



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of covalent cluster frameworks based on ligand-mediated reactions [an abstract of entire text]
Author(s)	齋藤, 結大
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 <a href="https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/">https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/</a>
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第14772号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85833">https://hdl.handle.net/2115/85833</a>
Type	doctoral thesis
File Information	SAITO_Yuki_summary.pdf



# 学位論文の要約

博士 (環境科学)

氏名 齋藤 結大

## 学位論文題名

Synthesis of covalent cluster frameworks based on ligand-mediated reactions

(配位子間の反応に基づいた共有結合性クラスター構造体の構築)

現代社会における環境悪化の一要因は、温室効果ガス等に分類される数種の低分子化合物である。このような原因分子を効率的に分離し、また無害な分子に変換する手法の開発は、地球環境の改善と持続可能性の創出において、極めて重要であると捉えられている。上述のような低分子化合物を選択的に吸着する新材料として、金属有機構造体 (MOF) や細孔性ポリマーなどの活用が近年特に注目を集めており、社会実装に向けて世界中で研究が展開されている。一方、有機配位子で保護された1 nm程度のサイズからなる金属クラスターの科学は、構造解析の技術の進歩も相まって、その構造と物性の相関について詳らかになりつつある。これらクラスター化合物は、金属コアに由来した多様な触媒活性を有することも報告もされており、次世代の環境材料の候補として期待されている。金属クラスターを主構成要素としたポリマーやMOFの合成は、環境悪化を招く低分子の選択的吸着とそれに続く無害な物質への触媒的変換を実現できるハイブリッド材料に展開できる可能性を秘めており、上述の環境問題解決の視点からも重要な研究領域に位置付けられる。また、クラスター化合物は凝集状態となることで、溶液中で分散した状態とは異なるユニークな光学特性を示すことも報告されており、高密度にクラスターが集積した共有結合性構造体の構築が必要とされている。しかし、金属クラスター固有の不安定性や、表面に存在する多数の配位点の配向制御の困難も相まって、そのようなクラスターを高密度に含んだポリマーの合成は非常に難しく、報告例がほぼ無い未開拓領域となっていた。

本学位論文では、金クラスターの中でも特に安定で、かつ多様な触媒活性が報告されているAu<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>クラスターに着目し、その配位子部のデザインによって、Au<sub>25</sub>クラスターをモノマーとしたネットワークポリマーの合成法の確立について研究した。そして一連の研究の結果、Au<sub>25</sub>クラスターの最表面にチオラートアニオンを導入し、それをポリマー化の反応点として活用することで、固体状態と溶液状態という異なる条件下で内部構造の異なる2種のAu<sub>25</sub>クラスターのポリマーを合成することに成功した。

第一章では、種々のジチオールを配位子として用いたAu<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>クラスターの直接合成の検討を行い、配位子最表面にチオラートアニオン (S<sup>-</sup>) を持つAu<sub>25</sub>クラスターの調製法について調べた。一連の検討の結果、1,6-hexanedithiol (HDT) を配位子に用いた場合に、高収率で高い安定性を有するAu<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>クラスターが得られることがわかった。このHDTを用いて合成されたAu<sub>25</sub>クラスター(**1**)は、ジスルフィド結合を介してオリゴマー化したHDT鎖 (オリゴHDT鎖) によって保護されていることが、元素分析や<sup>1</sup>H-NMRの測定より明らかになった (Figure 1)。このオリゴHDT鎖の一端はクラスターに配位しているが、他端は未配位のチオラートアニオンの状態で存在していた。なお、透過電子顕微鏡(TEM)等の観測から、**1**はジチオールを原料に用いて合成され

たものの、ジチオールによるクラスター間架橋によるオリゴマー化などは起こらず、モノマーとして存在していることが明らかになった。本結果により、二座チオールを用いた直接的なクラスター合成の検討によって、配位子層表面への反応点の導入に成功した。

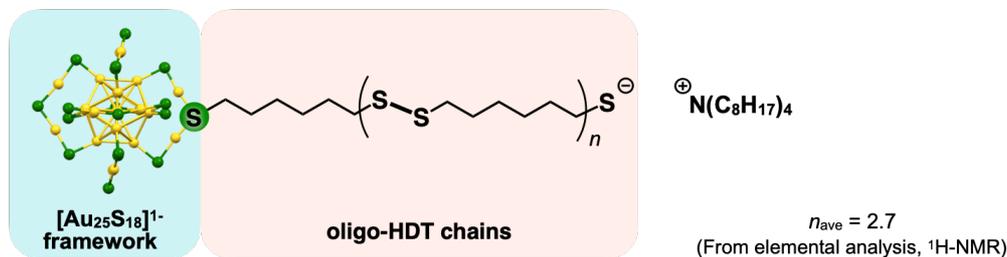


Figure 1. HDTを用いて直接合成された $\text{Au}_{25}\text{S}_{18}$ クラスター(1)の構造

第二章では、オリゴHDT鎖で保護された $\text{Au}_{25}$ クラスター(1)の配位子層最表面のチオラートアニオンを反応点として活用することで、クラスターをポリマーへと変換する方法について調べた。フラスコ中でモノマー1を固体のまま酸素下で一日反応させると、透明性の高い不溶性ポリマー(2)へと変化することを見出した。ポリマー2の固体透過吸収スペクトル測定より、2は不溶化する前のモノマー1と同形の吸収を持つことが示され、 $\text{Au}_{25}$ クラスターの構造が保持されたままポリマー化が進行したことが明らかになった(Figure 2)。このポリマー化は、1の末端チオラートのチルラジカル( $\text{S}\cdot$ )への酸化が開始段階であり、生成したラジカルによるクラスター間でのチオラート-ジスルフィド交換反応が繰り返す機構によって進行していた(Figure 3)。この交換反応は可逆であることから、1のポリマー化は動的共有結合形成の一種であると考えられ、固相中での1の位置に適応した架橋が広範な架橋が進行し、結果としてクラスターが高度にネットワーク化したポリマーが効率的に生成した。

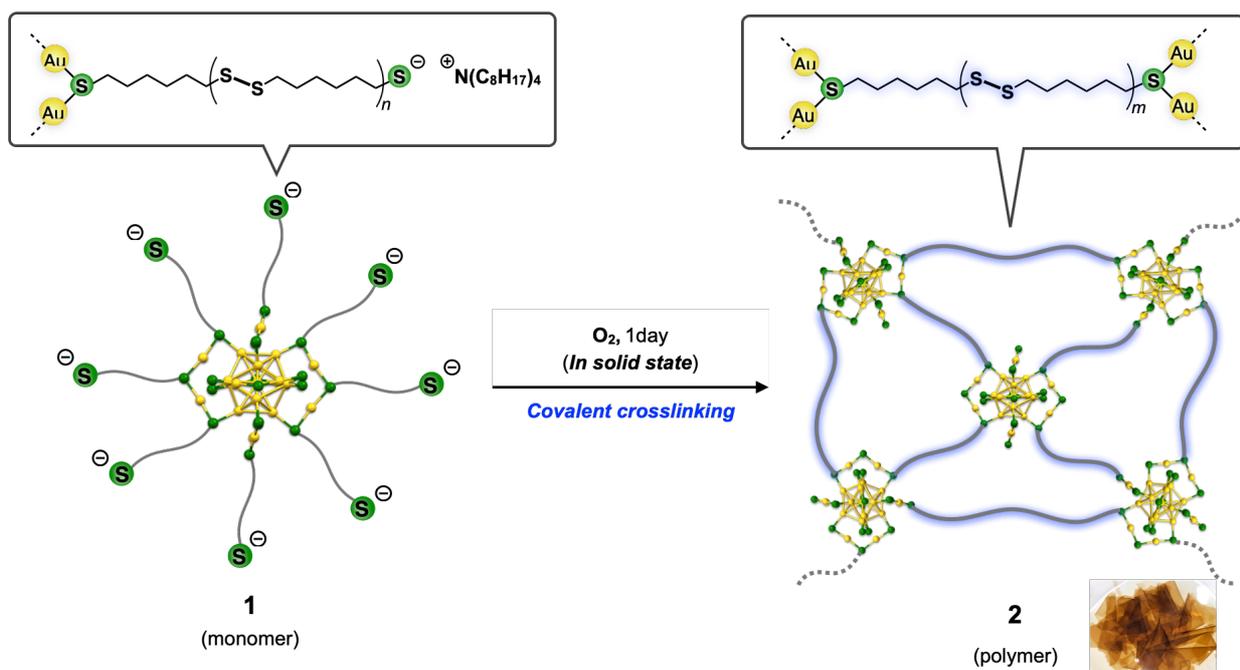
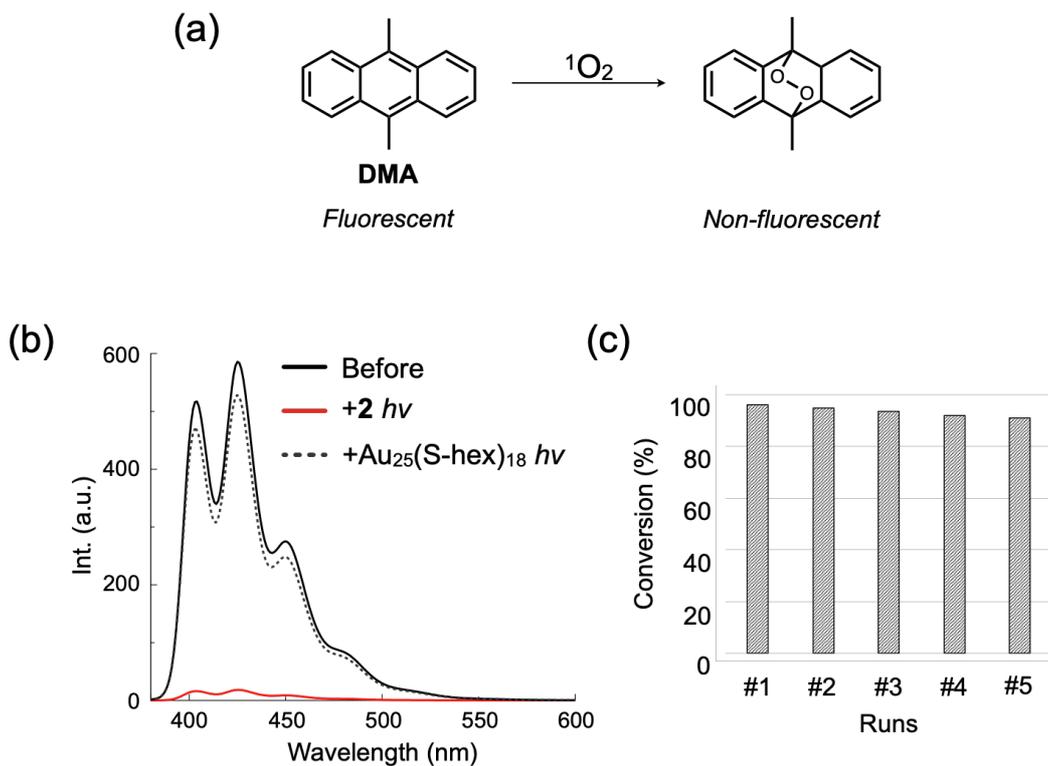


Figure 2. モノマー1の固体中での酸化によるポリマー化





**Figure 5.** ポリマー2による触媒的な一重項酸素発生. (a) 一重項酸素の検出剤として用いた9,10-dimethylanthracene (DMA) の反応スキーム. 一重項酸素が存在すると反応し、消光する. (b) Au<sub>25</sub>クラスターを固体として用いた場合の一重項酸素発生能の比較. (c) ポリマー2をリサイクルして用いた場合の活性の比較.

第三章では、**1**の表面の未配位チオラートを起点とした配位子交換によってクラスターのネットワーク化を検討し、二章とは異なる手法によるAu<sub>25</sub>クラスターのポリマー化法の開発を行った。モノマー**1**をジクロロメタンに溶解して窒素下で静置すると、配位子層最表面のチオラートアニオンが他のクラスターに配位することでモノマー**1**が逐次的に相互架橋され、ポリマー**(3)**へと変化することが明らかになった (**Figure 3**)。この配位子交換で得られたポリマー**3**はナノスケールの層状構造を有することが走査形電子顕微鏡測定 (SEM) とX線回析測定から示され、**1**の固体酸化で得られたアモルファスポリマー**2**とは異なるパッキングを持つことがわかった。このようなクラスターの配位子交換型の架橋に基づいたポリマー化は、単座チオラートで保護されたAu<sub>25</sub>クラスターと二座チオールの単純な混合では起こらないことも明らかになっており、表面にチオラートアニオンを持つAu<sub>25</sub>クラスター特有の挙動であることが示唆されている。このポリマー化は、分子数増大の観点からエントロピー的に有利であるとされ、それ故に自発的に進行したことが示唆された。本手法は、規則的な構造を持つクラスターポリマーの今後の合成指針になると考えられる。

第四章では、二章と三章で合成したAu<sub>25</sub>クラスターからなるポリマー**(2, 3)**と色素分子のハイブリッド化について検討した。色素分子の溶液にポリマーを加え、ポリマー内部への色素の取り込みを吸収スペクトル測定によって調べたところ、酸化で得られたポリマー**2**が効率的に色素分子を取り込み、特カチオン分子を選択的に取り込む機能があることが明らかになった。また、カチオン分子の吸着後もポリマー内部のAu<sub>25</sub>クラスターの特徴的な吸収が保たれていたことから、吸着前後におけるクラスターの構造変化は起こらないことがわかった。

この現象は、ポリマーの足場となっているアニオン性の  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^{\ominus}$  クラスターのカウンターカチオン交換とみなすこともでき、カチオン性色素の取り込みに伴い、クラスターのカウンターカチオンであったテトラオクチルアンモニウムイオンの放出が確認された。一方、ポリマー内部の  $[\text{Au}_{25}]^{\ominus}$  クラスターを酸化して得られた  $[\text{Au}_{25}]^{\circ}$  ポリマーにも色素が取り込まれることから、この吸着現象は静電相互作用だけでなく、 $\text{Au}_{25}$  クラスターと吸着質との分子間力によっても促進されていることが示唆された。ポリマー**2**は、有機分子のみならずカチオン性の金クラスター  $[\text{Au}_6(\text{dppp})_4]^{2+}$  (dppp: 1,3-bis(diphenylphosphino)propane) の取り込みも行えた。通常、異なる種類の配位子で保護されたクラスター同士を溶液中で混合すると、配位力の差や安定性の差によってクラスター間で反応が起きるケースが多いが、**2**への  $\text{Au}_6$  クラスターの取り込みでは、内包後も  $\text{Au}_{25}$  クラスターと  $\text{Au}_6$  クラスターの両方の構造が保持されていることが吸収スペクトルから明らかになった。この結果より、本手法は異なる種類のクラスターをハイブリッド化する手法の一つであり、多機能型クラスター材料の創出にも応用できる可能性が示された。

以上のように本学位論文では、金クラスターの配位子層最表面にチオラートアニオンを導入し、それをモノマーとして用いることで、固体状態での酸化（二章）と溶液中での配位子交換（三章）という2通りの手法によって異なる内部構造を有するネットワークポリマーを合成する方法を開発した。また、得られたポリマーの不均一触媒としての利用や、色素分子の吸着によるハイブリッド化などの応用性も見出し、クラスターポリマーの環境材料としての利用可能性の一端を示せたと考えている。本研究で提案された合成法は、同一骨格の  $\text{M}_{25}(\text{SR})_{18}$  型だけにとどまらず、様々なチオラート配位金属クラスターにも適用できると考えられ、本成果を足がけとして将来的に様々な金属クラスターポリマーの創出が可能になると期待される。