

## 松野環境科学賞授賞理由

専攻：環境物質科学専攻

受賞者：齋藤 結大 (サイトウ ユキ) 氏

### 論文名

Self-promoted solid-state covalent networking of Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> through reversible disulfide bonds. A critical effect of the nanocluster in the oxidation processes.

### 著者名

Yuki Saito, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi

### 掲載誌名、巻、ページ、掲載年

*Nanoscale*, 13, 9971-9977 (2021)

### <授賞理由>

地球環境悪化の原因の1つである温室効果ガス等の化学物質の効率的な検出や無害な化学種へと変換する手段の開発は、持続可能な社会を創出する上で重要な課題である。近年、有機配位子で保護されたサイズ1 nm程度の金属原子の集合体（クラスター）が、一般的な金属錯体や無機固体にはないユニークな触媒活性、光学活性を示すことが明らかにされ、これらクラスター化合物の機能に基づいた新規環境材料の開発が活発に行われている。しかし、クラスター構造固有の不安定性や、無機コア表面上に多数存在する配位サイトの制御の難しさから、クラスターを構成要素としたポリマー材料の精密合成は非常に困難であり、過去の成功例はほとんどない。本論文では、数ある配位子保護金クラスターの中でも特に多様な機能を示す Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub> 型に着目し、その配位子上に導入した官能基の反応性を制御することで、クラスター構造を精密に保持したまま不溶性のネットワークポリマーへと変換する方法を初めて見出した。

金クラスターをポリマーへと変換するためには、クラスターの表面にポリマー化の起点となる反応点を導入する必要がある。本研究は外表面に反応性のチオラートアニオンを導入するアプローチを考案し、チオラートの自発的な酸化によるジスルフィド結合形成をクラスターのポリマー化の駆動力としている。この反応は室温かつ固相で進行する反応であり、クラスターのコア構造を損なわずにポリマーへと変換する上で適した反応と考えられる。実際に得られたポリマーの吸収スペクトルは一般的な Au<sub>25</sub> クラスターと同様の波形を示しており、ポリマー化の過程でクラスター自体の分解やコア構造の変化が起きていないことが証明されている。このポリマー化の詳細な反応機構についても追求しており、クラスター表面のチオラートの酸化により生じるチールラジカルが関与したジスルフィド交換反応が、ポリマー化の鍵である

ことを突き止めるとともに、この酸化反応が Au<sub>25</sub> クラスタ自体によって触媒されていることを明らかにし、自己促進的なポリマー化であることを証明している。くわえて、得られたポリマーは Au<sub>25</sub> クラスタを活性中心とした一重項酸素発生の光増感剤としての機能を有し、リサイクル可能な固体触媒として使用できることを見出している。本研究で示したクラスタのポリマー化のアプローチは様々な配位子保護金属クラスタに適用できる可能性も秘めており、クラスタの固体材料化を推進する上で重要な位置づけを占めている。

本論文は、当該研究分野を牽引する高インパクトファクター学術誌に掲載されており、さらに内容の高いインパクトが評価され掲載論文誌のインサイドカバーにも採択されている。このように本論文は、新規性・独創性が高いだけでなく、環境応用を指向した基礎研究としても優れている。

以上のことから、本論文は、松野環境科学賞を受けるにふさわしい論文であると判断された。