

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288009

研究課題名(和文)魔法数金クラスターの高機能化に基づく安定かつ高機能なナノ物質の新規創製法の開発

研究課題名(英文)Creation of Stable and Functionalized Nanomaterials based on the Functionalization of Magic Gold Clusters

研究代表者

根岸 雄一 (Yuichi, Negishi)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：20332182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、魔法数クラスターを基盤物質として用いることで、安定かつ高機能なナノ物質創製を目指した。その結果、新規三成分(金、パラジウム、銀もしくは銅)および四成分(金、パラジウム、銀、銅)クラスターの合成に成功した。また、異原子の置換効果として配位子交換反応速度を調べたところ、銅原子の置換は反応速度を大きく増加させることが分かった。さらに配位子を、チオラート(RS)からテルロラート(RTe)に置換することで、クラスターの界面構造を制御し、クラスターの物性を変化させることに成功した。テルロラートの置換サイトについては、単結晶X線構造解析により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this work, we aimed to creation of novel stable and functionalized nanomaterials by using magic numbered gold clusters as basic materials. As a result, we have succeeded in synthesizing thiolate protected novel trimetallic (gold, palladium, silver or copper) clusters and tetrametallic (gold, palladium, silver and copper) clusters. In order to investigate the substitutional effects of heteroatom, ligand-exchange reaction rates were explored. The results showed that incorporating silver and copper atoms enhanced the ligand-exchange reactivity of the clusters. Furthermore we could also change the properties of clusters by controlling the interfacial structure by substituting thiolate with telluroolate. Finally, the substituted site of telluroolate was revealed by X-ray crystallography.

研究分野：クラスター化学、物理化学

キーワード：精密合成 高機能化 合金化 界面構造制御

### 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーは、機器やデバイスの小型化、高機能化、高分解能化、高効率化、省エネルギー化を実現し、それにより、材料、エネルギー、環境、情報通信、医療といった分野で多くの問題を解決すると期待されている。こうした技術を飛躍的に進展させるためには、安定かつ高機能なナノ物質の創製が不可欠である。

チオラート(RS)保護金クラスター(Au:SR)は、化学的手法により合成されるナノ物質である。このため、サイズや組成、さらには構造の設計・制御も容易であり、物性や機能の制御も容易である。また、表面状態(配位子)の制御も容易であるため、溶解度や他分子との結合性も容易に制御することができる。さらに、金属クラスターならではの物性や機能も有しており、それらは構成原子数や化学組成に依存して劇的に変化するという特徴も併せ持つ。

申請者はこれまで、Au:SR クラスターを対象に、その精密合成法の開発と安定性、構造、物性の評価に取り組んできた。その結果、保護分子の特質に応じた高分解能な分離法と化学組成評価法を開発し、Au:SR クラスターを精密かつ系統的に合成することに世界で初めて成功した(*J. Am. Chem. Soc.*, (2003)(2004)(2005))。さらに、単離したクラスターについて研究を展開することで、Au:SR クラスターにおいては、 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{130}(SR)_{50}$ 、 $Au_{144}(SR)_{60}$ 、 $Au_{187}(SR)_{68}$  という化学組成のクラスターがとりわけ高い安定性を示す、魔法数クラスターであることを見いだした(*J. Am. Chem. Soc.*, (2005)(2007)(2008), *J. Phys. Chem. Lett.* (2012))。これらの魔法数 Au:SR クラスターは、50 以上の溶液中でも全く劣化しない。また、特定の合成条件ではこれらのみ、サイズ選択的に合成される。このように、魔法数 Au:SR クラスターは機能制御が容易なだけでなく、極めて安定なナノ物質である。こうしたクラスターを基盤物質に用いれば、所望の機能をもった安定なナノ物質を、化学的手法により、容易に、かつ選択的に合成することができると期待される。つまり、ナノテクノロジーを大きく加速させるナノ物質を思い通りに創出できることが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、魔法数クラスターを基盤物質として用い、それらを高機能化させることで安定かつ高機能なナノ物質を創製する。

### 3. 研究の方法

金クラスター中への異種元素の混合は、クラスターを高機能化させる上で有効な手段の一つである。ここでは、異なる優先サイトをもつ新規三成分(Au, Pd, Ag or Cu)および四成分クラスター(Au, Pd, Ag, Cu)の合成を行った。得られたクラスター中に含まれる各元素

のサイトを広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析により明らかにした。また、これらの元素がクラスターの電子構造にどのような影響を与えるのかを、紫外可視吸収分光および DFT 計算により調べた。

にて新規合金クラスターの合成に成功したため、こうした合金化が、配位子交換反応速度に与える影響について調べた。始めに各金属クラスター( $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ 、 $Au_{25-x}Ag_x(SC_2H_4Ph)_{18}$ 、 $Au_{25-x}Cu_x(SC_2H_4Ph)_{18}$ )をジクロロメタンに溶かした。その後、オクタンチオール( $C_8H_{17}SH$ )を加え、任意の反応時間におけるクラスターの配位子交換数を、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析によって評価した。

クラスターを高機能化させる上では、クラスターの界面構造を変化させることも、合金化と共に有効な手段の一つである。そのため配位に、チオラートではなくテルロラート(RTe)を用いることで、配位子の違いがクラスターに与える影響について調べた。合成には配位子交換反応を用いた。前駆体となる $Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}$ をジクロロメタン溶液中に溶解させ、クラスターに対して4.5倍、6.5倍、8.0倍のジフェニルジテルリド( $(TePh)_2$ )を加えて室温で攪拌した。こうして得られたクラスター(1(4.5倍)、2(6.5倍)、3(8.0倍))を、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析、紫外可視吸収分光、XAFS、などにより評価した。

にて配位に TePh を含むクラスターの合成に成功した。そこで次に、 $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$ とクラスターに対して0.5倍の $(TePh)_2$ をジクロロメタン溶液中で攪拌することで、TePhを複数個含むクラスターを合成し、これを結晶化させた。得られた結晶に対して単結晶 X 線構造解析を用いることで、テルロラートの置換サイトについて検討を行った。

### 4. 研究成果

$Au_{24}Pd(SR)_{18}$ を原子精度で精密に合成した後、その一部の Au を Ag もしくは Cu により置換した。質量分析により、目的の三成分金属クラスター( $Au_{24-x}Ag_xPd(SC_{12}H_{25})_{18}$ )(図1(a))および四成分金属クラスター( $Au_{24-x-y}Ag_xCu_yPd(SC_{12}H_{25})_{18}$ )(図1(b))の合成が確認された。得られたクラスターの EXAFS 解析より、これらのクラスターにおいて、それぞれの元素の優先サイトは、共置換される元素が存在しても、基本的には変化しないことが示された(図2(a)、(b))。また吸光分光法によって、異なるサイトでの置換を組み合わせると、クラスターの電子構造にはそれぞれのサイトでの元素置換が与える影響を加成的に付与できることが明らかになった。これらの結果より、異なる優先サイトをもつ元素を組み合わせれば、ある程度予測に基づき、

望ましい電子構造を作りだせると推測される。そうした組み合わせにより、現在よりも应用到に適した電子構造をもつ金属クラスターが創製されることが期待される。

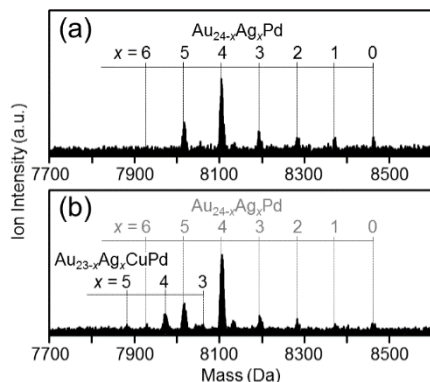


図 1. (a)  $Au_{24-x}Ag_xPd(SC_{12}H_{25})_{18}$  クラスタ、(b)  $Au_{23-x}AgxCuPd(SC_{12}H_{25})_{18}$  クラスタの MALDI 質量スペクトル。

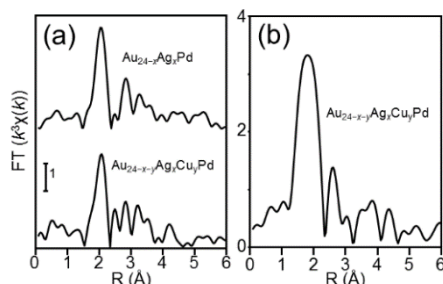


図 2. (a) Ag K-edge、(b) Cu K-edge の FT-EXAFS スペクトル。

図 3(a)、(b)に配位子交換前後のクラスタの MALDI 質量スペクトルを示す。ピーク数の増加により、配位子交換反応が進行している様子が見て取れる。図 4 に、これらのピークにより算出された各クラスタの配位子数（平均値）の経時変化を示す。各時間において Cu をより多くドーブしたクラスタの交換配位子数が増加している様子が見て取れる。このことは  $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$  に Cu をドーブすると、配位子交換反応速度が大きくなることを示している。一方、Ag をドーブしたクラスタに関しては、 $Au_{25}$  と反応速度に顕著な違いは確認できなかった。近年の精力的な研究により、Cu は  $Au_{25}(SR)_{18}$  のオリゴマー部分、Ag はコア表面にドーブされていることが明らかとなっている。Au と Cu、Ag の電気陰性度はそれぞれ 2.54、1.90、1.90 であり、Ag、Cu は Au と比較して導入チオールが近づきやすくなっていると考えられる。Ag と Cu は、電気陰性度は同じであるが、Cu は反応部位であるオリゴマーにドーブされるため、配位子交換反応をより促進させていると推察される。一方、Ag は反応部位ではないコア表面にドーブされるため、あまり配位子交換反応に影響を与えていないと考えられる。

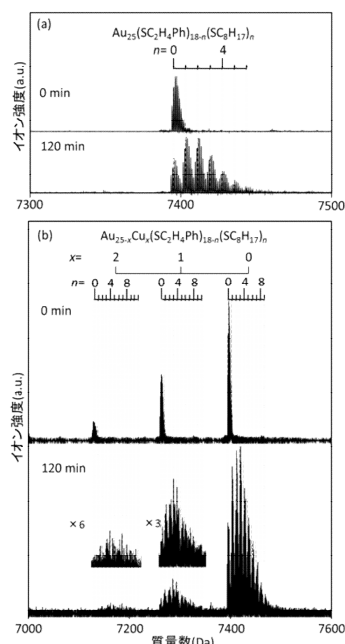


図 3. 配位子交換前後のクラスタの MALDI 質量スペクトル。(a)  $Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}$  (b)  $Au_{25-x}Cu_x(SC_2H_4Ph)_{18}$ 。

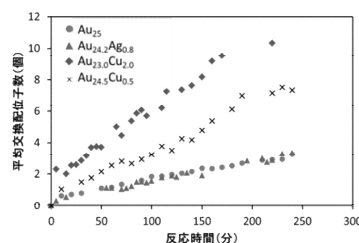


図 4. 各クラスタの反応時間における平均交換配位子数の経時変化。

図 5 に得られたクラスタの ESI 質量スペクトルを示す。1 - 3 の全てのスペクトルにおいて、 $Au_{25}(TePh)_n(SC_8H_{17})_{18-n}$  ( $n = 0 - 18$ ) に帰属されるピークのみが観測された。このことは、本実験手法により、TePh を配位子に含む  $Au_{25}(TePh)_n(SC_8H_{17})_{18-n}$  ( $n = 1 - 18$ ) が高純度で合成されたことを示している。しかしながら、全ての配位子が TePh で置換された  $Au_{25}(TePh)_{18}$  の生成量は、他の  $Au_{25}(TePh)_n(SC_8H_{17})_{18-n}$  ( $n = 1 - 17$ ) と比べて非常に少量であった。Te は S と比べて原子半径が著しく大きい。そのため、配位子にテルロラートを用いると、配位子にチオラートを用いた場合に比べ、クラスタの幾何構造が歪むと予想される。こうした理由からクラスタは不安定化し、 $Au_{25}(TePh)_{18}$  は僅かしか合成されなかったと考えられる。図 6 に 1 と 2 および比較のための  $Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}$  の Au-L<sub>3</sub> 殻 XANES スペクトル (吸収端直後のホワイトライン) を示す。1 と 2 のホワイトラインのピークは、 $Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}$  のそれと比べて強度が減少している。このことは、1 と 2 においては、Au 5d の電荷密度が  $Au_{25}(SC_8H_{17})_{18}$  のそれと比べて増加していることを示している。Au

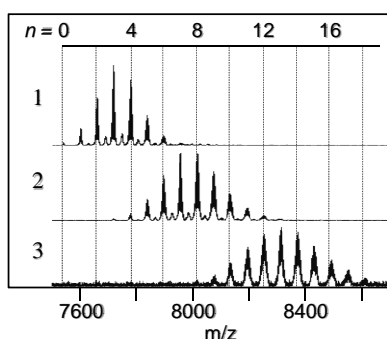


図 5. ESI 質量スペクトル.

- S 間では電気陰性度の差に起因して Au から S へ電荷移動が生じている。一方、Te は Au よりも電気陰性度が小さい。これにより、Au - Te 間では Te から Au へ電荷移動が生じるため、1 と 2 では、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_8\text{H}_{17})_{18}$  よりも Au 5d の電荷密度が増加したと考えられる。以上の実験より、配位子にテルロラートを用いると、配位子にチオラートを用いた場合よりも Au - 配位子間での電荷移動が減少することが明らかになった。

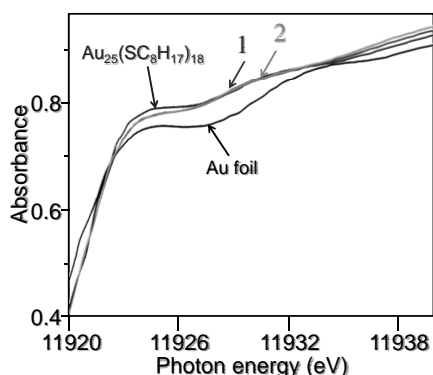


図 6. XANES スペクトル.

図 7 (a) に、単結晶 X 線構造解析により得られたクラスターの幾何構造を示す。クラスターの構造は、前駆体として用いた  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  と同様の構造を有しており、クラスターの化学組成は  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.62}(\text{TePh})_{0.38}$  と見積もられた。このことは  $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  と TePh を配位子に含む  $\text{Au}_{25}$  クラスターの混合物が結晶化されたことを示しており、配位子には  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$  だけではなく、TePh が確かに含まれていることが確認された。一方で TePh は、クラスター内の配位子に平均的に置換されるのではなく、特定のサイトにのみ置換されることが分かった。表 1 に、各配位子 (図 7 (b)) に含まれる硫黄およびテルルの占有率を示す。  $\text{Au}_{25}$  クラスターは、正 20 面体  $\text{Au}_{13}$  コアの周りを、6 つの [-SR-Au-SR-Au-SR-] オリゴマーが覆った構造を有しており、さらにオリゴマー中の硫黄は Core サイトと Apex サイトの二種類に分類することができる (図 7 (c))。これらオリゴマ

ーの中で TePh は、Core サイトにのみ観測された。このことは配位子交換反応において、TePh の置換が Core サイトから生じること、また結晶化の過程において、TePh の Core サイトから Apex サイトへの変換は生じない、ということを示している。以上本研究により、単結晶 X 線構造解析を駆逐することで、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$  と TePh の配位子交換反応の詳細が明らかになった。

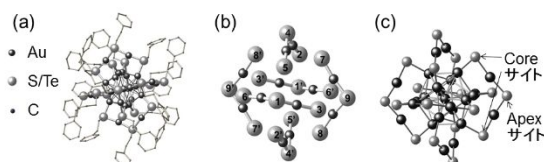


図 7. (a) 結晶構造. (b) オリゴマー (S と Au/Te のみ). (c) オリゴマー内の Au サイト.

表 1. S および Te の占有率.

sites	1(1')	2(2')	3(3')	4(4')	5(5')	6(6')	7(7')	8(8')	9(9')
S %	100	94.15	95.09	100	100	100	100	91.73	100
Te %	0	5.85	4.91	0	0	0	0	8.27	0

## 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 35 件)

- Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige, Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective)*, 18, 4251-4265 (2016).  
Selected as Outside Front Cover  
査読有  
DOI: 10.1039/C5CP04660B
- Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki, Y. Negishi, *ACS Nano*, 9, 9347-9356 (2015).  
Highlighted in IN NANO  
査読有  
DOI: 10.1021/acs.nano.5b03435
- S. Sharma, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi, *Nanoscale*, 7, 10606-10612 (2015).  
Selected as Back Cover  
査読有  
DOI: 10.1039/C5NR01491C
- Y. Negishi, Y. Matsuura, R. Tomizawa, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, 119, 11224-11232 (2015).  
Invited Article to Special Issue  
査読有  
DOI: 10.1021/jp5122432
- Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1206-1212 (2015).  
Highlighted in Nature Nanotechnology  
査読有

- DOI: 10.1021/ja5109968
- W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett. (Perspective)*, 5, 4134-4142 (2014).  
Invited Perspective Paper, Selected as Outside Front Cover, Highlighted in Editorial  
査読有  
DOI: 10.1021/jz501941p
  - Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida, Y. Negishi, *Nanoscale*, 6, 7889-7896 (2014).  
Selected as Back Cover  
査読有  
DOI: 10.1039/C4NR01144A
  - W. Kurashige, S. Yamazoe, M. Yamaguchi, K. Nishido, K. Nobusada, T. Tsukuda, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 2072-2076 (2014).  
査読有  
DOI: 10.1021/jz500901f
  - Y. Negishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn (Award Accounts)*, 87, 375-389 (2014).  
Invited Accounts as a Winner of CSJ Award for Young Chemists, Highlighted in Back Cover  
査読有  
<http://doi.org/10.1246/bcsj.20130288>
  - Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective)*, 15, 18736-18751 (2013).  
Invited Perspective Paper, Selected as Outside Front Cover, Selected as HOT article  
査読有  
DOI: 10.1039/C3CP52837E
  - I. Chakraborty, W. Kurashige, K. Kanehira, L. Gell, H. Hakkinen, Y. Negishi, T. Pradeep, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3531-3355 (2013).  
査読有  
DOI: 10.1021/jz401879c
  - W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Kanehira, T. Tsukuda, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 3181-3185 (2013).  
査読有  
DOI: 10.1021/jz401770y
  - Y. Negishi, M. Mizuno, M. Hirayama, M. Omatoi, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, *Nanoscale*, 5, 7188-7192 (2013).  
Selected as Back Cover  
査読有  
DOI: 10.1039/C3NR01888A

〔学会発表〕(計 175 件)

- 「金ナノクラスターの構造及び配列と物性」(依頼講演)  
根岸雄一  
第 96 回日本化学会春季年会「特別企画講演」

- 2016 年 3 月 25 日  
同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)
- 「魔法数金ナノクラスターの高機能化」(依頼講演)  
根岸雄一  
第 96 回日本化学会春季年会「特別企画講演」  
2016 年 3 月 25 日  
同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)
- 「High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
251th ACS National Meeting  
2016 年 3 月 13 日~17 日  
San Diego (USA)
- 「High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
PACIFICHEM2015  
2015 年 12 月 15 日~20 日  
Waikiki (USA)
- 「Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
PACIFICHEM2015  
2015 年 12 月 15 日~20 日  
Waikiki (USA)
- 「Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
International Workshop on Topology/Geometry-driven Electron Systems toward New Horizon of Functional Materials  
2015 年 12 月 12 日~13 日  
名古屋大学(愛知県名古屋市)
- 「Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
International Symposium on Photonics, Applications and Nanomaterials (ISPAN-2015)  
2015 年 10 月 28 日  
Thiruvananthapuram, Kerala (India)
- 「High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
Special Seminar in Department of Chemical Engineering of National University of Singapore  
2015 年 7 月 3 日  
Singapore (Singapore)

9. 「 High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
 ICMAT2015 & IUMRS-ICA2015  
 2015年7月2日  
 Singapore (Singapore)
10. 「 Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
 2015 MRS Spring Meeting and Exhibit  
 2015年4月7日  
 San Francisco, California (USA)

〔図書〕(計17件)

1. 「無機元素ブロックとしての金属クラスターの精密合成」  
 新堀佳紀, 藏重巨, 根岸雄一  
 中條善樹(監) 元素ブロック高分子 - 有機 - 無機ハイブリッド材料の新概念 -, シーエムシー出版 p.16-25 (2015).
2. 「 Gold-Based Materials and Applications」  
 Jie Zheng, De-en Jiang, Yuichi Negishi, Dongil Lee, Eds.  
 MRS Symposium Proceedings, Volume 1802, Cambridge University Press (2015).
3. 「私の研究室：究極的なナノテクノロジーの構築を目指して」  
根岸雄一  
 理大 科学フォーラム, 32, p.52-53 (2015).
4. 「高機能無機元素ブロックの創製を実現する金属ナノクラスターの原子精度での精密合成法の確立」  
根岸雄一  
 文部科学省新学術領域研究「元素ブロック」ニュースレター, 第20巻, p.4 (2015).
5. 「 Chapter 3. Controlled Synthesis: Composition and Interface Control」  
Yuichi Negishi, Yoshiki Niihori, Wataru Kurashige  
 Tatsuya Tsukuda and Hannu Hakkinen Eds."Protected Metal Clusters: From fundamental to Applicatiopns", Springer pp.39-71 (2015).

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

〔その他〕  
 ホームページ等  
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

根岸 雄一(NEGISHI, Yuichi)  
 東京理科大学・理学部応用化学科・准教授  
 研究者番号：20332182