

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

2020 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

水溶性の高分子、ポリビニルピロリドン (PVP) によって保護された金クラスター (Au:PVP) の原子数精度でのサイズ選択合成法を開拓し、その幾何・電子構造と触媒性能の相関を解明することで、金超原子触媒の設計指針を得ることを目指した。まず、PVP を含む塩化金酸と水素化ホウ素ナトリウムの水溶液をマイクロミキサーで均一混合することで、Au:PVP を合成した。MALDI 質量分析によって、これまで報告例のない魔法数クラスター Au₂₄ が生成することを発見し、大過剰の PVP 存在下で合成することで Au₂₄ を選択的に得た。次に、量子化学計算と高分解能電子顕微鏡 (TEM) 観察を併用して Au₂₄:PVP の幾何構造を調べた。密度汎関数法計算によって安定構造を探索したところ、全構成原子が露出した複数の非晶質構造を見出した。これらの最適化構造についてマルチスライス法によって予測した TEM 像が、複数の粒子の実測の高分解 TEM 像を再現したことから、個々の Au₂₄ 粒子が不均一な幾何構造をもつことを明らかにした。さらに、個々の粒子の構造変化を 0.04 秒/枚の撮像速度で追跡することで、異性化によって構造が揺らいでいることを明らかにした。最後に、水に分散した Au₂₄:PVP が、サイズを保ったまま穏和な条件でパラ置換ベンジルアルコールの空気酸化反応の触媒として作用することを確認した。置換基効果を Hammett 則に基づいて解析したところ、反応速度定数が置換基の電子供与性とともに増加することが明らかとなった。さらに、無置換ベンジルアルコールの α 位において明確な速度論的同位体効果 ($k_H/k_D = 4.1$) が観測された。これらの結果から、アルコール酸化反応における律速段階は、アルコールの α 位での C-H 結合開裂であり、その過程は Au₂₄ 表面へのヒドリド脱離の様式で進行するものと結論した。

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

§ 3. 研究実施内容

【代表的な原著論文情報】

- 1) “New Magic Au₂₄ Cluster Stabilized by PVP: Selective Formation, Atomic Structure, and Oxidation Catalysis”, JACS Au, vol. 1, No. 5, pp.660–668, 2021.