

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18710079
 研究課題名 (和文) 金属サブナノクラスターにおける触媒機能のサイズ依存性と機能発現機構の解明
 研究課題名 (英文) Elucidation of catalytic activity of subnanometer -sized gold clusters

研究代表者
 根岸 雄一 (YUICHI NEGISHI)
 東京理科大学・理学部第一部・講師
 研究者番号：20332182

研究成果の概要：ポリアクリルアミドゲル電気泳動法を利用することで、シクロデキストリンにより保護された金クラスターを二つに成分に分離することに成功した。TEM 観測の結果、各々は 1.0nm と 2.3nm の平均サイズをもっていることがわかった。それぞれの金クラスターについて、ニトロフェノールの還元反応に対する触媒作用を調べたところ、いずれも高い触媒活性を示すこと、このような還元反応に対しては、とりわけ大きな金クラスターがより高い触媒活性を示すことがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,500,000	0	1,500,000
2007 年度	600,000	0	600,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	180,000	288,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：金クラスター・シクロデキストリン・サイズ選択的調製・ニトロフェノール・還元反応・触媒活性

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでの研究より、1nm程度の金クラスターが室温・水中においてアシルボロン酸のカップリング反応やアルコールの酸化反応に対して高い触媒活性を示すことを見いだした。このようなサイズ領域の金クラスターについて、その触媒機能をより深く理解するためには、サイズ制御された金クラスターを対象に触媒研究を展開することが必要不可欠となる。チオラートにより保護された金クラスターについては、ポリアクリルア

ミドゲル電気泳動(PAGE)法やゲル浸透クロマトグラフィー法などを用いることで、クラスターをサイズ毎に分離することが可能である。そこで本研究では、保護分子として第一級ヒドロキシル基をチオール化したβ-シクロデキストリン(HS-β-CD)に着目し、それを配位子としたサブナノ金クラスターのサイズ選択的調製およびそれらの触媒作用の解明に取り組んだ。

2. 研究の目的

研究開始当初の具体的な目標は以下の二つである。

(1) PAGE などの高分解能サイズ分離法を駆使することで、触媒として高い潜在能力をもつ、1nm 程度の金クラスターを、サイズ選択的かつ系統的に調製する。

(2) サイズ選択的に調製された各々のクラスターに対し、触媒作用の測定を行うことで、金クラスターの触媒機能のサイズ依存性およびその発現メカニズムを解明する。

3. 研究の方法

まず DMSO 中にて、HS- β -CD (図 1) と塩化金酸を反応させ、両者からなる錯体を生成した。生成した錯体を還元剤により化学的に還元し、S- β -CD により保護された金クラスター (Au:S- β -CD) を調製した。得られたクラスター混合物に対し、PAGE を適用し、Au:S- β -CD をサイズ毎に分離した。分取成分の構造を、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観測、紫外可視吸収分光、赤外吸収分光、蛍光分光などにより評価した。各々の分取成分について、 NaBH_4 によるニトロフェノールの還元反応に対する触媒活性を、紫外可視吸収分光法を用いて測定した。

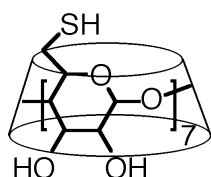


図 1. HS- β -CD の構造。

4. 研究成果

シクロデキストリン保護金クラスターのサイズ選択的調製と触媒作用

調製条件に対する検討から、最初に混合する [HS- β -CD]/[Au] 濃度比を 2 まで増加させると、生成する金クラスターの平均粒径を 2nm 以下まで押さえ込めることがわかった。生成物の赤外吸収スペクトルでは S-H 伸縮振動 (2526cm^{-1}) に帰属されるピークは観測されず、このことから S- β -CD は Au-S 結合を介して金クラスターに配位していることがわかった。生成物の TEM 写真には直径 1.0nm、2.4nm 付近にピークを持つ二山の分布が観測された。そこで PAGE によって、これらの分離を試みた。その結果、図 2 に示す通り、黄色 (Au-1) と茶色 (Au-2) の二本のバンドに分離することに成功した。

TEM 観測の結果、移動度の小さい成分 Au-2 の平均サイズは 2.3nm であることがわかった (図 2 (b)(d))。吸収スペクトルには 520nm 付近に表面プラズモン由来のピークがわず

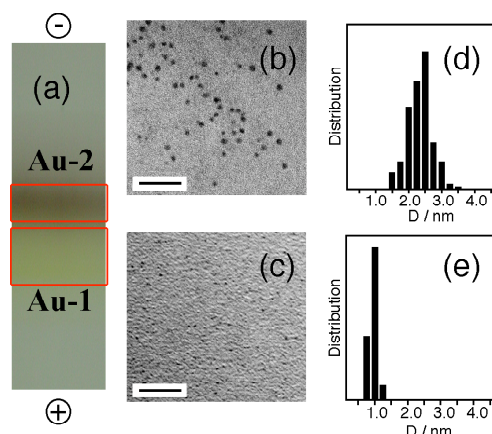


図 2. (a) Au:S- β -CD クラスターの PAGE の結果。 (b) Au-2 と (c) Au-1 の TEM 写真。 図中スケールバーは 20nm を表す。 (d) Au-2 と (e) Au-1 のサイズ分布。

かに観測された。これらの結果はすでに Kaifer らによって報告されたものに類似しており、Au-2 では金ナノ結晶の各ファセット面上に S- β -CD が 1 分子ずつ配位した構造をとっているものと推測される。これに対して、移動度の大きい成分 Au-1 を TEM 観測すると、平均サイズ 1.0nm の金クラスターがかるうじて観測された (図 2 (c)(e))。これはこれまでに報告がなく、最初に混合する [HS- β -CD]/[Au] 濃度比を 2 まで増加させることで、初めて得られたサブナノサイズの Au:S- β -CD である。紫外可視吸収分光、熱重量分析などの結果をもとに、Au-1 については、金 13-15 量体の両側に、二つの S- β -CD が配位した幾何構造をとっていると結論した。

こうして得られた二つの Au:S- β -CD について、ニトロフェノールの還元反応に対する触媒作用を調べたところ、いずれも高い活性を示すことがわかった。図 3 に、Au-1 を触媒とした場合の、ニトロフェノール水溶液の

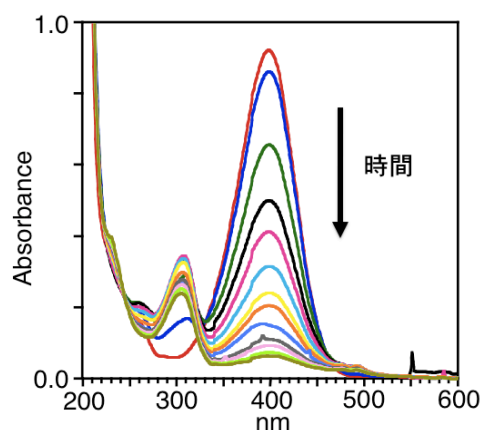


図 3. Au-1 を触媒とした場合の、ニトロフェノール水溶液の紫外可視吸収スペクトルの時間変化。

紫外可視吸収スペクトルを示す。時間の経過とともにニトロフェノール由来のピーク(400nm 付近)が消失し、還元体であるアミノ化学物由来のピーク(300nm 付近)が現れるようすが見て取れる。この反応はグルタチオン保護金クラスターでは全く進行しないことから、S-β-CD 配位子の分子内空孔を使用したものであると考えられる。**Au-1** と **Au-2** で 0-, m-, p-ニトロフェノールの還元速度を比較してみたところ、この還元反応については、いずれの場合にも、大きな金コアをもつ **Au-2** の方が高い触媒活性を示すことがわかった。サイズの大きな金クラスターにおいてはより多くの自由電子が存在するが、このことが NaBH₄ からニトロフェノールへの電荷リレーを起こしやすくするため、ニトロフェノールの還元反応においては大きな金コアをもつ **Au-2** の方がより高い触媒活性を示すものと考えられる。

デンドリマー保護金サブナノクラスターのサイズ選択的調製

上記研究と並行して、デンドリマーとよばれる超分子により保護された金クラスターを対象に、サブナノ金クラスターのサイズ選択的調製に取り組んだ。その結果、反応溶媒、還元剤などの、調製条件を変化させることで、サブナノサイズの金クラスターを、サイズ選択的かつ系統的に調製することに成功した。

この研究ではまず、第二世代ポリ(アミドアミン)デンドリマー(PAMAM-G2-OH)と塩化金酸を反応させ、Au⁺とPAMAM-G2-OHからなる会合体を生成し、この会合体を還元剤により化学的に還元することでデンドリマー保護金クラスターを調製した。得られたクラスターを数時間の遠心分離にかけ、同時に生成した大きなナノ粒子を沈殿させることで、最小成分のクラスターのみを分離した。以上の実験において、反応溶媒と還元剤を変化させると(表1)、最小成分の電子構造が大きく変化することがわかった。例えば反応溶媒にメタノールを、還元剤にNaBH₄を用いて調製したクラスター(**1**)は398nmにおいて強い可視発光を示す(図4(a))。また反応溶媒に水を、還元剤にアスコルビン酸を用いて調製したクラスター(**3**)は498nmにおいて強い可視発光を示すことがわかった(図4(c))。こうした実験より、398nm、458nm、498nmにおいて強い可視発光を示すクラスターを、狭い分布幅で、サイズ選択的に調製することに成功した(図4)。類似した発光を示すクラス

最小成分	1	2	3
溶媒	MeOH	MeOH	H ₂ O
還元剤	NaBH ₄	NaBH ₄	C ₆ H ₈ O ₆
G2-OH濃度	15μM	60μM	60μM

表1. 実験条件と最小成分

ターについては、Dicksonらが質量分析により、それぞれ、金5量体、金8量体、金13量体であると帰属している。我々のグループでも質量分析による化学組成の厳密な決定に取り組むとともに、各々のクラスターの触媒活性を測定することで、サブナノ領域における金クラスターの触媒機能のサイズ依存性についても明らかにする予定である。

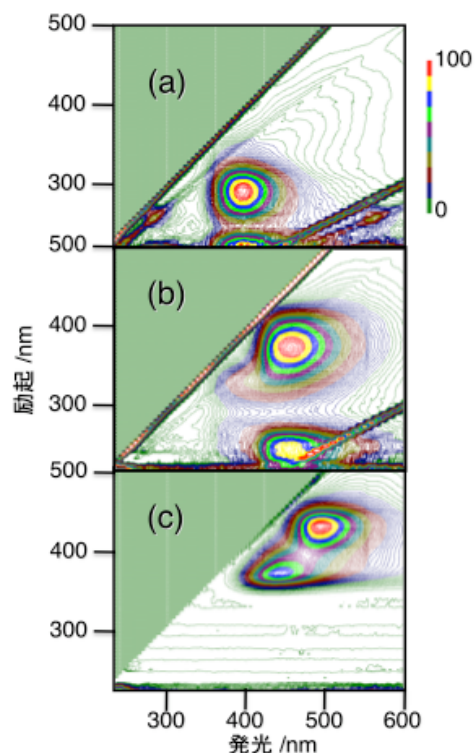


図4. (a) **1** と (b) **2** と (c) **3** の3次元発光スペクトル

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5件)

- ① 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、査読有
- ② Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, Origin of Magic Stability of Thiolated Gold Clusters: A Case Study on Au₂₅(SC₆H₁₃)₁₈, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11322-11323 2007、査読有

- ③ Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, T. Tsukuda, Extremely High Stability of Glutathionate-Protected Au₂₅ Clusters against Core Etching, Small, 3, 835-839, 2007, 査読有
- ④ Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, Kinetic Stabilization of Growing Gold Clusters by Passivation with Thiolates, J. Phys. Chem. B, 110, 12218-12221, 2006, 査読有
- ⑤ M. Imamura, T. Miyashita, A. Tanaka, H. Yasuda, Y. Yanagimoto, Y. Negishi, T. Tsukuda, Spectroscopic Investigation of Dendrimer-Encapsulated Gold Clusters, Trans. MRS-J, 31, 517-521, 2006, 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 根岸雄一、魔法数金クラスターの精密合成と構造・物性、第 6 回京都大学化学系 COE 合同シンポジウム「低温合成法による新機能性材料の創製」、2008 年 7 月 14 日、京都大学吉田キャンパス
- ② 根岸雄一、有機分子保護金クラスターの精密合成と構造・物性、第 88 回日本化学会春期年会「特別企画」、2008 年 3 月 30 日、立教大学池袋キャンパス
- ③ 根岸雄一、有機配位子保護金属クラスターの精密合成法の開発と構造・物性の解明、第 88 回日本化学会春期年会「進歩賞受賞講演」、2008 年 3 月 28 日、立教大学池袋キャンパス
- ④ 根岸雄一、岩佐豪、N. K. Chaki、信定克幸、佃達哉、Au₂₅(SR)₁₈クラスターの構造と特異的安定性、第 1 回分子科学討論会、2007 年 9 月 20 日、東北大学川内北キャンパス
- ⑤ 根岸雄一、七分勇勝、N. K. Chaki、佃達哉、魔法組成クラスター Au₂₅(SR)₁₈の安定性の起源、ナノ学会第五回大会、2007 年 5 月 21 日、つくば国際会議場
- ⑥ 根岸雄一、七分勇勝、N. K. Chaki、佃達哉、疎水性チオール保護金 25 量体クラスターの化学組成と電荷状態の決定、第 87 回日本化学会春季年会、2007 年 3 月 25 日、関西大学千里山キャンパス
- ⑦ Yuichi Negishi, T. Pradeep, Tatsuya Tsukuda, Ligand exchange reactions of glutathione-protected gold clusters studied by mass spectrometry, 13th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC13), 2006 年 7 月 24 日, Chalmers Conference Centre (Sweden)

- ⑧ 根岸雄一、七分勇勝、寺西利治、佃達哉、魔法数金クラスター Au₂₅(SR)₁₈ の発見と安定性の起源、分子構造総合討論会、2006 年 9 月 22 日、静岡県コンベンションアーツセンター

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/ronnbunn.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根岸 雄一 (NEGISHI YIICHI)

東京理科大学・大学院総合化学研究科・講師

研究者番号 : 20332182