

研究成果報告書

研究テーマ (和文) AB		ボトムアップ分子集積技術による新規金属ナノクラスター型人工光合成モデルの提案			
研究テーマ (欧文) AZ		Artificial photosynthetic model based on the bottom-up assembly of metal nanoclusters			
研究氏 代 表 名 者	カカナ CC	姓) イシダ	名) ヨウヘイ	研究期間 B	2018~2019 年
	漢字 CB	石田	洋平	報告年度 YR	2019 年
	ローマ字 CZ	Ishida	Yohei	研究機関名	北海道大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		北海道大学大学院工学研究院・助教			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻及び[Au₂₅(2-PyET)₁₈]⁻の新規合成に成功した。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 Au₂₅ 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。ESI-MS (Negative-mode) 測定の結果、[Au₂₅(PyET)₁₈]⁻の 1 ピークのみを観測し、ESI-MS (Positive-mode) 測定の結果、[Au₂₅(PyET)₁₈Na_x]^{x-1} のピークを観測した ([Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻、[Au₂₅(2-PyET)₁₈]⁻両方)。TGA 測定の結果、[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻・Na⁺、[Au₂₅(2-PyET)₁₈]⁻・Na⁺の重量損失はそれぞれ 33.9%、33.7%であり、理論値 33.8%とほぼ一致した。[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻・Na⁺、[Au₂₅(2-PyET)₁₈]⁻・Na⁺の合成収率はそれぞれ Au を基準として約 30%、約 35%であった。</p> <p>単結晶 X 線回折測定を [Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻・Na⁺について行った。Au₂₅ 構造は Au₁₃ コアと 6 つの Au₂S₃ からなる。[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻と[Au₂₅(PET)₁₈]⁻の結晶構造を比較すると、Au-Au 結合、Au-S 結合の結合距離はほぼ同じである。しかし、[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻内の Au-Au 結合(3.18 Å)は、[Au₂₅(PET)₁₈]⁻(3.16 Å)よりも少し長い。更に、2 種類の Au-S-Au 角度も異なっていた([Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻は 88.6°、99.7°、[Au₂₅(PET)₁₈]⁻は 86.8°、100.9°)。これらの違いにより、[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻のリガンド殻は[Au₂₅(PET)₁₈]⁻より外側にある。これらの違いは、[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻のカウンターイオン Na⁺と[Au₂₅(PET)₁₈]⁻のカウンターイオン TOA⁺: (C₈H₁₇)₄N⁺のサイズ差に起因すると考えられる。C-H 間の π 相互作用によってのみ連結されており、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。</p> <p>[Au₂₅(4-PyET)₁₈]⁻及び[Au₂₅(2-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、[Au₂₅(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[Au₂₅(PyET)_{18-x}(PyET·H⁺)_x]^{x-1} (x=2-4)のピークを観測した。</p> <p>¹H 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[Au₂₅(PyET)₁₈]⁻メタノール溶液(22 mM、0.6 mL)に DCl-D₂O(50 mM、16 μL)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。Au₂₅(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、[Au₂₅(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 DCl 量を比較した結果、構造中に縛られている[Au₂₅(PyET)₁₈]⁻中の PyET の方がより多くの DCl 量を必要とすることが分かった。</p> <p>更に、プロトン化した[Au₂₅(PyET)_{18-x}(PyET·H⁺)_x]^{x-1}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、¹H NMR 測定により確かめられた。プロトン化前後で[Au₂₅(PyET)₁₈]⁻の溶解性も変化した。例えば[Au₂₅(2-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。</p>					
キーワード FA	金属クラスター	集合構造制御	結晶構造		

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Basic [Au ₂₅ (SCH ₂ CH ₂ Py) ₁₈]-Na Clusters: Synthesis, Layered Crystallographic Arrangement, and Unique Surface Protonation							
	著者名 ^{GA}	Huang, Z. ; Ishida, Y. ; Yonezawa, T.	雑誌名 ^{GC}	Angew. Chem. Int. Ed.					
	ページ ^{GF}	13411 - 13415	発行年 ^{GE}	2	0	1	9	巻号 ^{GD}	58
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

The synthesis of high-purity and high-yield Au₂₅ clusters protected by the basic pyridyl ethanethiol (HSCH₂CH₂Py, 4-PyET and 2-PyET) is reported. Single-crystal X-ray diffraction of the [Au₂₅(4-PyET)₁₈] · Na clusters has revealed a structure similar to that known for the phenyl ethanethiolate analogue, but with pyridyl-N coordination to Na⁺, a more relaxed ligand shell, and a profoundly layered arrangement in the solid state. Because of the pendant Py moiety, the [Au₂₅(PyET)₁₈] clusters are endowed with unique (de)protonation equilibria, which has been characterized in detail by UV/Vis absorption and ¹HNMR spectroscopy.