

佃 達 哉 (助教授)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属クラスターの精密合成と構造評価
- b) 金クラスターの触媒機能の探索・解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 我々は、チオール単分子膜で保護された金属クラスター(monolayer-protected clusters; MPCs)の特異的な性質や機能がどのような構造因子によって支配されているのかを解き明かすことを目指している。特に、サブナノメートルサイズの金属クラスターをコアとする MPC の性質は、コアサイズだけでなくチオールの配位に対して顕著に変化することが予想される。そこで、化学組成が原子・分子レベルで規定された MPC を系統的に合成するための方法論の開発に取り組んでいる。

a1) 精密かつ系統的な組成制御を目指して、ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)を用いた分離法、およびエレクトロスプレーイオン化質量分析法による組成評価法の開発を行った。今年度は、質量分析装置にリフレクトロンを導入することによって組成評価の精度を向上させるとともに、多連の PAGE 装置を用いて一度の操作で mg スケールの単離を可能とした。例えば、グルタチオンと呼ばれるトリペプチドを保護分子とした金クラスターについては、10–40 量体の領域で 9 種類の MPC の完全単離を実現した。本合成法は、解離性チオールで保護された無機クラスター一般に対して適用することが可能である。

a2) 組成が規定された一連のグルタチオン保護金クラスターの電子状態を、紫外可視吸収分光、XPS、蛍光分光法を用いて調べた。得られた吸収スペクトルの特徴的なプロファイルは、分子研信定助教授による理論計算の結果に基づいて合理的に解釈することができた。本研究を通して、金(I)チオラート錯体とチオール保護金ナノ粒子を繋ぐ中間領域のクラスターの構造転移について系統的理解が得られた。

b) 担持金ナノ粒子が CO 酸化反応に対して高い触媒活性を示すことが発見されて以来、金ナノ粒子の触媒機能の発現メカニズムの解明や実用触媒への応用に向けた研究が活発に繰り広げられている。我々は、金クラスターを有機分子と複合化することによって、反応活性サイトの幾何構造・電子状態だけでなく反応場の立体環境が制御された触媒系の創製を目指している。

b1) 代表的な水溶性ポリマー poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) で安定化された金ナノ粒子を系統的に調製し、水中における有機化合物の酸化反応に対する触媒活性を調べた。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カップリング反応やアルコール酸化反応に対して高い活性を示すことが明らかになった。本研究は、分子研櫻井助教授、千葉大一國講師との共同研究である。

b2) 組成が規定されたチオール保護金クラスターを出発物質として金クラスターモデル触媒系の構築を目指している。そのための要素技術の一つとして、水溶性チオール保護金クラスターの単分子膜生成法を検討した。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Visible Photoluminescence from Nearly Monodispersed Au₁₂ Clusters Protected by *meso*-2,3-Dimercaptosuccinic Acid,” *Chem. Phys. Lett.* **383**, 161–165 (2004).

H. TANAKA, K. TAKEUCHI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Highly Oxygenated Fullerene Anions C₆₀O_n[−] Formed by Corona Discharge Ionization in the Gas Phase,” *Chem. Phys. Lett.* **384**, 283–287 (2004).

H. MURAYAMA, T. NARUSHIMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Structures and Stabilities of Alkanethiolate Monolayers on Palladium Clusters as Studied by Gel Permeation Chromatography,” *J. Phys. Chem. B* **108**, 3496–3503 (2004).

Y. NEGISHI, Y. TAKASUGI, S. SATO, H. YAO, K. KIMURA and T. TSUKUDA, “Magic-Numbered Au_n Clusters Protected by Glutathione Monolayers (*n* = 18, 21, 25, 28, 32, 39): Isolation and Spectroscopic Characterization,” *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6518–6519 (2004).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Colloidal Gold Nanoparticles as Catalyst for Carbon–Carbon Bond Formation: Application to Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid in Water,” *Langmuir* **20**, 11293–11296 (2004).

B-4) 招待講演

佃 達哉, 「魔法数サイズ金クラスターの単離と構造評価」, 第52回質量分析総合討論会, 名古屋, 2004年6月.

佃 達哉, 「有機単分子膜保護クラスター」, 2004分子構造総合総合討論会, 広島, 2004年9月.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究 (C)(2) 「単分子膜保護金属サブナノクラスターの電子状態と発光メカニズム」, 佃達哉 (2004年-2005年).

住友財団研究助成, 「有機・金ナノクラスター複合体の精密合成と触媒機能の探索」, 佃達哉 (2004年).

総研大共同研究, 「有機・無機ナノ粒子複合体の構造と機能」, 佃達哉 (2002年-2004年).

若手研究 (B), 「化合物半導体クラスターにおける量子現象の解明——単分散したクラスターの合成法の利用」, 根岸雄一 (2002年-2004年).

奨励研究 (A), 「分子クラスター負イオンの電子構造と化学反応過程」, 佃 達哉 (1998年-1999年).

奨励研究 (A), 「分子クラスター表面における光誘起反応のダイナミクスに関する研究」, 佃 達哉 (1997年).

C) 研究活動の課題と展望

チオール保護金属クラスターを系統的かつ精密に単離する技術は、ほぼルーチン作業といえるレベルに成熟した。構造評価・物性測定の実験結果を信定助教授の理論計算の結果と比較検討しながら、チオラート錯体と金属ナノ粒子の中間の

“ missing region ”でのチオール保護金属クラスターの構造転移について基礎的な理解を深めてゆきたい。一方、ポリマーで安定化された金クラスターが水中で触媒活性を持つことを見いだした。櫻井助教授と連携しながらサイズ依存性や反応のバリエーションを探っていく。今後、蓄積した技術と知識を総動員して金クラスター触媒系を精密に合成し、その反応機構を明らかにしたい。