

# 原子精度の「单一金エッティング」法と炭素中心金属核数の精密制御

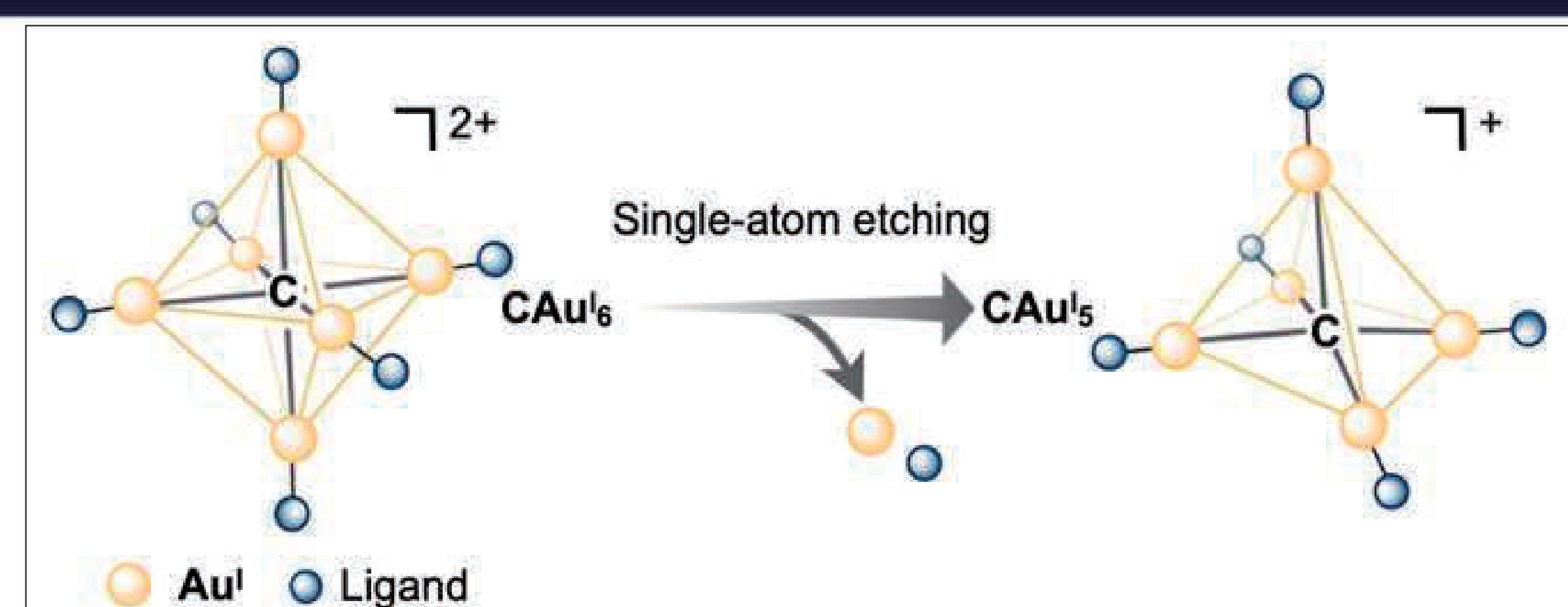
研究推進機構 総合研究院 塩谷研究室 助教 PEI XIAOLI

## ►研究概要

**本研究の学術的背景：**ナノサイズ金属クラスターの化学エッティングは、ボトムアップ合成法では困難な金属数特異的な構造や機能を創出できる可能性を有している。特に、非金属元素を中心とする金属クラスターから金属原子を一つずつ精密にエッティングし、その明確な構造と化学的・物理的性質との関係を解明することは、将来の金属クラスター材料設計を大きく促進すると期待される。

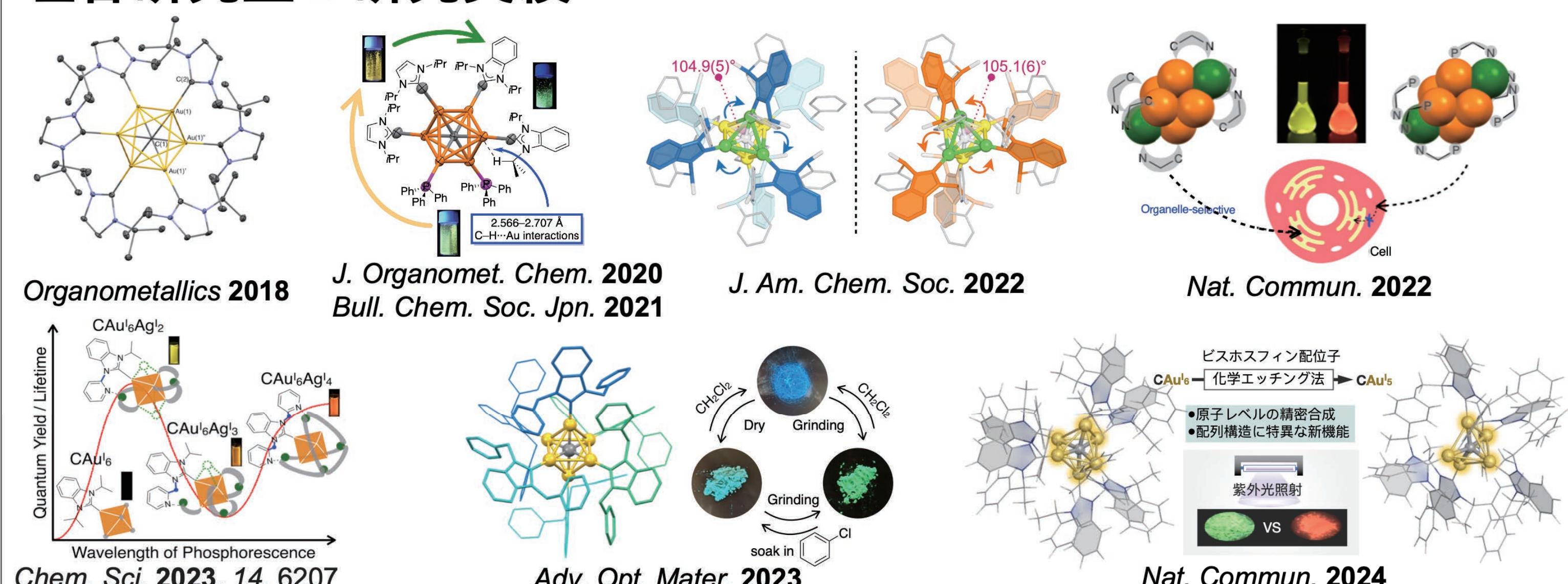
### 本研究：

- **合成：**キラルNHC配位子で保護された $\text{CAu}_6^+$ から単一の $\text{Au}^+$ イオンを選択的に除去する「单一金エッティング」反応を報告、本手法はホスフィン配位子保護 $\text{CAu}_6^+$ にも適用可能→対応する $\text{CAu}_5^+$ クラスターを合成成功
- **単結晶X線構造解析：**歪んだ四角錐型の $\text{CAu}_5^+$ 構造を確認
- **結合次数・結合エネルギー解析：**C– $\text{Au}^+$ 結合および弱い $\text{Au}^+ \cdots \text{Au}^+$  (aurophilic) 相互作用を解析
- **発光特性：**SS-NHC- $\text{CAu}_6^+$  → 緑色発光 ( $\lambda_{em}^{max} = 525 \text{ nm}$ )、 SS-NHC- $\text{CAu}_5^+$  → 赤色発光 ( $\lambda_{em}^{max} = 676 \text{ nm}$ )
- **DFT計算：**HOMO–LUMO電子構造を議論
- **反応機構** (実験 + 理論計算)：ビスホスフィン存在下での「解離-配位-脱離」に基づく協奏的経路を提案
- **一原子付加：**キラルNHC配位 $\text{CAu}_5^+$ から、 $\text{Cl}^-$ 配位の单量体 $\text{CAu}_5^+(\text{Au}^+\text{Cl})$ を合成
- **意義：**核数変換を伴う構造変換と官能化を結びつけ、原子レベルで構造と機能を拡張する方法論を提示



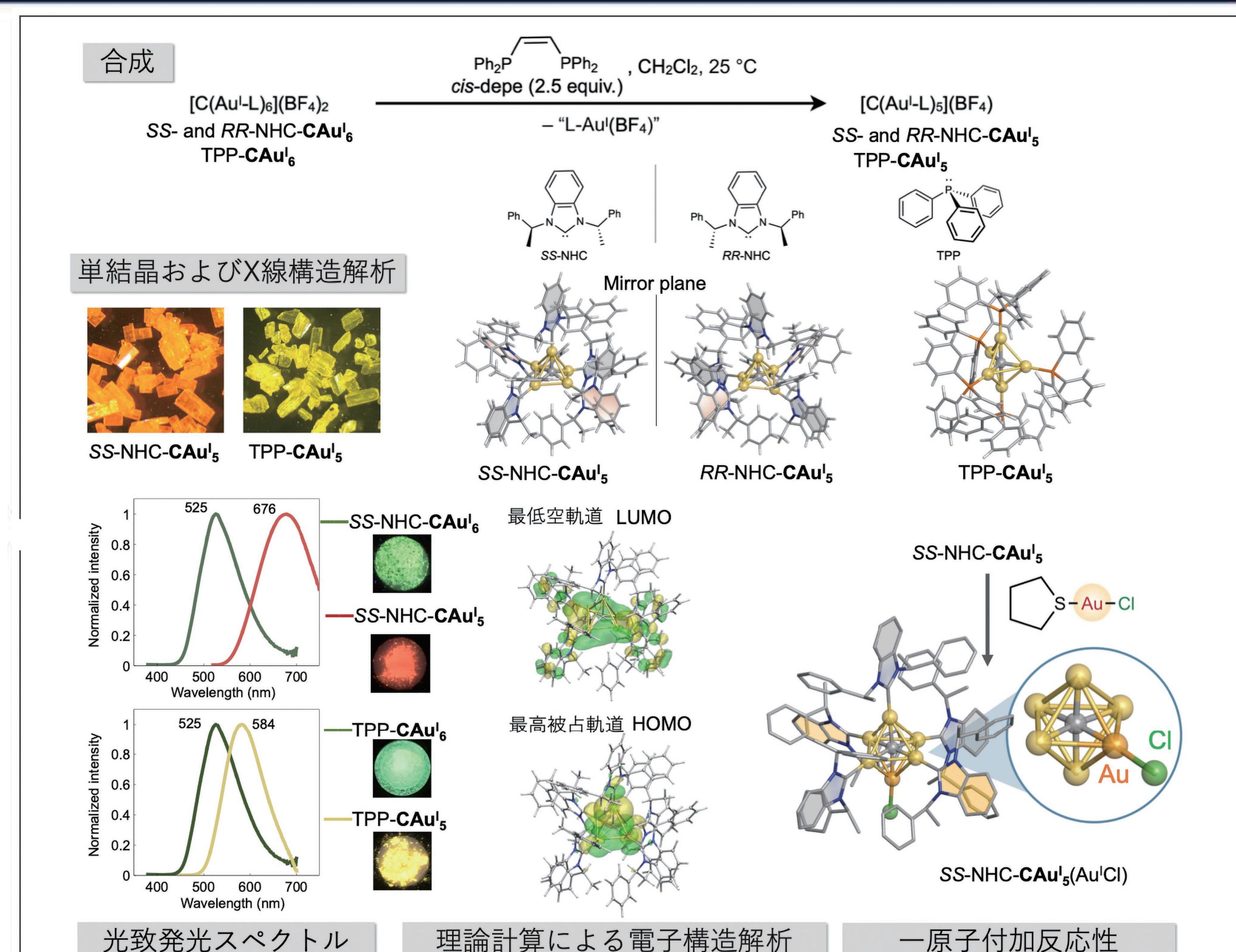
## ►直近のトピック

### 塩谷研究室の研究実績



### 本研究 (Nat. Commun. 2024) :

原子精度の「单一金エッティング」法の発見： $\text{CAu}_6^+$ から $\text{CAu}_5^+$ への「单一金エッティング法」を世界で初めて報告し、リン光発光および不斉転写の詳細を明らかにした。本成果は、クラスターのキラル化と反応活性化の優れた方法を提供し、クラスターの多元素化、不斉合成、合金化、融合多量化、触媒反応への展開が期待される。



## ►今後の展開

今後の展開は、以下の諸点から進めていく。

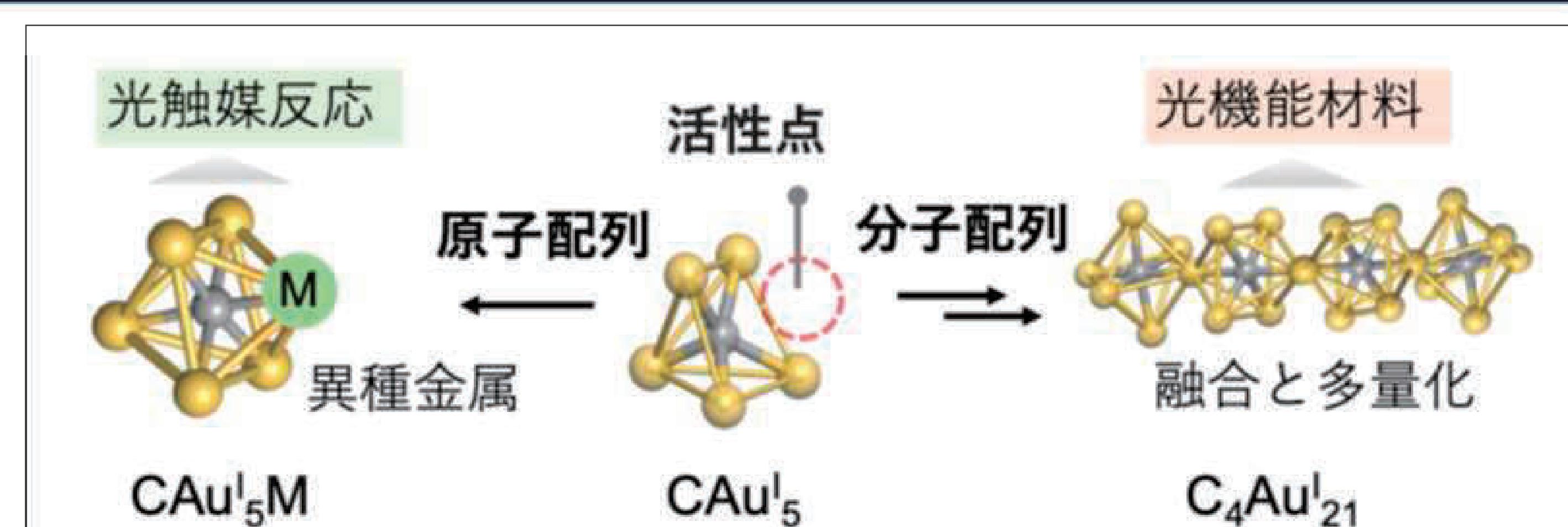
**サイズ制御：**金属イオン核数と配列の精密調整と、原子レベルの立体構造制御

**電子構造制御：**エッティングに伴う電子構造の顕著な変化を利用する、光学的・電気的特性の精密制御

**非対称化：**クラスター骨格のキラリティー発生によりキロオプティカル特性の発現

**活性点創出・活用：**クラスター表面の反応活性化（エッティングおよびヘテロ金属化等）とキラル化による、高効率・高選択的触媒反応の開発

**応用：**光機能材料・分子触媒への応用、生体適合性や近赤外リン光発光特性を活かした、バイオイメージング（生体分子可視化）や診断ツールへの展開



**共同研究の可能性：**理論化学との連携による電子構造・反応機構解析、光物性・触媒研究グループとの協働による応用実証、生体材料・バイオ研究者との連携による医療・診断分野への展開

**産学連携：**中国 2 大学、東京大学、分子科学研究所、民間企業との共同研究・理論計算・性能評価