

平成 22 年 5 月 20 日現在

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 (TSUKUDA TATSUYA)

北海道大学・触媒化学研究センター・教授

研究者番号：90262104

研究成果の概要（和文）：百個以下の原子からなる金属クラスターでは、量子サイズ効果によってバルク金属では見られない新規の物性・機能が発現する。またこれらの金属クラスターは比表面積が高いため、有機分子を表面に配位すると異種元素間での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本質的な効果を及ぼすものと予想される。本研究では、チオールやホスフィンなどの有機配位子や PVP などの高分子で表面が保護された金クラスターを、化学組成を精密に制御しながら系統的に合成する手法を開発した。さらに、それらの幾何構造および電子状態を評価し、光学特性・触媒作用などを中心としてナノクラスターに特異的な新しい機能の探索を行った。

研究成果の概要（英文）：Metal clusters composed of less than hundred atoms exhibit novel properties due to quantum size effect and large surface-to-volume ratio. Passivation of the metal cluster surfaces by organic molecules not only stabilize them from aggregation but also append new optical, magnetic, and catalytic properties due to electron transfer at the interface and distortion of cluster structures. This study aims to reveal the correlation between the structures and functions of the metal clusters protected by organic molecules and provide a guiding principle for fabrication of this class of nano-scale materials. To this end, we first synthesized the metal clusters protected by monolayers of organic ligands (thiols and phosphines) and polymers while controlling the chemical compositions precisely and systematically. Then, their optical and chemical properties were studied and discussed in correlation with the electronic and geometric structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	5,500,000	0	5,500,000
2007 年度	5,500,000	0	5,500,000
2008 年度	9,200,000	0	9,200,000
2009 年度	9,200,000	0	9,200,000
総計	29,400,000	0	29,400,000

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. 研究開始当初の背景

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、その機能は構成原子数に応じて顕著な振る舞いを示す。またこれらの金属クラスターは比表面積が高い (50–90%) 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、触媒をはじめとする諸物性に対して相乗的な効果を及ぼすものと予想される。しかし、原子レベルでの系統的かつ精密な合成法が確立されていなかったため、この物質群に関する化学研究は未踏の領域であった。

2. 研究の目的

本研究ではまず、独自の合成・分析手法を駆使して、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精密かつ選択的に合成する。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。最終的には異種元素を階層的に複合化することによる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ことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 配位子保護金属クラスターの精密合成と構造評価

配位子保護金属クラスターは、金属イオン/配位子錯体の化学的還元、あるいは還元法で調製した金属クラスターの配位子交換反応を利用して調製する。金属の種類としては、金を中心に取り扱う。保護分子としては、リン、硫黄、カルボニル基など上記金属との相互作用が強く、アンカー部位となるサイトを有する配位子や高分子を用いる。得られた配位子保護金属クラスターを、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法・ゲル浸透クロマトグラフィー・再沈法などを用いて分画する。分画した配位子保護金属クラスターの化学組成を質量分析法・熱重量分析・元素分析・透過型電子顕微鏡観

察によって決定する。また、紫外可視吸収分光・X線光電子分光・電気化学的測定などを用いて電子構造を調べる。さらに、単結晶作成を行い、X線回折実験によって幾何構造を決定する。

(2) 配位子保護金属クラスターの精密合成と構造評価

申請者は、金クラスターが触媒作用やフォトルミネッセンスなどバルクにみられないサイズ特異的な物性・機能を発現することをすでに見いだしている。この実績に基づき、これらの機能を中心に探索を行う。触媒機能については、配位子被覆率やヘテロ界面での電荷移動が触媒作用に及ぼす影響について考察する。

4. 研究成果

(1) チオラート保護金クラスターの精密合成法の確立と安定性・構造の解明

本研究ではまず、分子式が厳密に規定されたチオラート保護金クラスター (Au:SR クラスター) を系統的に合成する方法を確立した。すなわち、Au(I):SR オリゴマーの化学還元で得られる Au:SR クラスターをサイズ排除クロマトグラフィー・ポリアクリルアミドゲル電気泳動・再沈法などでサイズ毎に分画し、非破壊 (ESI および MALDI) 質量分析法を用いて分子式を決定した。本手法を用いて系統的な合成実験を行ったところ、化学的還元法で得られる Au:SR クラスターには、熱力学的・化学的安定種に加えて、速度論的に安定化された準安定種が含まれることを見いだした。大過剰のチオールによる金コアのエッチングによって、 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{144}(SR)_{59}$ などの単離と同定に初めて成功した。現在では、Au(I):SR オリゴマーの還元によって、 $Au_{20}(SR)_{16}$ 、 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{44}(SR)_{28}$ 、 $Au_{68}(SR)_{34}$ 、 $Au_{102}(SR)_{44}$ 、 $Au_{144}(SR)_{60}$ などが安定種として得られることが知られている。 $Au_{25}(SR)_{18}$ や $Au_{102}(SR)_{44}$ の単結晶 X 線構造解析の結果に基づいて、 $Au_n(SR)_m$ の安定構造の組み立て原理を提案した (Fig. 1)。

① 金とチオラートの界面には様々な長さの $-SR-[Au-SR-]_x$ オリゴマー ($x=1, 2, 3$) が形成される。

② 対称性の高い金クラスターがコアとして

形成される。

- ③ 金コアの表面原子すべてに対して $-SR-[Au-SR-]_x$ オリゴマー ($x=1, 2, 3$) の硫黄が結合する。

単結晶 X 線構造解析の報告例がない $Au_{20}(SR)_{16}$, $Au_{38}(SR)_{24}$, $Au_{144}(SR)_{60}$ などについても、以上の経験則によって予想された構造が安定であることが理論計算によって確認されている。

一方、高分子で一旦安定化した金クラスターをチオールと反応させると、新規の安定クラスター（金コアの質量数：11, 26 kDa 程度）を得た。特に、前者については、MALDI 質量分析によって $Au_{54}(SC_{18}H_{37})_{30}$ と $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$ の混合物であることがわかった。これらの化学組成が上記の $Au:SR$ クラスターと同様の傾向にあることは、予め生成した金クラスターとチオールを反応させた場合にも、金クラスターコアの界面に $-SR-[Au-SR-]_x$ のオリゴマー構造が発生することを表している。






		$Au_{20}(SR)_{16}$	$Au_{25}(SR)_{18}$	$Au_{38}(SR)_{24}$	$Au_{102}(SR)_{74}$	$Au_{144}(SR)_{90}$
$-SR-[Au-SR-]_x$ の個数	x=1	0	0	3	19	30
	x=2	0	6	6	2	0
	x=3	4	0	0	0	0
硫黄アトムの総数		8	12	18	42	60
金コア	構造					
	表面の原子数	8	12	18	40 ^a	60

図 1. チオラート保護金クラスターの構築原理。

(2) 双二十面体 Au_{25} クラスターの合成と構造決定

チオールとホスフィンの混合配位子で安定化された $[Au_{25}(SR)_5(PPh_3)_{10}Cl_2]^{2+}$ を合成し、その構造を単結晶 X 線構造解析によって決定した (Fig. 2)。驚くべきことに、 Au_{25} コアは 2 個の二十面体魔法数 Au_{13} クラスターが 1 原子を共有しながらチオラート配位子によって架橋連結された「cluster-of-clusters」構造を持つことがわかった。金属クラスターを規則的に連結することができれば、クラスター個々のサイズ特異的な性質に加えて、クラスター同士の相互作用によってさらに高次の機能が発現する可能性がある。実際に、 Au_{13} クラスターが連結したことによって、新たな吸収バンドや近赤外領域にフォトルミネッセンスが観測された。魔法数クラスターを構成単位とするナノ物質群の創製への展

開が期待される。

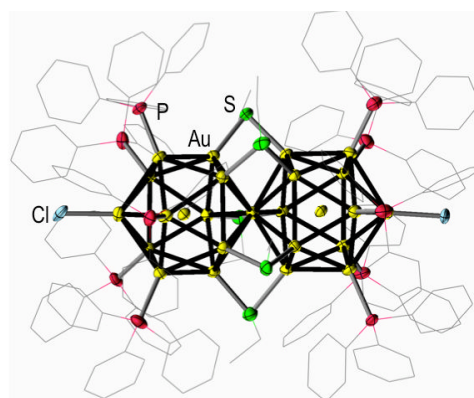


図 2. $[Au_{25}(SC_2H_5)_5(PPh_3)_{10}Cl_2]^{2+}$ の幾何構造。

(3) 高分子保護 Au クラスターの触媒活性の起源とサイズ選択的調製

我々はすでに、ポリビニルピロリドン (PVP) によって安定化された金クラスター（平均粒径 1.3 nm）が、水中に分散した状態で様々な空気酸化反応に対して触媒として作用することを報告した。さらに、*p*-ヒドロキシベンジルアルコールの酸化反応を例としてサイズ依存性を精査し、サイズの減少とともに活性が向上することを明らかにした。本研究では、 $Au:PVP$ のサイズ特異的な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、さまざまな分光法を利用して調べた。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。気相金クラスター負イオンと酸素分子の反応をもとに、 $Au:PVP$ による空気酸化反応の触媒機構を提案した (図 3)。

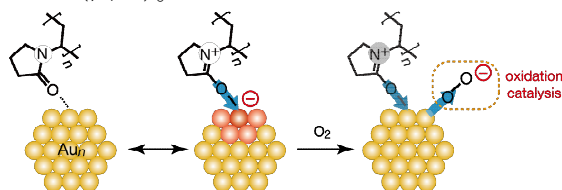


図 3. PVP 保護金クラスターによる酸素分子活性化の機構。

高分子で保護された金属クラスターに対してはサイズを原子レベルで制御することはおろか、質量分析による評価の例すらないのが現状である。我々は MALDI 質量分析法を駆使して、通常 ($0^\circ C$) より高い温度 ($40^\circ C$) でバッチ法あるいはマイクロミキサーで調製し

た Au:PVP に明確な魔法数の系列 (35, 43, 58, 70, 107, 130, 150 量体) を見いだした。70 量体以下の魔法数は、閉殻電子配置に予想される魔法数に近いことから、気相孤立系と同様に電子的な安定性が支配的であることがわかった。一方 100 量体以上の領域では、金クラスターだけの電子的あるいは幾何的な閉殻構造によって説明できない。これは、この領域のクラスターの幾何構造もしくはポテンシャルの形状が PVP の配位によって変化するためと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 24 件)

- ① Efficient and Selective Epoxidation of Styrene with TBHP Catalyzed by Au₂₅ Clusters on Hydroxyapatite, Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Tsukuda T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 550-552. (査読有)
- ② Magic Numbers of Gold Clusters Stabilized by PVP, Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18216-18217. (査読有)
- ③ Size Determination of Gold Clusters by Polyacrylamide Gel Electrophoresis in a Large Cluster Region, Kimura, K.; Sugimoto, N.; Sato, S.; Yao, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14076-14082. (査読有)
- ④ Preparation of ~1 nm Gold Clusters Confined within Mesoporous Silica and Microwave-Assisted Catalytic Application for Alcohol Oxidation, Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Tsukuda T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13457-13461. (査読有)
- ⑤ Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis, Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086-7093. (査読有)
- ⑥ Aerobic Oxygenation of Benzylic Ketons Promoted by Gold Nanocluster Catalyst, Sakurai, H.; Kamiya, I.; Kitahara, H.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *SYNLETT* **2009**, 245-248. (査読有)
- ⑦ Microfluidic Synthesis and Catalytic Application of PVP-Stabilized, ~1 nm Gold Clusters, Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Tsukuda, T. *Langmuir* **2008**, *24*, 11327-11330. (査読有)
- ⑧ Ligand Exchange of Au₂₅SG₁₈ Leading to Functionalized Gold Clusters: Spectroscopy, Kinetics and Luminescence, Shibu, E. S.; Habeeb Muhammed, M. A.; Tsukuda, T.; Pradeep, T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12168-12176. (査読有)
- ⑨ Ubiquitous 8 and 29 kDa Gold:Alkanethiolate Cluster Compounds: Mass-Spectrometric Determination of Molecular Formulas and Structural Implications, Chaki, N. K.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Shichibu, Y.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8608-8610. (査読有)
- ⑩ Electronic Structure of Dendrimer-Au Hybrid Nanoparticle: Hard X-ray Photoemission Study, Murase, Y.; Kitagawa, T.; Imamura, M.; Tanaka, A.; Yasuda, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; Ueda, S.; Yamashita, Y.; Yoshikawa, H.; Kobayashi, K. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2008**, *33*, 169-172. (査読有)
- ⑪ Extremely High Stability of Glutathionate-Protected Au₂₅ Clusters against Core Etching, Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsunoyama, H.; Kanehara, M.; Teranishi, T.; Tsukuda, T. *Small* **2007**, *3*, 835-839. (査読有)
- ⑫ Formation of Alkanethiolate-Protected Gold Clusters with Unprecedented Core Sizes in the Thiolation of Polymer-Stabilized Gold Clusters, Tsunoyama, H.; Nickut, P.; Negishi, Y.; Al-Shamery, K.; Matsumoto, Y.; Tsukuda, T.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4153-4158. (査読有)
- ⑬ Effect of Ag-Doping on Catalytic Activity of PVP-Stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol, Chaki, N. K.; Tsunoyama, H.; Negishi, Y.; Sakuai, H.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4885-4888. (査読有)

- ⑭ Lewis Acidic Character of Zero-Valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes, Kamiya, I.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H. *Chem. Lett.* **2007**, 36, 646-647. (査読有)
- ⑮ 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, Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Watanabe, T.; Chaki, N. K.; Kawaguchi, H.; Tsukuda, T.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7845-7847. (査読有)
- ⑯ Thiolate-Induced Structural Reconstruction of Gold Clusters Probed by ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy, Ikeda, K.; Kobayashi, Y.; Negishi, Y.; Seto, M.; Iwasa, T.; Nobusada, K.; Tsukuda, T.; Kojima, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7230-7231. (査読有)
- ⑰ Electronic Structure of Dendrimer-Encapsulated Au Nanocluster, Imamura, M.; Miyashita, T.; Tanaka, A.; Yasuda, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *Eur. Phys. J. D* **2007**, 43, 233-236. (査読有)
- ⑱ Synthesis of Normal and Inverted Gold-Silver Core-Shell Architectures in α -Cyclodextrin and their Application in SERS, Pande, S.; Ghosh, S. K.; Praharaj, S.; Panigrahi, S.; Basu, S.; Jana, S.; Pal, A.; Tsukuda, T.; Pal, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10806-10813. (査読有)
- ⑲ Origin of Magic Stability of Thiolated Gold Clusters: a Case Study on $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$, Negishi, Y.; Chaki, N. K.; Shichibu, Y.; Whetten, R. L.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11322-11323. (査読有)
- ⑳ Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ester Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation, Kanaoka, S.; Yagi, N.; Fukuyama, Y.; Aoshima, S.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Sakurai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12060-12061. (査読有)

[学会発表] (計 23 件)

- ① 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 4 件)

- ① 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).
- ② Systematic Synthesis of Monolayer-Protected Gold Clusters with Well-Defined Chemical Compositions, Tsukuda, T.; Tsunoyama, H.; Negishi, Y. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: the Issue of Size-Control* (B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Elsevier), 総ページ数 458 (p. 373-382 を担当)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佃 達哉 (TSUKUDA TATSUYA)
北海道大学・触媒化学研究センター・教授
研究者番号: 90262104

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

- ① 根岸 雄一 (NEGISHI YUICHI)
東京理科大学・理学部・講師
研究者番号: 20332182
- ② 角山 寛規 (TSUNOYAMA HIRONORI)
北海道大学・触媒化学研究センター・助教
研究者番号: 40390661

