

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能
2020 年度採択研究代表者

2021 年度 年次報告書

佃 達哉

東京大学 大学院理学系研究科
教授

超原子を基盤とする階層性ナノ物質科学の創成

§ 1. 研究成果の概要

本年度は、(1) 新規超原子の精密合成および構造物性相関の解明、(2) 超原子分子の精密合成および評価を進め、それぞれ下記の成果を得た。

(1) ジホスフィンで保護された正二十面体型超原子 $M@Au_{12}$ を基盤プラットフォームとして、電子構造および光学特性に対するドーパント M の影響を系統的に調べた。ドーパントの族が小さくなるほど、また周期が大きくなるほど、HOMO-LUMO ギャップが拡大する傾向を明らかにした。さらに、M = Ir, Pt では 60% を超える量子収率で燐光を発することや、光還元触媒として作用することを見出した。超原子の発光量子収率を向上させる方策として、配位環境の制御による無輻射緩和を抑制することの有効性も示した。これらの成果は、超原子の光物性向上に向けた設計指針を与えると共に、光触媒としての新たな展開の可能性を示している。一方、ポリビニルピロリドン (PVP) で保護した Au_{38} や複水酸化物上に担持した Au_{25} を原子精度で合成し、量子化学計算と高分解能電子顕微鏡観察などで構造を精査した。さらに、ベンジルアルコールの空気酸化をモデル反応として、超原子の触媒性能に対するサイズや保護剤・担体の効果を明らかにした。

(2) バルキーなチオラートを保護剤として用いて、硫黄原子を含んだ新規金クラスター $Au_{18}S_2(SR)_{12}$ を合成した。単結晶 X 線構造解析によって、3 座配位子 $S[Au_2(SR)_2]_3$ によって安定化された開殻系超原子 $Au_3(1e)$ が相対した構造を持つことが明らかになった。さらに、N へテロ環状カルベンで保護された双二十面体型超原子分子 $Au_{25}(16e)$ 、欠損二十面体型超原子 $Au_{12}(8e)$ が 2 個付着した超原子分子 $Au_{24}(16e)$ などを合成し、超原子分子のライブラリーを拡充した。

§ 2. 研究実施体制

(1) 佃グループ

- ① 研究代表者: 佃 達哉 (東京大学 大学院理学系研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・金ベース超原子の合成と評価
 - ・超原子の物性・機能の解明・予測
 - ・金ベース超原子分子の合成と評価

(2) 中嶋グループ

- ① 主たる共同研究者: 中嶋 琢也 (奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・銀超原子を基盤とする機能点設計と評価

(3) 原野グループ

- ① 主たる共同研究者: 原野 幸治 (東京大学 総括プロジェクト機構 特任准教授)
- ② 研究項目
 - ・単分子原子分解能実時間電顕法による超原子の構造解析

【代表的な原著論文情報】

- 1) S. Takano, H. Hirai, T. Nakashima, T. Iwasa, T. Taketsugu, T. Tsukuda,* “Photoluminescence of doped superatoms $M@Au_{12}$ ($M = Ru, Rh, Ir$) homoleptically capped by $(Ph_2)PCH_2P(Ph_2)$: efficient room-temperature phosphorescence from $Ru@Au_{12}$ ” *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 10560-10564 (2021).
- 2) S. Hasegawa, S. Takano, K. Harano, T. Tsukuda,* “New magic Au_{24} cluster stabilized by PVP: selective formation, atomic structure and oxidation catalysis” *JACS Au* **1**, 660-668 (2021).
- 3) S. Masuda, S. Takano, S. Yamazoe, T. Tsukuda,* “Synthesis of active, robust and cationic Au_{25} cluster catalysts on double metal hydroxide by long-term oxidative aging of $Au_{25}(SR)_{18}$ ” *Nanoscale* **14**, 3031-3039 (2022).
- 4) T. Shigeta, S. Takano, T. Tsukuda,* “A face-to-face dimer of Au_3 superatoms supported by interlocked tridentate scaffolds formed in $Au_{18}S_2(SR)_{12}$ ” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**, e202113275 (2022).
- 5) P. A. Lummis, K. M. Osten, T. I. Levchenko, M. S. A. Hazer, S. Malola, B. Owens-Baird, A. J. Veinot, E. L. Albright, G. Schatte, S. Takano, K. Kovnir,* K. G. Stamplecoskie,* T. Tsukuda,* H. Häkkinen,* M. Nambo,* C. M. Crudden,* “NHC-stabilized Au_{10} nanoclusters and their conversion to Au_{25} nanoclusters” *JACS Au* **2**, 875-885 (2022).