

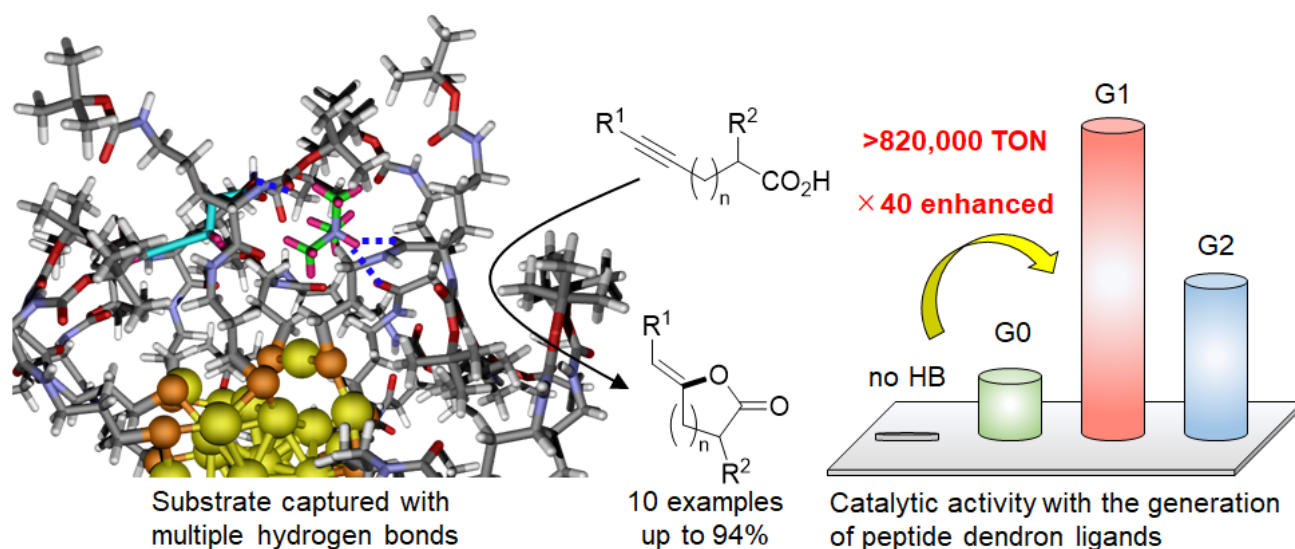
超分子配位子設計による金ナノクラスター触媒の高活性化

概要

京都大学化学研究所 上田恭輔 博士前期課程学生（研究当時）、中村正治 教授、磯崎勝弘 准教授らの研究グループは、単一組成を有する分子状の金 25 核ナノクラスターにおいて、保護配位子であるチオラート上の置換基として水素結合性のペプチドが樹状に分岐したペプチドデンドロンを用いることで、金ナノクラスター表面に超分子反応場が形成され、触媒活性が大きく向上することを見出しました。

これまで金属ナノクラスターにおける配位子は構造安定化のために用いられることが一般的であり、配位子上の置換基を活用した触媒特性や選択性の向上に関する知見は浅く、未だ発展途上の分野でした。本研究では、超分子反応場を活用することで、通常の配位子に比べて 40 倍もの触媒反応速度を示すだけでなく、100 日以上の上の長時間安定に触媒が駆動し、80 万回を超える触媒回転数を示すことが明らかになりました。本研究成果は、金属ナノクラスターの安定性を担保しつつ、高い触媒活性を実現する手法であり、次世代の高活性触媒の開発につながるものと期待されます。

本研究成果は 2025 年 7 月 9 日に「*ACS Catalysis*」にオンライン掲載され、ACS Editor's Choice に選出されるとともに、掲載号の Supplementary cover に採択されました。



本研究の概要図：超分子配位子設計による高活性金ナノクラスター触媒の模式図

1. 背景

金属ナノクラスターは数個～数十個の金属から成る単一組成を有する分子であり、様々な反応に利用される金属ナノ粒子よりも高い比表面積を持つことから、触媒としての利用が期待されています。これまでに、様々な配位子で保護された金属ナノクラスターが報告されていますが、最も古くから研究されているチオラート配位子で保護された金属ナノクラスターは高い安定性を示すものの、金属－硫黄結合が強固であることから、触媒活性は低く止まることが一般的でした。このような背景の中、研究グループは樹上に広がり、多数の水素結合点を有するペプチドデンドロン部位をチオラート配位子に導入することで、金属ナノクラスター上に水素結合に基づく超分子反応場を構築する手法について研究してきました。このような設計の下、これまでに反応基質が水素結合を介して触媒表面に捕捉されることで、金ナノクラスターによる光触媒反応が大きく促進されることを明らかにしてきました。しかし、触媒表面の分子構造が変化してしまう触媒反応に対する超分子反応場の効果はこれまでに明らかにされていませんでした。そこで、研究グループは金ナノクラスターによるアルキン酸の触媒的環化反応を用いて、触媒反応に対する超分子反応場の効果を解明することを目的として研究に着手しました。

2. 研究手法・成果

本研究では、金 25 核ナノクラスターを触媒とするアルキン酸の環化反応において、L-オルニチンを繰り返し単位とするペプチドデンドロンチオラート配位子が触媒活性を大きく向上する効果を示すことを明らかにしました。世代数の異なるペプチドデンドロンチオラート間では第一世代の配位子が最も反応加速効果が高く、水素結合部位を持たないアルキルチオラートに比べて約 40 倍の反応速度向上を示すことを見出しました。また、配位子間の多点水素結合は触媒の耐久性にも大きく寄与し、100 日以上反応においても触媒の失活は観測されず、触媒回転数は 80 万回を超えることが分かりました。高い触媒活性の起源を調べるために、溶液中における基質と配位子、および金ナノクラスターとの会合実験を行った結果、基質と配位子間では通常の水素結合を形成するのみであるのに対し、金ナノクラスター上では複数の配位子が基質に対して多点水素結合することで特異的に反応場に取り込んでいることが明らかになりました。クラウンエーテルに見られるような、このような多点水素結合は金ナノクラスター上においてペプチドデンドロン配位子が水素結合に基づく超分子反応場を形成したことではじめて誘起されるものであり、超分子化学的な配位子設計が金属ナノクラスターの触媒活性を大きく向上することを示すことができました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究成果は、超分子化学的なアプローチによって金属ナノクラスター上に適切な超分子反応場を構築することで、触媒活性を大きく向上することができることを示しました。光触媒反応だけでなく、反応系中において反応点として表面原子、および配位子が作用する触媒反応においても超分子反応場の反応促進効果が得られることから、本手法を用いれば様々な触媒反応を高活性化することが可能になると考えられます。今後、様々な金属や配位子の組み合わせによって有機分子変換反応を高効率に促進する触媒の創出につながると期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学研究補助金 (JP23K17930)、京都大学基金、いしずえ 2024、池谷科学技術振興財団、および京都大学化学研究所の国際共同利用・共同研究拠点、京都大学化学研究所スーパーコンピューターラボラトリの補助を受けて行われました。

<用語解説>

金属ナノクラスター：数個から数百個の金属原子が金属－金属結合を介して結合したもの。特に、金属ナノ粒子と区別するために、金属性を示さない粒径約 2 ナノメートル以下程度の原子数のものを金属ナノクラスターと呼ぶ。

デンドロン：中心から規則的に分岐した構造を持つ高分子であるデンドリマーを構成する側鎖の部分。中心部のコアと結合し、デンドリマー構造を形成する。

超分子：複数の分子が非共有結合によって会合し、特定の構造や機能を生み出す分子集合体。生体内に存在するたんぱく質や脂質、DNA などはいずれも超分子であり、非共有結合に基づいて特異な立体構造を形成している。

<研究者のコメント>

本研究は、触媒反応における超分子反応場の有用性を示し、適切な配位子設計による有機分子変換反応の高活性化につながる研究になったと思うのでとても満足しています。再現性向上には苦労しましたが、ナノクラスターの合成・精製法を一から見直し、研究メンバーと日夜議論を交わしたのが印象的です。納得いくまで検討を重ねた思い入れのある内容ですので、是非見ていただけると嬉しいです。（上田恭輔）

<論文タイトルと著者>

タイトル：Accelerated Catalysis of Atomically Precise Thiolate-Protected Gold Nanocluster by Supramolecular Ligand Engineering（超分子配位子設計に基づくチオラート保護金ナノクラスターの触媒加速効果）

著 者：Ueda, K.; Saito, R.; Iseri, K.; Sekiya, S.; Nakamura, M.*; and Isozaki, K.*

掲 載 誌：ACS Catalysis DOI：10.1021/acscatal.5c01743