

佃 達 哉 ( 助教授 )( 2000 年 1 月 1 日着任 )

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機保護金属クラスターの精密合成と構造評価
- b) 擬均一系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) 原子・分子レベルで組成が規定されたチオール保護金クラスターを系統的かつ大量に合成し、それらの基本的な構造・物性と組成の相関を明らかにすることを目指している。
- a1) チオール保護金クラスターの安定性はチオールの分子骨格による影響を受けるため、単離されたコアサイズは必ずしも共通した原子数列をとらない。これに対して、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ という組成を持つクラスターは、チオールの種類によらず高い安定性を示し、主生成物として生成することを見いだした。
- a2) 金クラスターのホスフィン配位子をチオールに交換する際に、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が選択的に得られることを見いだした。この選択性は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ がチオールによるエッチング反応に対して高い耐性を持つためであり、これを利用することにより大量の(100 mg 程度)  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ を合成することが可能となった。
- a3) Spring8などの放射光施設を利用して、金クラスターの幾何構造のサイズ依存性や金クラスターの磁性に対する表面被覆の効果に関する測定を行った。
- b) 擬均一系金クラスターの触媒作用の基本原理を理解し、さらには機能性有機分子との複合化によって新たな機能をもつナノ触媒の創製を目指している。
- b1) 水溶性ポリマー PVP で安定化された金ナノ粒子を 1.3~9.5 nm の領域でサイズ選択的に調製し、水中におけるアルコール酸化触媒作用に対する活性を比較した。その結果、サイズが小さいほど活性が高くなることを見いだした。これは、微小金クラスターのみが酸素分子を活性化することによるものであると考えられる。
- b2) チオール化されたシクロデキストリンで保護された金クラスターを合成した。直径 1 nm のクラスターには 2 分子のシクロデキストリンが吸着しており、その分子認識能を利用して、1 次元鎖構造を自己組織的に形成することに成功した。

B-1) 学術論文

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**, 5261–5270 (2005).

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**, 9374–9375 (2005).

Y. SHICHIBU, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA and T. TERANISHI, "Large-Scale Synthesis of Thiolated  $\text{Au}_{25}$  Clusters via Ligand Exchange Reactions of Phosphine-Stabilized  $\text{Au}_{11}$  Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13464–13465 (2005).

Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, Y. YANAGIMOTO and T. TSUKUDA, "Subnanometer-Sized Gold Clusters with Dual Molecular Receptors: Synthesis and Assembly in One-Dimensional Arrangements," *Chem. Lett.* **34**, 1638–1639 (2005).

### B-3) 総説、著書

佃 達哉, 「表面修飾された金属ナノクラスターの化学的調製法と機能」, ナノマテリアルハンドブック, 国武豊喜監修, NTS, 320-24 (2005).

### B-4) 招待講演

T. TSUKUDA, “Thiolated Gold Clusters: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” Optical Probes 2005, Bangalore (India), January 2005.

T. TSUKUDA, “Structures, Stabilities and Reactivities of Size-Selected Gold Clusters Encapsulated in Organic Shells,” 11<sup>th</sup> Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

佃 達哉, 「有機・金クラスター複合体のサイズ選択的合成と構造・反応性」, 21世紀COE京都大学化学連携教育研究拠点「化学研究所第2回有機元素化学セミナー」, 京都, 2005年3月.

佃 達哉, 「コアシェル型有機金クラスターの精密合成と構造・機能解析」, 2005年度第2回神戸大学VBLナノフォトリック技術セミナー, 神戸, 2005年7月.

佃 達哉, 「ナノマテリアルにおける階層構造の制御と機能発現」, 連携サマースクール, 湯河原, 2005年7月.

佃 達哉, 「組成制御されたチオラート保護金クラスターの安定性と電子構造」, 分子スピニンポジウム「金ナノ粒子勉強会」, 岡崎, 2005年8月.

佃 達哉, 「金属クラスター・金属ナノ粒子研究の基礎と最前線」, 第45回分子科学若手の会夏の学校, 滋賀県高島郡, 2005年8月.

根岸雄一, 「チオール単分子膜で保護された金クラスターの化学組成と安定性」, 第58回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮, 2005年9月.

佃 達哉, 「コアシェル型有機金クラスターの精密系統合成と構造・機能解析」, 中央大学第5回ナノテク金曜コロキウム, 東京, 2005年10月.

佃 達哉, 「金ナノクラスターの空気酸化触媒作用に対するサイズ効果」, 分子研研究会「未来型分子触媒の創製」, 岡崎, 2005年12月.

佃 達哉, 「組成規定された有機分子保護金クラスターの基礎物性と機能」, 第49回イオン反応研究会「荷電ナノ物質の新展開」, 名古屋, 2005年12月.

T. TSUKUDA, “Size-Specific Catalytic Activity of Gold Nanoclusters Encapsulated in Organic Shells,” PACIFICHEM 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

T. TSUKUDA, “Isolation and Characterization of Glutathione-Protected Gold Clusters: Evolution from Gold(I)-Thiolated Complexes to Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” PACIFICHEM 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

### B-5) 特許出願

特願2005-234252, 「Au<sub>25</sub>クラスターの選択的大量合成方法」, 七分勇勝、根岸雄一、佃 達哉、寺西利治(筑波大学), 2005年.

### 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 (2003-2004).

電気学会光・量子場ナノ科学応用技術調査専門委員会委員 (2005- ).

学会の組織委員

第13回日本MRS学術シンポジウムセッションチェアー (2001).

第16回日本MRS学術シンポジウムセッションチェアー (2005).

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部科学省学術調査官 (2005- ).

学会誌編集委員

「ナノ学会会報」編集委員 (2003-2004).

#### B-10) 外部獲得資金

第7回貴金属に関わる研究助成金制度MMS賞, 佃 達哉 (2005年).

第7回井上フェロー採用, 「機能性有機分子と金クラスター複合化によるナノ反応場の精密構築」, 佃 達哉 (2005年-2007年).

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

助手の根岸 ポスドクの角山に加えて、新たにポスドクの柳本, Chaki 技術補佐員の甲斐の計3名を迎え入れることができた。また、所内の櫻井, 信定, 松本, 横山グループをはじめとする国内外の研究者との共同研究も順調に進んでいる。チオール保護金属クラスターの構造・安定性・物性に関して様々な測定を行ったので、系統的な理解が得られるものと期待している。また、単結晶X線構造解析によるチオール保護金クラスターの構造決定に挑戦したい。一方、触媒機能に関しては、有機分子の特徴を生かした金クラスターの高機能化とともに、金クラスター表面での反応機構を明らかにするためのモデル触媒の創製にも取り組みたい。