といった様々な反応に対して触媒活性を示す有用な無機ナノ材料である。一般に AuNCs は、凝集抑制や安定化向上を目的として、有機分子(保護配位子)によって表面を保護する。しかし、保護配位子の存在は反応基質と

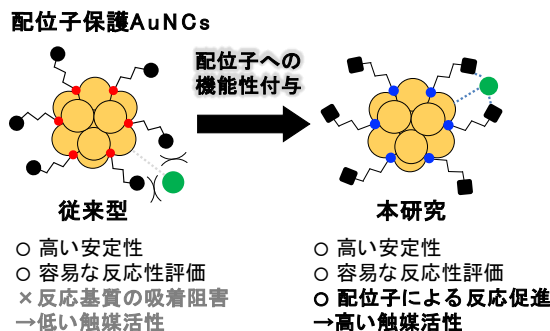


図1. 触媒としての配位子保護AuNCs

AuNCs 表面との接触を阻害し触媒活性を低下させるため、触媒の耐久性と活性の両立は難しい(図 1)。本研究では、反応基質との相互作用を促進可能な役割を付与した保護配位子を活用することで、高い反応性と耐久性を両立させた AuNCs 触媒の開発を目的とした。そこで、(1)機能性を付与した保護配位子とそれらによって保護された AuNCs 合成ならびに、(2)合成した AuNCs の酸素還元反応性の評価を計画した。

2 研究方法・研究内容

本研究では AuNCs として、原子レベルで構造や組成が規定され、高い安定性・幅広い配位子許容性を有するチオラート保護金 25 量体($\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$, SR = チオラート配位子)にモデルクラスターとした。また、反応基質との相互作用を促進可能な役割を付与した保護配位子として、水素結合形可能なアミド基を有するチオール(ArSH)を選択した。特にアミド基上の置換基(X)

に CH_3 , CF_3 を有する 2 種類のチオフェノレート誘導体($^{\text{H}}\text{ArSH}$, $^{\text{F}}\text{ArSH}$)の合成を行うとともに、それらの配位子によって保護されたチオラート保護金 25 量体 $\text{Au}_{25}(\text{SAr})_{18}$ の合成・単離を目指した(図 2)。

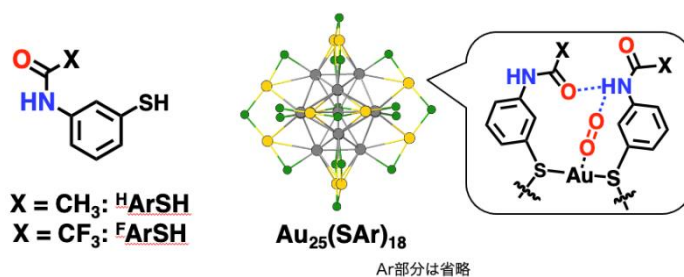


図2. 本研究で用いた保護配位子ならびに金25量体の構造

また、生成する金クラスターの組成や構造は各種分光学的手法を用いて行った。目的の AuNCs を単離した後、その酸素還元触媒活性を速度論解析に基づいて評価する予定であった。しかしながら、 $\text{Au}_{25}(\text{SAr})_{18}$ の合成段階において、3.研究成果に記載した、想定とは異なる興味深い現象を発見した。この現象を理解することは、今後の AuNCs 触

媒設計において重要であると判断し、 $\text{Au}_{25}(\text{SAr})_{18}$ の合成における異常な反応性について、知見を深めることに注力した。

3 研究成果

(1) 保護配位子の合成

2 種類の保護配位子 ($^{\text{H}}\text{ArSH}$, $^{\text{F}}\text{ArSH}$) は類似化合物の合成条件を参考に 3-aminobenzenthioi から合成した。 $^{\text{H}}\text{ArSH}$ では、一段階目のアミノ基からアミド基への変換反応時、系中で生成したチオラートが空気酸化されたジスルフィド $^{\text{H}}\text{ArS-S}^{\text{H}}\text{Ar}$ が生成することわかった。一方、 $^{\text{F}}\text{ArSH}$ ではトリフルオロメチル基の電子求引性に起因して生成するチオラートの酸化が抑制され、一段階でチオール合成に成功した。なお、 $^{\text{F}}\text{ArSH}$ は合成系中に含まれる酸素量に依存して、チオールとジスルフィドを作り分けられることを見出している(図 3)。

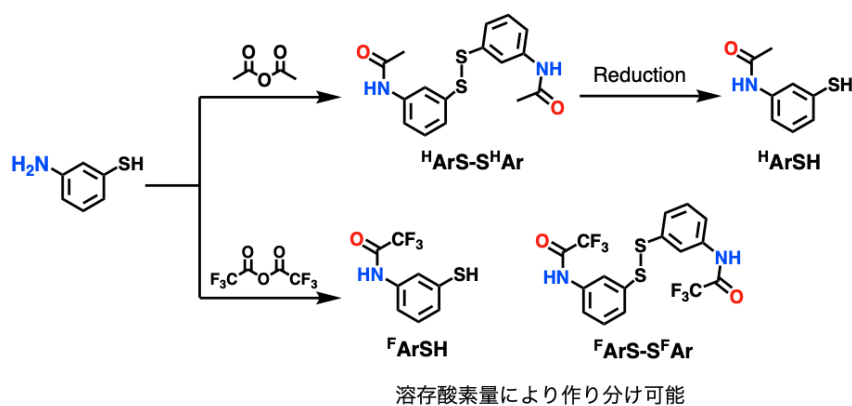


図3. 保護配位子の合成経路

(2) $\text{Au}_{25}(\text{SAr})_{18}$ の合成

目的の AuNCs の合成法は既報(Mandal, S. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 10052.)を参考にし、以下のスキームに従って行った。前駆体となる金 23 量体 ($\text{Au}_{23}(\text{SCy})_{16}$, CySH = cyclohexanethiol) を合成した後、金 23 量体と ArSH または対応するジスルフィド(ArS-SAr)との反応による、 $\text{Au}_{25}(\text{SAr})_{18}$ の合成を検討した。まず、 $\text{Au}_{23}(\text{SCy})_{16}$ に対して $^{\text{H}}\text{ArSH}$ を過剰量添加して反応させたところ、紫外可視吸収スペクトル測定より、目的の $\text{Au}_{25}(\text{S}^{\text{H}}\text{Ar})_{18}$ が効率良く生成することがわかった。ところが、興味深いことに、同一の置換基を有するジスルフィド($^{\text{H}}\text{ArS-S}^{\text{H}}\text{Ar}$)を $\text{Au}_{23}(\text{SCy})_{16}$ に添加したところ、生成物が劇的に変化してチオラート保護金 28 量体($\text{Au}_{28}(\text{S}^{\text{H}}\text{Ar})_{20}$)が生成し、目的の金 25 量体は全く生成しなかった。従来の研究(Zhu, M. et al. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 9939.など)において、類似反応の生成物は導入する配位子上の置換基の違いにのみ依存することが知られている。一方本研究では、同じ置換基(ここではアミド基)を有するにも関わらず、異なる組成の AuNCs が生成した。このような報告例はこれまで全くなく、AuNCs 合成における新たな知見を獲得できた(図 4)。

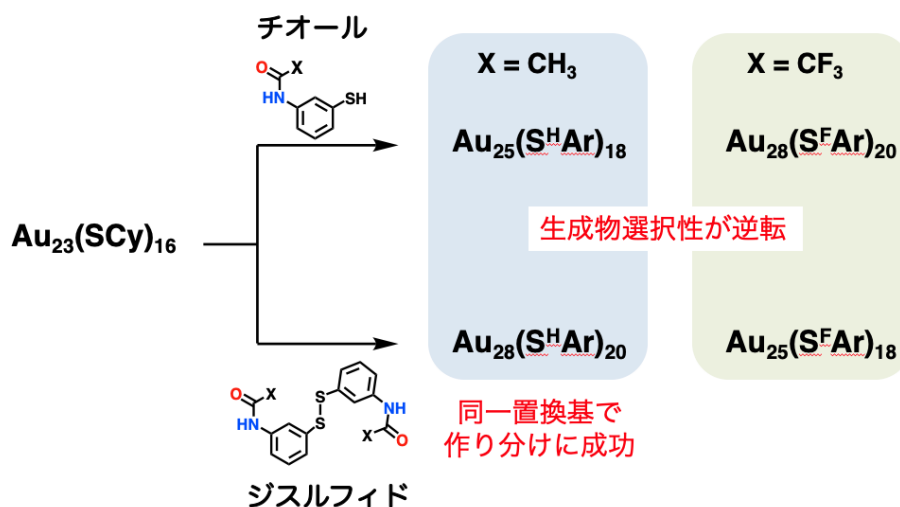


図4. AuNCsの合成と特異な生成物選択性

さらにトリフルオロメチル基を有する $^{\text{F}}\text{ArSH}$ 、 $^{\text{F}}\text{ArS-S}^{\text{F}}\text{Ar}$ を反応基質として用いた場合にも、生成物に興味深い変化が確認された。先のメチル基を有する $^{\text{H}}\text{ArSH}$ 、 $^{\text{H}}\text{ArS-S}^{\text{H}}\text{Ar}$ の系では、チオールを用いた場合に金 25 量体、ジスルフィドを用いると金 28 量体が生成した。しかしながら、 $^{\text{F}}\text{ArSH}$ 、 $^{\text{F}}\text{ArS-S}^{\text{F}}\text{Ar}$ では生成物選択性が完全に逆転し、チオールを用いた場合に金 28 量体、ジスルフィドを用いると金 25 量体が生成した。これまでに、ジスルフィドを用いた AuNCs の合成例は申請者の知る限りなく、本研究では従来の AuNCs 合成に多用されていたチオールではなく、ジスルフィドを用いることが AuNCs の精密合成に有効であることを初めて実証した。

ただし、金 23 量体に対してジスルフィドを添加することで、対応するチオールを添加した場合と生成物が大きく異なる原因については現在解明中である。考えられる理由としては、(1) チオール-ジスルフィド間の硫黄原子上の電子的影響、もしくは(2) チオール-ジスルフィド間の立体効果の差を想定している。今後は、チオールもしくはジスルフィド上の置換基を系統的に変化させることで、生成物選択性の決定要因を明らかにし、学術雑誌への論文投稿を目指す。また、本研究成果は、令和 6 年度 9 月に開催される国内学会にて発表予定である。さらに、生成した AuNCs の反応性探索も行い、研究開始当初の目的である高性能 AuNCs 触媒の開発を目指す。

4 生活や産業への貢献および波及効果

AuNCs は、構成原子数や保護配位子の構造がわずかに異なるだけで、その触媒性能をはじめとする機能が劇的に変化することが知られている。そのため、AuNCs の機能を最大化するには、「原子レベルでの精密合成」ならびに「適切な保護配位子のデザイン」が極めて重要である。しかしながら、従来法では用いる配位子上の置換基によって原子数が規定される、合成上の制限があった。一方、上記の研究成果は、配位子上

の置換基の種類に依存せず、望みの AuNCs を作り分けられる可能性を示唆しており、従来の合成上の制限に縛られない、新たな AuNCs 精密合成法といえる。

以上の精密合成法の開発は、高性能な AuNCs 触媒開発の上で重要な基礎的知見である。今後は、AuNCs を用いた酸素還元反応だけでなく、水素発生反応や二酸化炭素還元反応への展開も計画している。これらの反応は、燃料電池開発や温室効果ガスの有用化合物への物質変換反応において基礎となる重要な反応である。したがって、本研究の発展は持続可能な社会の実現につながることを期待される。