

# 1 つで 3 役を担う金ナノクラスター触媒を開発

## —階層構造が生み出す多機能性—

### 概要

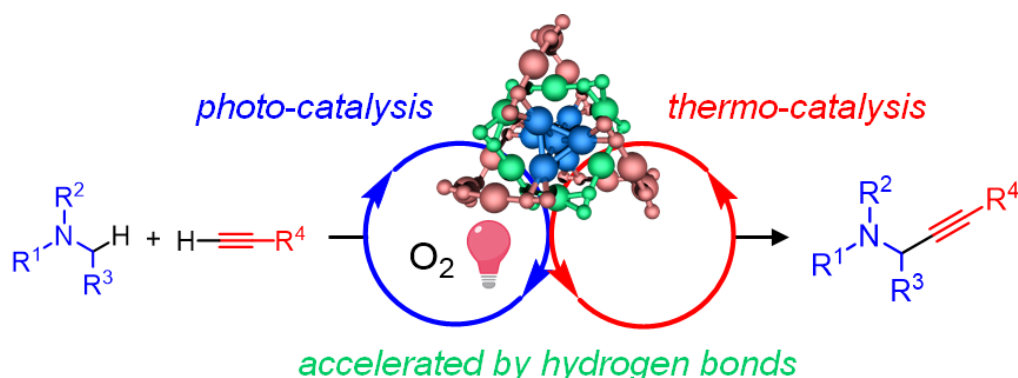
京都大学化学研究所 井芹建太 博士後期課程学生（研究当時）、關谷創太 博士前期課程学生、中村正治 教授、磯崎勝弘 准教授らの研究グループは、立教大学理学部 山内颯斗 博士前期課程学生、三井正明 教授らの研究グループとの共同研究により、アルキニル配位子で保護された金 22 核ナノクラスターが、階層的な構造に由来する 3 つの異なる機能を同時に発現し、多機能性触媒として高い活性を示すことを明らかにしました。

これまで金属ナノクラスターは、内部のコア構造と表面構造に基づいて多様な触媒作用を示すことが知られていました。研究グループはこれまでに、球状のチオラート保護金ナノクラスターが、コア構造と表面構造に基づく二重触媒作用を示すことを世界に先駆けて報告していました。しかし、球状コアに由来する低い光増感特性、配位子交換が起こりにくい表面構造、さらに機能性配位子が脱離しやすいことなどが課題となっており、触媒活性の向上が求められていました。

本研究では、水素結合特性を持つアルキニル配位子で保護された金 22 核ナノクラスターを用いることで、(1) 異方的な超原子分子コアによる高い光増感特性、(2) 表面構造に由来する効率的な配位子交換反応、(3) 中間層構造による機能性配位子の安定保持、という 3 つの機能を同時に実現しました。これにより、従来の金ナノクラスター触媒を大きく上回る高い触媒活性の達成に成功しました。

本研究成果は、階層構造を有する異方的な金属ナノクラスターが、多機能性触媒として高い潜在性を持つことを示すものであり、今後の持続可能な有機合成手法の開発への貢献が期待されます。

本研究成果は 2026 年 6 月 14 日に国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載されました。



**本研究の概要図：**金ナノクラスターの階層構造に基づく 3 つの機能により促進される脱水素クロスカップリング反応（作成：磯崎 勝弘）

## 1. 背景

配位子で保護された金ナノクラスターは、安定に単離・構造解析できることから、近年、触媒や発光材料としての応用研究が盛んに進められています。金ナノクラスターは、還元された複数の金原子から成る「超原子」と呼ばれるコア構造を有しており、その電子構造に由来した特異な光機能を示します。一方で、触媒作用は主にコアを保護する表面構造に由来することが知られています。特に、チオラートやアルキニルなどのアニオン性配位子を用いると、金原子と配位子から成る「ステーブル」と呼ばれるオリゴマー状の表面保護構造が形成されます。このステーブル構造はナノクラスターの安定化に重要な役割を果たすだけでなく、触媒反応における機能発現との関係についても注目を集めていました。

筆者らはこれまでに、球状金ナノクラスターの中でも特に高い安定性を示すチオラート保護金 25 核ナノクラスターに着目し、超原子コアとステーブル構造が触媒反応中でそれぞれ異なる役割を担うことを世界に先駆けて明らかにしていました。具体的には、超原子コアが光増感作用を担い、ステーブル構造が触媒作用を担うことで、両者を同時に活用する「二重触媒作用」を示すことを見出していました（図 1）。しかし、この触媒系には、(1) 球状超原子コアの光増感特性が十分に高くないこと、(2) 金チオラートステーブルでは配位子交換速度が遅く、高活性な触媒種を生成しにくいこと、(3) 配位子交換の過程で事前に導入した機能性配位子が脱離してしまうこと、といった課題が残されていました。

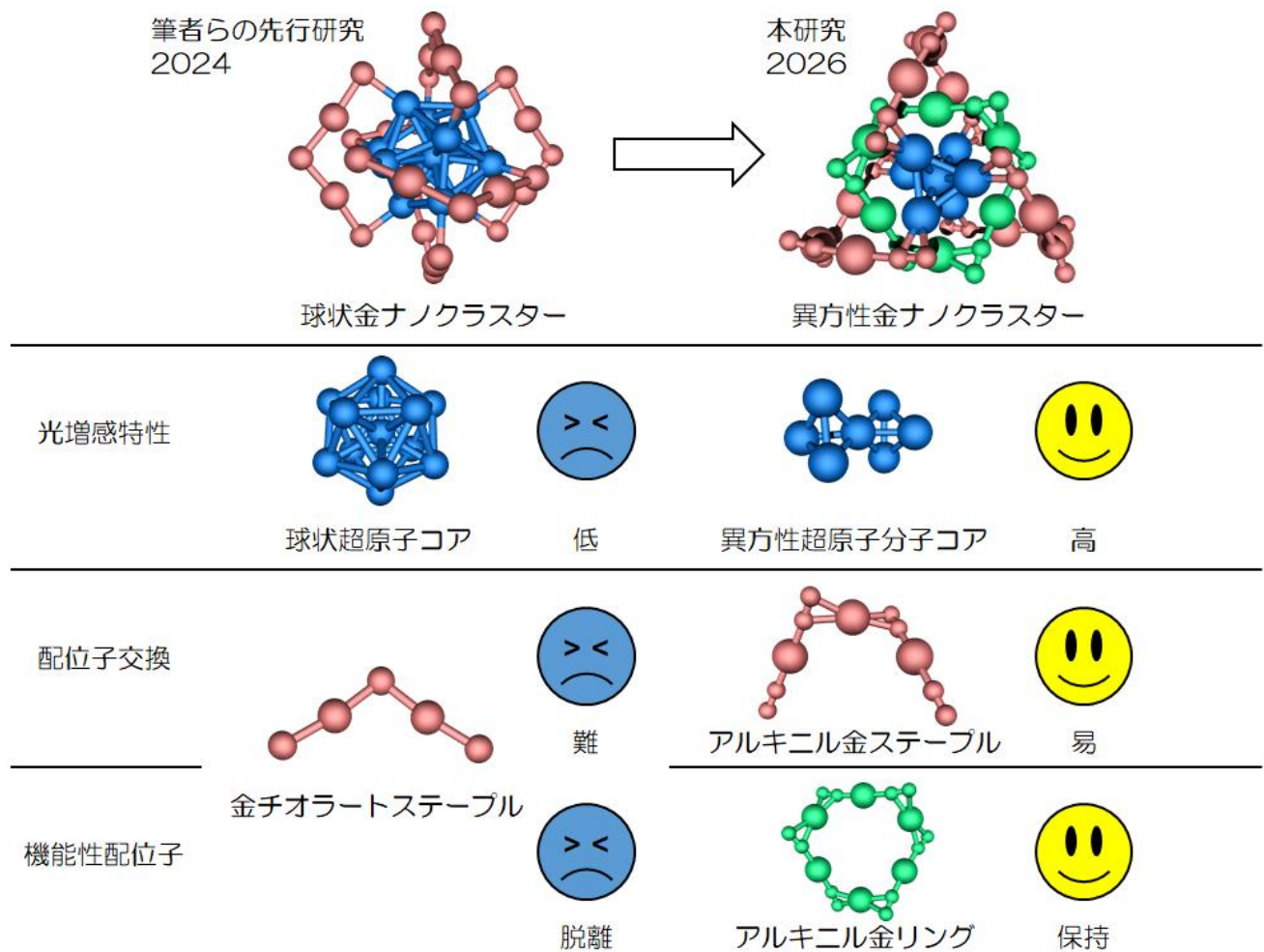


図 1. 本研究の背景：チオラート保護球状金 25 核ナノクラスターの二重触媒作用における課題とアルキニル保護異方性金 22 核ナノクラスターの階層構造に基づく 3 つの触媒機能の同時発現。

## 2. 研究手法・成果

今回、研究グループは、機能性部位を導入可能なアルキニル配位子を新たに設計・合成し、これを用いた新規金ナノクラスター触媒の開発に成功しました。得られた金 22 核ナノクラスターは、従来のコアシェル型球状ナノクラスターとは異なり、Au<sub>4</sub> 超原子が融合した Au<sub>7</sub> 型の異方的な「超原子分子」コアを有しています。さらに、そのコア表面はアルキニル金ステープル構造とアルキニル金リング構造によって階層的に保護されており、従来の球状クラスターが抱えていた課題を同時に解決できることを見出しました。具体的には、近年、高い光機能を示すことが注目されている「超原子分子」コアが優れた光増感特性を示すことを明らかにしました。また、表面のアルキニル金ステープルでは容易な配位子交換反応が進行し、触媒活性種を効率的に生成できる一方、アルキニル金リング構造は配位子交換に対して安定であり、触媒反応中でも水素結合性超分子反応場を形成する機能性配位子を保持できることが分かりました (図 2)。さらに、これらの光物性、配位子交換特性、および触媒反応機構については密度汎関数法 (DFT) 計算によっても支持されており、階層的な構造要素がそれぞれ異なる役割を担うことで、高い触媒活性が発現していることが理論的にも裏付けられました。

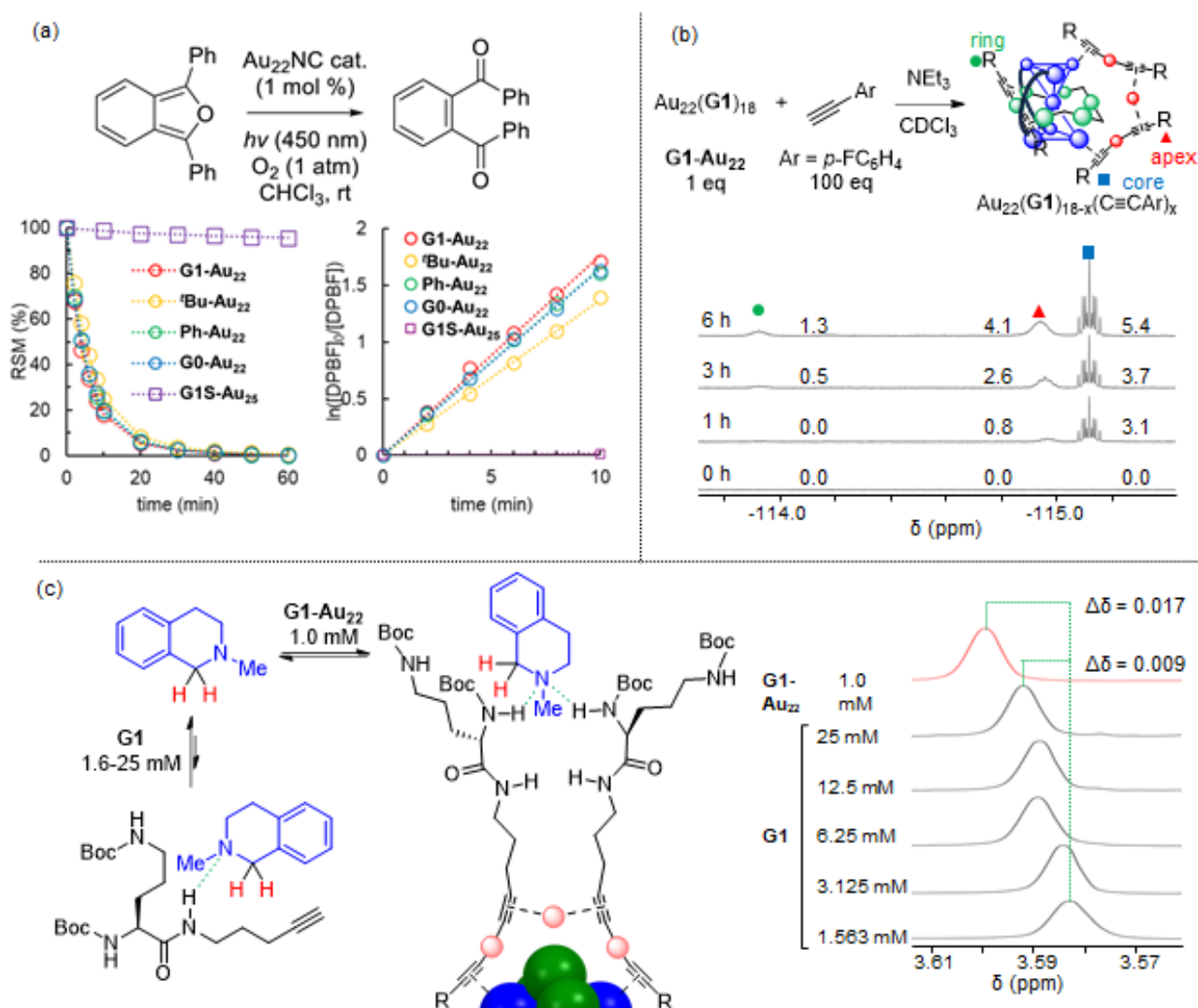


図 2. (a) コア構造に由来する光増感特性の差異, (b) Au<sub>22</sub> ナノクラスターの構造要素毎の配位子交換特性の差, (c) Au<sub>22</sub> ナノクラスター上における水素結合性超分子反応場の効果.

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究成果は、これまで広く研究されてきた球状金属ナノクラスターに対し、超原子分子コアを有する異方性金属ナノクラスターが、多機能性触媒として大きな可能性を持つことを示したものです。特に、異方的な超原子分子コアに由来する優れた光機能と、階層構造に基づく複数機能の協働作用が、高い触媒活性の発現に重要であることを明らかにしました。今後、本研究を契機として、異方性金属ナノクラスターのさらなる設計・開発が進み、高効率な物質変換触媒や光機能材料への応用展開が期待されます。また、持続可能な有機合成プロセスや省エネルギー型化学変換技術への貢献も期待されます。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省科研費・学術変革領域研究 (A)「超原子マテリアル」(JP26H00394, JP26H00395)、日本学術振興会科研費 (JP24K01614, JP23KJ1383, JP23K17930)、いしずえ 2024、池谷科学技術振興財団の支援を受けて実施されました。FT-ICR-MS による質量分析は京都大学化学研究所国際共同利用・共同研究拠点の支援により実施されました。理論計算は京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム、計算科学研究センター (26-IMS-C169) の支援により実施されました。

#### <用語解説>

**金属ナノクラスター**：数個から数百個程度の金属原子が、金属-金属結合によって集合したナノサイズの構造体。一般的な金属ナノ粒子と区別するため、特に粒径が約 2 nm 以下で、バルク金属のような金属性を示さないものを「金属ナノクラスター」と呼ぶ。

**超原子**：複数の原子が集まることで、全体として一つの原子のように振る舞う集合体。金属ナノクラスターでは、クラスター全体の価電子数に応じて、構成元素そのものとは異なる元素に似た電子状態を示すことが知られている。このとき、超原子コア中の価電子が占有する分子軌道は「超原子軌道」と呼ばれ、通常の原子軌道と類似した形状や軌道数を持つ。

**超原子分子**：複数の超原子が結合し、全体として分子のように振る舞う構造体。通常の分子において原子軌道の組み合わせによって分子軌道が形成されるのと同様に、超原子分子では個々の超原子の超原子軌道が結合することで「超原子分子軌道」が形成され、そこに価電子が収容される。

**ステープル**：金属ナノクラスターを構成する表面構造の一種であり、金属原子と配位子から成るオリゴマー構造。超原子コアの表面を保護してナノクラスターを安定化する役割を持つほか、有機金属構造体として触媒作用を示すことが知られている。

**超分子反応場**：水素結合などの非共有結合性相互作用がネットワーク状につながることで形成される反応空間。この空間は、非共有結合性相互作用を介して反応基質を一時的に捕捉・集積できるため、触媒反応を効率よく促進することが可能となる。

**二重触媒**：一つの触媒が、異なる 2 種類の触媒機能を同時に発現すること。本研究では、金ナノクラスターが光増感作用によって活性酸素種である一重項酸素を生成し、第三級アミンの酸化反応を促進するとともに、引き続き炭素-炭素結合形成反応も触媒することで、2 つの反応過程を単一の触媒で実現していることを示す。

**密度汎関数計算**：量子力学に基づく「密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT)」を用いて、原子や分子、ナノ構造体の電子状態やエネルギーを計算する手法。密度汎関数理論では、物質中の電子の分布 (電子密度) を基に、系のさまざまな物理量を記述することができる。

### <研究者のコメント>

本研究は、従来用いてきたチオラート配位子に対し、配位部位を変えることで反応性の向上を目指して始めた研究でした。しかし、詳細に解析を進めた結果、単なる反応性向上にとどまらず、階層構造に由来する複数の機能が協働することで、従来の課題を克服した高い触媒活性が発現していることが明らかになりました。今後も、金属ナノクラスターの触媒応用のさらなる発展を目指し、多角的な視点から研究開発を進めていきたいと考えています。(磯崎 勝弘)

### <論文タイトルと著者>

タイトル：Hierarchical Architecture of Anisotropic Alkynyl-Protected Au<sub>22</sub> Nanoclusters Enables Accelerated Photo-/Thermo-Dual Catalysis toward Cross-Dehydrogenative Coupling (アルキニル保護異方性金 22 核ナノクラスターの階層構造に基づいて促進される光/熱二重触媒脱水素クロスカップリング反応)

著者：Iseri, K.; Sekiya, S.; Yamauchi, H.; Mitsui, M.; Nakamura, M.\*; Isozaki, K.\*

掲載誌：Journal of the American Chemical Society DOI : 10.1021/jacs.6c07078