

1. 氏名	根岸 雄一
2. 所属機関	東京理科大学 理学部第一部応用化学科
3. 研究題目	精密金属ナノクラスターを構成単位とするシステム機能材料の創製
4. 研究の目的:	<p>100 個以下の金属原子が会合した「金属ナノクラスター(NCs)」は、革新的機能性物質として高い潜在能力を有している。バルク金属とは異なる構成単位に依存した物性や機能性を示す金属 NCs の創製はナノ化技術の発展だけでなく、燃料電池、光触媒、太陽電池等に応用することで、エネルギー・環境問題の解決が期待されている。そうした金属 NCs に関して、申請者(根岸)らによるこれまでの研究推進により、近年では、有機分子、有機金属錯体、超分子などを精密に合成するのと同様に、配位子保護金属 NCs を原子分子レベルにて精密に化学合成することが可能となっている。さらにこれら精密金属 NCs は単結晶化が可能であり、単結晶中では精密金属 NCs は規則的に集積することから、集積パターンを制御すると精密金属 NCs が一次元、二次元、及び三次元に規則的に連結した連結体を創製することが可能である。こうした精密金属 NCs の次元制御連結は、「組織化による新たなシステム機能創発」をも可能にすることが期待される。先述のように構成単位である金属 NCs の特性を考慮すると、得られる精密金属 NCs 連結体は高性能分子分離膜、設計可能な電子・発光デバイス、高活性触媒、赤外円偏光発行体、反応選択的高活性触媒、高密度磁気メモリー、高性能熱電材料といった機能性材料になりうると期待される。</p> <p>本研究では、革新的機能性物質として精密金属 NCs に着目、これを技術基盤とし、1)配向・配列を制御しながらそれらを自在に連結させる技術を確立すること、2) それら連結体の物性・機能の解明(図 1B)、3) 革新的材料創製に向けた新たな道筋の提示を目的とし、研究を推進した。</p>

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

銀原子による金属 NCs は優れた発光特性や触媒活性を示す一方で、その高い表面エネルギーに起因する凝集傾向が安定性を大きく阻害し、応用探索にフォーカスした報告例はいまだ多くない。こうした課題に対し、銀 (Ag) NCs を金属有機構造体 (MOF) の構成単位とすることで安定性の向上だけでなく、異なる物質を組み合わせた相乗効果による機能性の発現が期待されている。こうした背景から、我々は異なる 7 種類の多座ピリジンリンカーを用いた Ag NCs MOF を創製した。

tert-ブチルチオラート Ag 錯体 (AgS^tBu) とトリフルオロ酢酸銀 (CF₃COOAg) をジメチルアセトアミド (DMAc) に溶かし、ここに 6 つのピリジン基を持つリンカー *N,N,N',N',N'',N'''*-hexa(pyridin-4-yl)benzene-1,3,5-triamine (hpbt) のアセトニトリル/1,4-ジオキサン混合溶液を加え、5 日間冷蔵庫で静置した。得られた結晶は単結晶 X 線回折 (SC-XRD) により評価した。また、ニトロベンゼンの添加に伴う AgNCMOF の消光実験から Stern-Volmer プロットを作成し、消光効率を評価した。

さらに我々は上記金属 NCs の連結技術を応用させ、より優れた安定性を示す共有結合性有機構造体 (COF) の創製にも取り組んだ。COF は MOF と同様に高比表面積、設計容易性を示す多孔質材料である一方で、有機材料により実現できる軽量化や 2005 年に報告された比較的新しい材料であることから注目を集めている。これらの特徴を活かした応用例としてガス貯蔵材料や触媒、分離膜など幅広い環境問題に対しブレイクスルーを起こす材料となり得る。特に三次元 COF は、細孔の内部空間が二次元のそれと比べて大きいいため、貯蔵材料としての応用が期待されているが、網目細孔の相互貫入による孔径縮小の抑制が課題となっている [3]。本研究ではそれらの抑制の観点から、アルデヒド基を有する D3h 対称トリプチセンベースリンカー (HFPTP) と、アミン基を有する C2h 対称ポルフィリンベースリンカー (TAPP) を選択し、これらを連結した COF 合成を試みた。

2 種類のリンカー HFPTP、TAPP、及び溶媒を凍結アンプル管に加え、これを真空密閉した後、オープンにて加熱し、生成物 (TUS-64) を得た。得られた TUS-64 を比表面積/細孔分布測定や粉末 X 線回折 (PXRD) 測定などにより評価した。薬物担持実験では、まず 5 種類の薬剤分子を溶解させた溶液に TUS-64 を加えて攪拌することで薬剤分子を TUS-64 に吸着させた。薬剤吸着前後の溶液中薬剤分子濃度の比較および薬剤吸着後の TUS-64 の熱重量分析によって TUS-64 の薬剤種に対する吸着能評価を行った。さらに TUS-64 をリン酸緩衝液中で静置し、溶液中の薬剤濃度変化を紫外可視分光法測定により追跡することで薬剤放出能の評価を行った。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

各リンカーを用いて得られた Ag NCs MOF は単結晶 X 線構造解析による構造解析により Ag 原子、Ag₁₀、Ag₁₂ を金属コアとする一次元、二次元、三次元 MOF を形成していることが明らかとなった(図 1)。また、各 MOF の発光スペクトルはリンカーのスペクトルと比較し高波長にシフトしており、このことから新規発光材料の獲得が示された。さらにこの発光特性を生かし、「センシング応用」に取り組んだ。検出対象を発がん性リスクが懸念されるニトロベンゼン(NB)とし、蛍光消光実験を行った。結果として図に示すように NB 添加により蛍光は大きく減少した。このことから我々が合成した 7 種類の Ag NCs MOF は蛍光消光に基づく NB の好感度検出用発光プローブとして有望であることが明らかとなった。

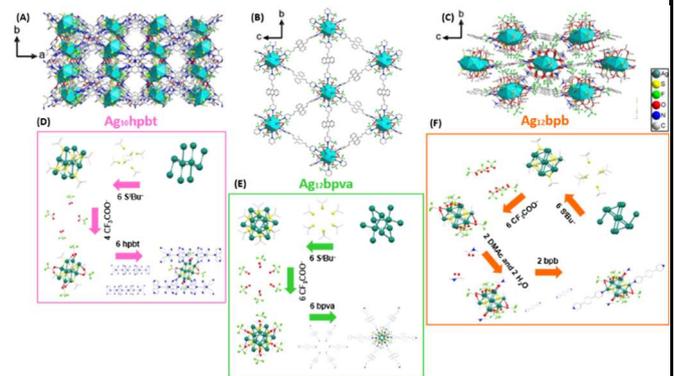


図 1. (A) Ag₁₀hpbt、(C) Ag₁₂bpva、(E) Ag₁₂bbp の 3D、2D、1D 拡張構造及び (B) Ag₁₀hpbt、(D) Ag₁₂bpva、(F) Ag₁₂bbp の構造分解

また、新規イミン結合性については COF 固体核磁気共鳴分光法、及びフーリエ変換赤外分光法測定により、COF(TUS-64, 図 2)内に確かに、アルデヒド基とアミノ基の縮合反応により形成されたイミン結合が存在することが確認された。PXRD 測定より、TUS-64 は非相互貫入型構造を有することが示され。比表面積/細孔分布測定の結果、TUS-64 は三次元 COF の中で最大のメソ孔と、1632 m² g⁻¹ の非常に高い比表面積を有することが明らかとなった (Fig. 3)。熱重量測定及び、溶媒に対する安定性の評価より、TUS-64 は高い安定性を有していることも確認された。5 種類の薬剤分子に対する吸着能評価により、分子径が小さいほど、TUS-64 への吸着量が大きい傾向にあることが示された。薬剤放出能評価では分子によって速度や放出量に大きく違いが出る事が明らかとなった。そこで pH を変えて薬剤放出能評価を行ったところ、薬剤分子の水に対する溶解性が、COF の細孔内という特殊な環境下においても支配的なファクターとして働いていることが示された(図 3)。細孔の環境が異なる COF を用いた薬剤放出能測定により、細孔と薬剤分子間の相互作用が大きいほど薬剤の保持力が上がり、また総放出量が減少することも明らかとなった。

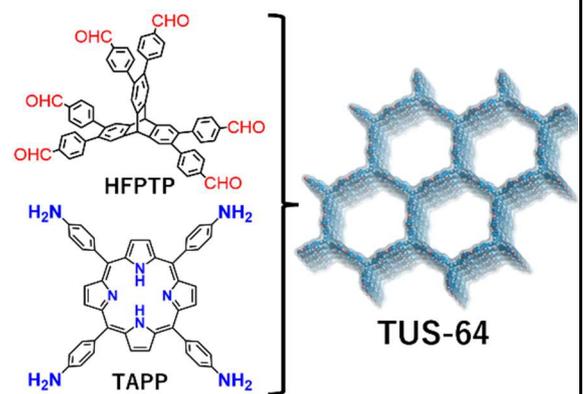


図 2. 2 種類のモノマー(HFPTP と TAPP)からなる TUS-64 の構造

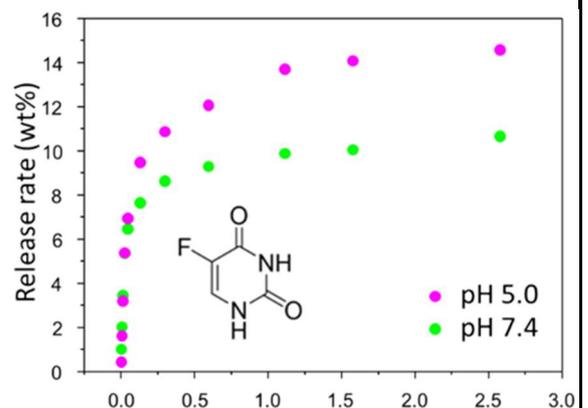


図 3. TUS-64 に吸蔵した 5-フルオロウラシルの pH5.0 及び pH7.4 における放出曲線

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

本研究はその発光特性や触媒特性から注目されている金属ナノクラスターを自己集積体にすることで機能的・構造的に昇華させ、かつその次元的構造制御を可能にした初の研究成果である。また、共有結合性有機構造体に関しても世界最大孔径を有する三次元構造であり、その新規性及び分子貯蔵・放出性能は高く評価され、高名な国際学術誌に掲載された。

7.2_社会的価値:

我々が報告した精密金属ナノクラスターの次元制御連結は、「組織化による新たなシステム機能創発」をも可能にすることが期待される構成単位である金属 NCs の特性字体の特性を非常に特異的かつ高機能であり、それを連結して得られる精密金属 NCs 連結体は高性能分子分離膜、設計可能な電子・発光デバイス、高活性触媒、赤外円偏光発行体、反応選択的高活性触媒、高密度磁気メモリー、高性能熱電材料といった機能性材料になりうると期待される。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

1. S. Das, T. Sekine, H. Mabuchi, S. Hossain, S. Das, S. Aoki, S. Takahashi, Y. Negishi, Silver Cluster-Assembled Materials for Label-Free DNA Detection, Chem. Commun., 59, 4000-4003, 2023.
2. Y. Zhao, S. Das, T. Sekine, H. Mabuchi, T. Irie, J. Sakai, D. Wen, W. Zhu, T. Ben, Y. Negishi, Record Ultralarge-Pores, Low Density Three-Dimensional Covalent Organic Framework for Controlled Drug Delivery, Angew. Chem. Int. Ed. 62, e202300172, 2023.
3. T. Sekine, J. Sakai, Y. Horita, H. Mabuchi, T. Irie, S. Hossain, T. Kawawaki, S. Das, S. Takahashi, S. Das, Y. Negishi, Five Novel Silver-Based Coordination Polymers as Photoluminescent Sensing Platforms for the Detection of Nitrobenzene, Chem. Euro. J. 29, e202300706, 2023.
4. R. Nakatani, S. Biswas, T. Irie, J. Sakai, D. Hirayama, T. Kawawaki, Y. Niihori, S. Das, Y. Negishi, A New Two-dimensional Luminescent Ag₁₂ Cluster-assembled Material and Its Catalytic Activity for Reduction of Hexacyanoferrate (III), Nanoscale 15, 16299-16306, 2023.

・「国際会議発表」

1. Ligand-Protected Metal Nanoclusters: Recent Development in Synthesis and Application in Energy and Environmental Field, Y. Negishi, Special Seminar in Department of Chemical Engineering of National University of Singapore, National University of Singapore, 2022 年 [招待]
2. Creation of Active Water-splitting Photocatalysts by Controlling Cocatalysts Using Atomically Precise Metal Nanoclusters, Y. Negishi, International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Bali 2023 [招待]

・「特許」

1. 根岸雄一, Saikat Das, 関根大修, 馬淵春菜, Ag ナノクラスター集積体およびその製造方法, 特願 2022-101501, 2022.

・「受賞」

1. 根岸雄一, IAAM Innovation Award, 2022 [招待]
2. 根岸雄一, Symposium Award 2023, マレーシア化学会, 2023 [招待]

・「マスコミ報道」

1. 根岸雄一, 「Lab Scope: 世界をリードするナノテクノロジーで次世代のエネルギー社会の構築に貢献する」, 東京理科大学「学報」誌, 2022
2. 根岸雄一, 「軽元素の優れた多孔質材料を合成、幅広い応用期待 東京理科大」, JST Science Portal, 2022