

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) 有機保護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) 金 (I) チオール錯体の化学還元によって得られる金クラスターのサイズ系列が、チオールの分子骨格に応じて変化することを見出した。この結果は、金クラスターの成長過程とチオール保護による成長停止過程が競合し、速度論的な要因によってコアサイズが決定されることを表している。
- a2) ポリマー保護金クラスターを前駆体としてアルカンチオール保護金クラスターを調製した。サイズ排除クロマトグラフィーで分画した後質量分析を行ったところ、55 量体など従来の金 (I) チオール錯体の化学還元では得られない魔法数クラスターが単離された。この結果は、ポリマー存在下とチオール存在下での金コアの成長過程の違いによるものと考えられる。
- a3) チオール保護金クラスターを大過剰のチオール分子と反応させると、一般にはコアのエッチングが観測されるが、魔法数クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のみはコアがエッチングされることなくチオール交換反応が起こることが明らかになった。
- a4) 組成が規定されたグルタチオン保護金クラスターの磁気円二色性測定を行い、金がスピン偏極していることを見出した。 Au-S 結合あたりの磁気モーメントがサイズに依存せずほぼ一定であることから、界面での電子移動によって生成した $\text{Au}5d$ 軌道のホールが磁性の起源であると結論した。
- a5) 代表的な軸不斉配位子である BINAP で保護された Au_{11} 量体の合成に成功した。金コアの光学遷移に付随した円二色性が観測されたことから、ホスフィン 2 座配位によってコアが変形しているものと推定される。
- a6) ホスフィン保護 Au_{11} 量体とアルカンチオールの反応によって、 Au_{25} 量体の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、二つの正二十面体 Au_{13} 量体がチオールによって架橋・安定化された cluster-of-cluster 構造を持つことが明らかになった。
- a7) アルカンチオール保護金クラスターを電気化学的な方法で酸化あるいは還元し、エレクトロスプレーイオン化質量分析法によって非破壊的に同定することが可能となった。
- 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) ポリマー保護金クラスター (平均サイズ 1.3 nm) が、アルコール酸化やホモカップリング反応に対して広い適用性を持つことを明らかにした。

b2)金クラスターに銀を少量(10%以下)ドーブするとアルコール酸化反応の活性が増大した。XPSの結果から、金クラスター内の電子移動によって金が負電荷を帯びることが活性増大の直接的な要因であることを明らかにした。

b3)第0～第3世代のホスフィンデンドロンで保護された金クラスターを合成し、触媒活性を検討した。

B-1) 学術論文

T. MAEYAMA, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA, I. YAGI and N. MIKAMI, "Electron Localization in Negatively Charged Formamide Clusters Studied by Photodetachment Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827–833 (2006).

H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidation Catalyzed by Gold Nanocluster as a Quasi-Homogeneous Catalyst: Generation of Hydrogen Peroxide Using Ammonium Formate," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 521–524 (2006).

M. IMAMURA, T. MIYASHITA, A. TANAKA, H. YASUDA, Y. YANAGIMOTO, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Spectroscopic Investigation of Dendrimer-Encapsulated Gold Nanoclusters," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 517–520 (2006).

H. TSUNOYAMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Chromatographic Isolation of "Missing" Au₅₅ Clusters Protected by Alkanethiolates," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6036–6037 (2006).

Y. YANAGIMOTO, Y. NEGISHI, H. FUJIHARA and T. TSUKUDA, "Chiroptical Activity of BINAP-Stabilized Undecagold Clusters," *J. Phys. Chem. B* **110**, 11611–11614 (2006).

Y. NEGISHI, Y. TAKASUGI, S. SATO, H. YAO, K. KIMURA and T. TSUKUDA, "Kinetic Stabilization of Growing Gold Clusters by Passivation with Thiolates," *J. Phys. Chem. B* **110**, 12218–12221 (2006).

Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, M. SUZUKI, N. KAWAMURA, M. M. MATSUSHITA, K. MARUYAMA, T. SUGAWARA, T. YOKOYAMA and T. TSUKUDA, "X-Ray Magnetic Circular Dichroism of Size-Selected, Thiolated Gold Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12034–12035 (2006).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Size Effect in Aerobic Alcohol Oxidation Catalyzed by Gold Clusters Dispersed in Water," *Chem. Phys. Lett.* **429**, 528–532 (2006).

B-3) 総説、著書

佃 達哉、角山寛規、柳本泰、根岸雄一、「チオール保護金クラスターの精密合成：サイズ特異的な構造・物性の解明に向けて」*ナノ学会会報* **4**, 53–58 (2006).

佃 達哉、「有機保護金ナノクラスターのサイズ特異的な物性と機能」*Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)* **74**, 346–350 (2006).

B-4) 招待講演

根岸雄一、「チオール単分子で保護された金クラスターの化学組成と安定性・構造」*材料・界面部会共通基盤技術シンポジウム*, 京都, 2006年1月.

佃 達哉、「金属クラスターの科学」, 核融合科学研究会第17回講演会, 土岐, 2006年2月.

佃 達哉、「有機保護金クラスターの精密合成とサイズ特異的な機能」*1ナノメートル構造研究会*, 東京, 2006年3月.

T. TSUKUDA, "Precision Synthesis of Thiolated Gold Clusters," 6th Symposium on Application of Molecular Spins: From Nanomagnets to Biological Spin Systems, Nagoya, March 2006.

佃 達哉,「有機保護金属クラスターの精密系統合成法の開発とサイズ特異的機能の探索」分子科学研究会, 岡崎, 2006年6月.

佃 達哉,「水中に分散した金クラスターの空気酸化触媒作用」第22回化学反応討論会, 岡崎, 2006年6月.

佃 達哉,「チオール保護金クラスターの精密合成——サイズ特異的な構造・物性の解明に向けて——」第39回有機金属若手の会夏の学校, 京都, 2006年7月.

T. TSUKUDA, "Size-Specific Properties of Monolayer-Protected Gold Clusters," International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science, Tokyo, August 2006.

佃 達哉,「有機保護金クラスター」1 ナノメートル構造研究会, 仙台, 2006年9月.

T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidations Catalyzed by Polymer-Supported Gold Clusters," CREST 環境ナノ触媒領域ワークショップ「グリーン有機合成の最前線」Kyoto, October 2006.

T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidations Catalyzed by Polymer-Supported Gold Clusters," Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

T. TSUKUDA, "Structure and Properties of Gold Clusters Stabilized by Organic Molecules," Sokendai Asian Winter School, Okazaki, November 2006.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

根岸雄一, ナノ学会第4回大会若手講演賞 (2006).

角山寛規, ナノ学会第4回大会若手講演賞 (2006).

佃 達哉, GOLD2006 ベストプレゼンテーション賞 (2006).

B-7) 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-8) 他大学での講義、客員

筑波大学,「物理化学特論」2006年1月12日-13日.

東北大学学際科学国際高等研究センター, 客員助教授, 2006年10月-.

B-10)外部獲得資金

特定領域研究「元素相乗系化合物の化学(領域代表:宮浦憲夫)」,「配位子保護金属クラスターの組成制御と機能探索」 佃 達哉 (2006年-2009年).

若手研究(B),「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」 根岸雄一 (2006年-2008年).

第7回貴金属に関わる研究助成金制度 MMS 賞,「金サブナノクラスターの湿式調製法の開発および水中触媒への応用」 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

チオール保護金属クラスターの電子構造・安定性・物性と化学組成の相関については,着実に基礎情報が収集されつつある。しかし,これらの相関を統一的に理解するためには幾何構造の解明は不可欠である。チオール保護金クラスターの単結晶X線構造解析という未踏の課題に取り組みたい。一方,金クラスターの触媒機能に関しては,2 nm 以下で空気酸化反応に対して高い活性を示すことがわかったので,クラスターサイズを厳密に制御することに注力したい。