

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18064017

研究課題名（和文） 配位子保護金属クラスターの組成制御と機能探索

研究課題名（英文） Exploring Novel Functions of Ligand-Protected Metal Clusters with Well-Defined Compositions

研究代表者

佃 達哉 (TATSUYA TSUKUDA)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：90262104

研究分野：物理化学，クラスター化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機保護金属クラスター，化学組成，質量分析，触媒作用

1. 研究計画の概要

百個以下の原子からなる金属クラスターは、バルク金属では見られない新しい構造・物性・反応性を発現するのみならず、その機能は顕著な構成原子数依存性を示す。またこれらの金属クラスターは比表面積が高いため、有機配位子の結合によって電荷移動やコア部分の構造変形が誘起され、複合系全体の物性に対して相乗的な効果を及ぼすものと予想される。本研究では、金属多核錯体と金属ナノ粒子結晶（約 2nm 以上）の中間領域のナノ金属クラスターを、ヘテロ元素の配位効果を活用して選択的に合成する一般的な方法の確立を目指す。得られた配位子保護金属クラスターの立体構造・電子構造を解明するとともに、特異的に発現する新規の物性・反応性・触媒作用と化学組成の相関を系統的に明らかにする。異種元素を階層的に複合化することによる多元素相乗効果を利用した新しい機能性ナノ物質の創成への指針を確立する。

2. 研究の進捗状況

(1) 配位子保護金属クラスターの精密合成法の確立と魔法組成の発見

リサイクルゲル浸透クロマトグラフィーと質量分析を用いて、チオール保護金属クラスターの系統合成法を確立した。アルカンチオール (C_nSH) で保護された疎水性金属クラスターをエレクトロスプレーイオン化質量分析法によって非破壊的に検出し、化学組成を決定することに初めて成功した。この方法を用いて、 $Au_{25}(SC6)_{18}$ 、 $Au_{38}(SC6)_{24}$ と $Au_{144}(SC6)_{59}$ など 3 種類の魔法組成を発見するとともに、安定性の起源を調べた。その結

果、安定性を規定している要因としては電子構造ではなく、配位子による完全被覆による化学的な要因によるものと結論した。

(2) 魔法数金クラスターの連結体の物性

20 面体構造を持つ金 13 量体がふたつ連結した構造体 $[Au_{25}(PPh_3)_{10}(SC_nH_{2n+1})_5Cl_2]^{2+}$ ($n=2-18$) の合成に初めて成功した。魔法数クラスターの 2 量化によって新たな光学吸収や発光を見出した。

(3) PVP 保護金属クラスターの構造と触媒作用

ポリビニルピロリドン (PVP) の弱い多点配位によって安定化された金クラスターの空気酸化触媒活性の起源を明らかにするために、金クラスターの電子構造がサイズや保護分子に対してどのように変化するかを調べた。その結果、PVP の配位によって微小サイズの金クラスターが負電荷を帯び、このことが酸素酸化反応に対する触媒活性と密接に関係していることを見いだした。この結果は、PVP が単なる凝集保護剤として働くだけでなく、電子状態を介してクラスターの触媒作用を制御していることを示した初めての例である。また、少量の銀をドーブし金クラスターをより負に帯電させることによって、触媒活性が増大することを見いだした。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

(理由) 研究代表者は平成 19 年 10 月に分子科学研究所から北海道大学に転出し、研究体制の再構築に多大な時間と労力を費やしたが、今後の発展につながる予想外の発見もあり、計画以上の進展があったと判断する。チオラート保護金属クラスターの魔法組成決定については世界を先導する成果が得られて

おり、予想通りのペースで精密合成法を確立することができた。その研究途上で、魔法数金クラスターの連結体が偶然得られ、領域内の共同研究によってその構造を決定することができた。これは魔法数クラスターを構成単位とする新たなナノ物質の足がかりとなるものと期待する。また、高分子保護金クラスターの電子構造と触媒活性の相関を見いだし、保護剤と金クラスターの電子的相互作用が重要であることを発見した。これらの知見は、金クラスター触媒の合理的な設計指針の構築に貢献するものと考えられる。

4. 今後の研究の推進方策

(1) チオラート保護金クラスターの構造決定

この系は、ナノ粒子、自己組織化単分子膜、金チオラート錯体など様々な分野と密接に関連しており、波及効果の大きい最重要の課題と捉えている。特に金-硫黄界面構造は、フォトルミネッセンスやキラリティーなど、クラスターの特異的な機能の発現と密接に関係していると考えられる。そこで、我々がこれまで単離した魔法数クラスター $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$, $\text{Au}_{55}(\text{SR})_{32}$, $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{59}$ などを対象として、単結晶 X 線構造解析による幾何構造の完全決定を目指す。フッ素系やベンゼン環を含む比較的剛直なチオラートを配位子として用いて、単結晶の作成を試みる。

(2) チオラート保護合金クラスターの合成

$\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は、20 面体金クラスター Au_{13} をコアとしてその周囲を金チオラート錯体 $\text{Au}_2(\text{SR})_3$ が取り囲んだ階層構造をもっている。異種金属間の相乗効果を期待して、コアと保護層が別々の金属種で構成される合金系の創成を目指す。

(3) 配位子交換を利用したクラスター連結体の創成

配位子保護金クラスターをジチオールなどと反応させ、配位子交換によってその連結体の合成を試みる。得られた集積体の電子構造と連結様式の相関を調べる。

(4) 金属クラスター触媒の開発

金以外の元素へと対象を展開し、サイズ特異的な触媒作用をもつクラスターの創出を目指す。配位子保護金属クラスターを各種の材料に担持したのち配位子を除去し、空気酸化反応や還元反応に対する触媒作用を精査する。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計 12 件)

Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Watanabe, N. K. Chaki, H. Kawaguchi, T. Tsukuda, “Biicosahedral gold clusters $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ ($n=2-18$): a stepping stone to cluster-assembled

materials” *J. Phys. Chem. C* **111**, 7845-7847 (2007), 査読あり。

Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, “Origin of magic stability of thiolated gold clusters: a case study on $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ ” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11322-11323 (2007), 査読あり。

N. K. Chaki, Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Shichibu, T. Tsukuda, “Ubiquitous 8 and 29 kDa gold:alkanethiolate cluster compounds: mass-spectrometric determination of molecular formulas and structural implications” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8608-8610 (2008), 査読あり。

H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, “Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis” *J. Am. Chem. Soc.* in press, 査読あり。

〔学会発表〕(計 16 件)

T. Tsukuda, “Ligand-protected gold clusters –synthesis, structures, and stabilities–” International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters XIV (ISSPIC XIV), 2008/9/19, Valladolid.

〔図書〕(計 2 件)

西信之・佃達哉・斉藤真司・矢ヶ崎琢磨 著, クラスターの科学: 機能性ナノ構造体の創生, 米田出版, 2009, 総ページ数 152 (p. 99-118 を担当)。

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.cat.hokudai.ac.jp/tsukuda/>