

熊谷研究助成表彰報告書 (令和4年度 助成分)

令和 5年 3月 31日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名
東京理科大学

所属学部学科・所属部課室・役職
理学部応用化学科・講師

氏名 川脇 徳久

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間・最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間 環状金属ナノクラスターによる選択的な貴金属回収技術の開発 令和4年 4月～令和 5年 3月
2. 共同研究者名 氏名 所属機関・職名
3. 成果の概要 一般的な貴金属回収方法である青化法では、シアン化合物を大量に用いる。シアン化合物は極めて高い毒性を有していることから、新規な技術開発が求められている。ここで、申請者は空孔を有するティアラ型金属ナノクラスターが、11種の遷移金属の中で特定のイオンを選択的に内包することを発見した(図1)。これらの成果は、都市鉱山や低品質の貴金属鉱石からの、高選択率・無害な回収技術の確立に貢献できる
○Au内包ティアラ型Niナノクラスターの合成 金属ナノクラスターと呼ばれる、数個から数十個の金属原子で構成される多核金属錯体は、同じ金属元素からなるバルク金属とは異なる物理化学的特性を示す。特に、ティアラ型金属ナノクラスター (TNC) は、金属を含む環状化合物であり、金属イオンや有機低分子に対して高い錯形成能を示すことが知られている。我々は、6属から13属までの主要な遷移金属 (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ru, Rh, Ag, Cd, In, Au) を用いて、Ni6量体TNC (Ni ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂) がどのような金属イオンを包接するかを検討した。Ni6量体TNCが分散した溶液中に金属イオンを添加し、得られた生成物の光学吸収スペクトルおよびマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量スペクトルから、[Ni ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂] ⁰ に金属イオンが付加されたか確認した。異種金属イオン添加後の各生成物は、[Ni ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂] ⁰ と比べてスペクトル形状に大きな変化がなかったが、金 (Au) イオンを添加した場合のみ、変化が観測され、[AuNi ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂] ⁺ が得られた。[Ni ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂] ⁰ と[AuNi ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂] ⁺ のMALDI質量スペクトルを図1aに示す。[AuNi ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂] ⁺ には、Ni ₆ (SC ₂ H ₄ Ph) ₁₂ (m/z = 2000) とは異なる質量電荷比 (m/z = 2196) にてピークが検出され、シミュレーションによって得られた
○Pt置換ティアラ型Niナノクラスターの合成

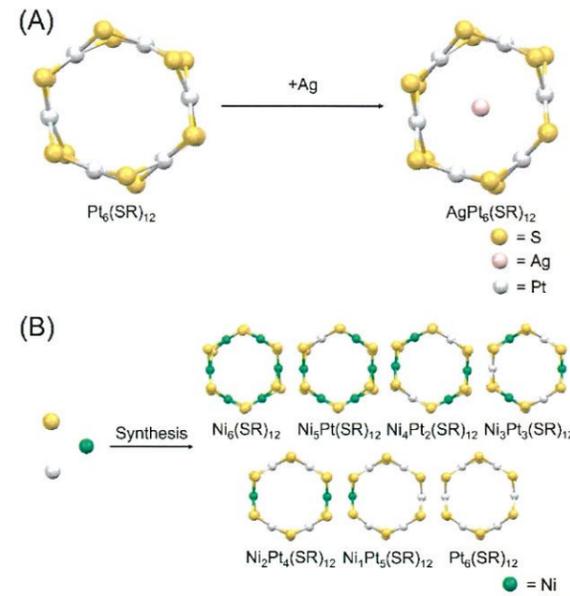


図1 (A)これまでの研究と(B) 本研究の比較。ティアラ型 Ni ナノクラスターに Pt を導入した

ティアラ型金属 NC (TNC) は、金属イオンを含む環状化合物であり、10 属金属であるニッケル (Ni)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) については、チオラート (SR) 配位子で保護することによって、大気下にて合成が可能である。そのような、比較的簡便な取り扱いもおそらく理由となって、触媒反応をはじめとした様々な分野で広く利用されている。ここで、合金化は、NC のより精緻な電子/幾何構造の制御が可能になるため、そのさらなる高機能化を可能にする。そのため、特に SR 配位子にて保護された金 (Au) NC (Au_n(SR)_m) や銀 (Ag) NC (Ag_n(SR)_m) においては、異種金属による合金化の報告が多くなされている。また、TNC についても、異種金属や分子が内包された合金 TNC が合成し得ることも報告されている。例えば Pt₆(SR)₁₂ (SR = SC₈H₁₇, SC₁₂H₂₅) に対して、Ag(I) が内包された合金 TNC (AgPt₆(SR)₁₂) では、合金化により、Ag-Pt 間にて電荷移動 (CT) に基づく新たな光学遷移軌道が生じることや、発光量子収率が大幅に向上することが知られている。しかし、TNC において、合金化する異種元素の数は環状構造に対して内包される一原子のみであり、その合金化に対する知見が不足しているという問題がある。そこで、より多くの異種金属にて、TNC を合金化することができれば、さらに多様な化学組成を有した TNC が得られ、それによってより精緻な電子/幾何構造の制御およびそれらの光学特性や触媒作用の機能向上が可能になると期待される。

一方で、TNC は、薄層クロマトグラフィー (TLC)、ゲル浸透クロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) といった方法で分離することで、単一化学組成の TNC を得ることも可能である。これらの高分解分離手法は、Au_n(SR)_m の原子精度分離の手段として、発展してきた。その結果、Au_n(SR)_m およびその合金 NCs については、そのサイズだけでなく、異なるリガンド、合金化学組成、異性体、電荷状態ごとの分離も可能となっている。

本研究では、Ni および Pt 合金にて構成される TNC である Ni_xPt_{6-x}(PET)₁₂ (PET = 2-phenylethanethiolate) が合成し得る合金 TNC であること、またそれらが、最大 5 原子まで置換が可能であることを明らかにした (図 2)。また、密度汎関数理論 (DFT) 計算から、Pt 置換数が増えると、おもに LUMO 近傍に帰属される軌道が変化することで、約 420 nm の吸収ピークがシフトすることがわかった。これらの安定性を DFT 計算によって予測された構造から評価した結果、Ni₆(SR)₁₂ および Pt₆(SR)₁₂ と比較して、Ni_xPt_{6-x}(SR)₁₂ は歪んだ構造をしており、それゆえ Ni_xPt_{6-x}(SR)₁₂ は比較的化学的な安定性が低かったと推定される。そのため、HPLC を用いた高分解能分離技術によって、Ni_n(PET)_{2n} (n = 4-6) が分離可能なのに対し、Ni_xPt_{6-x}(SR)₁₂ は TNC 間での金属交換反応が進行することで単離が困難なことが示された。

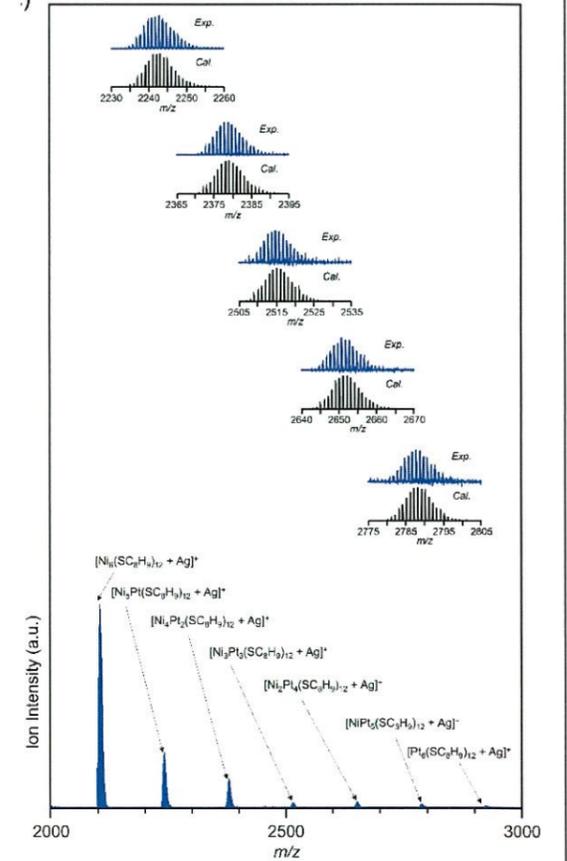


図2 得られた Pt 置換ティアラ型 Ni ナノクラスターのポジティブイオン MALDI-MS スペクトル

4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

- [1] T. Okada, **T. Kawawaki**^{*}, K. Takemae, S. Tomihari, T. Kosaka, Y. Niihori, Y. Negishi *J. Phys. Chem. Lett.*, 15, 1539–1545 (2024). [Selected as "Supplementary Cover"] ^{*}Corresponding author.
- [2] Y. Akinaga, **T. Kawawaki**^{*}, H. Kameko, Y. Yamazaki, K. Yamazaki, Y. Nakayasu, K. Kato, Y. Tanaka, A. T. Hanindriyo, M. Takagi, T. Shimazaki, M. Tachikawa, A. Yamakata, Y. Negishi^{*}, *Adv. Funct. Mater.*, 33, 2303321 (2023). [Selected as "Back Cover"] (IF: 19.9) ^{*}Corresponding author.
- [3] D. Yazaki, **T. Kawawaki**^{*}, T. Tanaka, D. Hirayama, Y. Shingyouchi, Y. Negishi^{*}, *Energy Adv.*, 2, 1148–1154 (2023). [Selected as "Outside Back Cover"] (IF: N/A) ^{*}Corresponding author.
- [4] D. Yazaki, **T. Kawawaki**^{*}, D. Hirayama, M. Kawachi, K. Kato, S. Oguchi, Y. Yamaguchi, S. Kikkawa, Y. Ueki, S. Hossain, D. J. Osborn, F. Ozaki, S. Tanaka, J. Yoshinobu, Gregory F. Metha, S. Yamazoe, A. Kudo, A. Yamakata, Y. Negishi^{*}, *Small*, 19, 2208287 (2023). [Selected as "Front Cover"] (IF: 15.2) ^{*}Corresponding author.
- [5] **T. Kawawaki**^{*}, Y. Mitomi, N. Nishi, R. Kurosaki, K. Oiwa, T. Tanaka, H. Hirase, S. Miyajima, Y. Niihori, D. J. Osborn, T. Koitaya, G. F. Metha, T. Yokoyama, K. Iida^{*}, Y. Negishi^{*}, *Nanoscale*, 15, 7272 (2023). [Selected as "Outside Front Cover"] (IF: 8.3)
- [6] S. Funaki, **T. Kawawaki**^{*}, T. Okada, K. Takemae, S. Hossain, Y. Niihori, T. Naitoh, M. Takagi, T. Shimazaki, S. Kikkawa, S. Yamazoe, Tachikawa, Y. Negishi^{*}, *Nanoscale*, 15, 5201–5208 (2023). [Selected as "Outside Front Cover"] (IF: 8.3) ^{*}Corresponding author.