

ナノクラスタの構造と機能発現機構の解明



佃 達哉 (助教授)

1989年東京大学理学部化学科卒 1994年同学理学系研究科化学専攻博士課程修了、博士(理学) 理化学研究所基礎科学特別研究員、東京大学大学院総合文化研究科助手を経て2000年1月より現職

TEL: 0564-55-7351 FAX: 0564-55-7351

電子メール: tsukuda@ims.ac.jp

ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/tsukuda_g/

原子や分子が数個から数百個程度会合すると、ナノメートルサイズの超微粒子(ナノクラスター)が形成されます。ナノクラスターは、いわゆる固体を細分化してできたただ単に小さい粒子ではなく、バルク固体からは予想もつかない特異的な性質や機能を持つユニークな物質として捉えることができます。また、ナノクラスターの諸性質がその構成原子数(サイズ)によって劇的に変化することから、触媒、電子素子、磁性材料、センサーなどの機能性材料の基盤素材として近年特に大きな注目を集めています。我々は、様々な有機分子で保護された金属クラスターを対象として、新しい機能を探索しながら、構造との因果関係を解き明かし、機能発現のメカニズムに迫りたいと考えています。現在の主な研究テーマと概要は以下の通りです。

単分子膜保護金属クラスターの化学的調製・サイズ選別・構造評価

金属の微粒子も1ナノメートル程度まで小さくなると、金属としての性質が失われ絶縁体的な性質を持つようになります(金属-絶縁体転移)。このように「クラスターらしさ」が発揮されるのはサブナノメートル領域ですが、このサイズ領域のクラスターに関する研究はほとんど未開拓の状態です。そこに切り込んでゆくためには、まず調製法を確立することが重要な課題であることは言うまでもありません。我々は、チオール分子が持つ還元能と金属クラスターに対する保護能を利用した簡便な調製法を開発しました。また、電気泳動法を利用して、原子分解能

でサイズが揃った金属クラスターの単離に成功しました。こうして調製したサブナノメートルサイズの金属クラスターの化学組成は、エレクトロスプレーイオン化などの質量分析法を駆使して精密に解析しています。

有機金属クラスター複体の触媒機能の探索と解明
金属クラスターと有機分子からなる複合体では、クラスターサイズによって反応場の幾何構造・電子状態を直接制御できるだけでなく、機能性有機分子との複合化によって反応選択性など新たな化学的性質を付与することも可能でしょう。我々は、バルクでは化学的に安定な金のクラスターと水溶性ポリマーとの複合体を系統的に調製し、カップリング反応やアルコール酸化反応などの有機合成反応に対する触媒活性を調べています。その結果、金クラスターが空気中の酸素分子によって活性化され、比較的温和な条件下でこれらの反応に対して高い活性を示すことが明らかになりつつあります。今後は、反応中間体の同定などを通して金クラスターによる触媒反応のメカニズムを明らかにするとともに、さらに構造設計された有機分子と複合化させることによって触媒活性や選択性の向上につなげてゆきたいと考えています。

参考文献

- 1) Y. Negishi, K. Nobusada and T. Tsukuda, "Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261 (2005).
- 2) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi and T. Tsukuda, "Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374 (2005).
- 3) Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda and T. Teranishi, "Large-Scale Synthesis of Thiolated Au₂₅ Clusters via Ligand Exchange Reactions of Phosphine-Stabilized Au₁₁ Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13464 (2005).

