

佃 達 哉 (准教授) (2000 年 1 月 1 日 ~ 2007 年 9 月 30 日)^{*}

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター化学

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。グルタチオン保護金クラスターの構造を ^{197}Au メスバウアー分光法で調べ、信定らが理論的に提唱した core-in-cage 構造を支持する結果を得た。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ クラスターをモデルとして、レドックス反応とエレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いて、安定性の起源を検証した。その結果、電子的な効果よりもむしろ幾何的な閉殻構造をとることが安定性の原因であると結論した。 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ や $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{59}$ などの一連の魔法組成クラスターの選択合成と分子式の決定に初めて成功した。チオラート保護銀クラスターの魔法組成を見い出した。
- 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。ポリビニルピロリドン保護金クラスター(平均サイズ 1.3 nm)の電子状態を、XPS, XANES, 吸着 CO の赤外分光によって調べた。その結果、金クラスター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。星型高分子で安定化した金クラスターが、劣化することなくアルコール空気酸化に対して高い活性を示すことを明らかにした。また、熱感性性を利用した回収再利用を実証した。

B-1) 学術論文

- H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Oxidative Homo-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Catalyzed by Gold Nanocluster under Aerobic Conditions," *J. Organomet. Chem.* **692**, 368–374 (2007).
- H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, "Synthetic Application of PVP-Stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions," *Chem. Lett.* **36**, 212–213 (2007).
- H. TSUNOYAMA, P. NICKUT, Y. NEGISHI, K. AL-SHAMERY, Y. MATSUMOTO and T. TSUKUDA, "Formation of Alkanethiolate-Protected Gold Clusters with Unprecedented Core Sizes in the Thiolation of Polymer-Stabilized Gold Clusters," *J. Phys. Chem. C* **111**, 4153–4158 (2007).
- N. K. CHAKI, H. TSUNOYAMA, Y. NEGISHI, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Effect of Ag-Doping on Catalytic Activity of PVP-Stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol," *J. Phys. Chem. C* **111**, 4885–4888 (2007).
- I. KAMIYA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, "Lewis Acidic Character of Zero-Valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes," *Chem. Lett.* **36**, 646–647 (2007).
- Y. SHICHIBU, Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, M. KANEHARA, T. TERANISHI and T. TSUKUDA, "Extremely High Stability of Glutathionate-Protected Au_{25} Clusters against Core Etching," *Small* **3**, 835–839 (2007).

- Y. SHICHIBU, Y. NEGISHI, T. WATANABE, N. K. CHAKI, H. KAWAGUCHI and T. TSUKUDA**, “Biicosahedral Gold Clusters $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ ($n = 2-18$): A Stepping Stone to Cluster-Assembled Materials,” *J. Phys. Chem. C* **111**, 7845–7847 (2007).
- K. IKEDA, Y. KOBAYASHI, Y. NEGISHI, M. SETO, T. IWASA, K. NOBUSADA, T. TSUKUDA and N. KOJIMA**, “Thiolate-Induced Structural Reconstruction of Gold Clusters Probed by ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7230–7231 (2007).
- M. IMAMURA, T. MIYASHITA, A. TANAKA, H. YASUDA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA**, “Electronic Structure of Dendrimer-Encapsulated Au Nanocluster,” *Eur. Phys. J. D* **43**, 233–236 (2007).
- S. PANDE, S. K. GHOSH, S. PRAHARAJ, S. PANIGRAHI, S. BASU, S. JANA, A. PAL, T. TSUKUDA and T. PAL**, “Synthesis of Normal and Inverted Gold-Silver Core-Shell Architectures in β -Cyclodextrin and Their Application in SERS,” *J. Phys. Chem. C* **111**, 10806–10813 (2007).
- Y. NEGISHI, N. K. CHAKI, Y. SHICHIBU, R. L. WHETTEN and T. TSUKUDA**, “Origin of Magic Stability of Thiolated Gold Clusters: A Case Study on $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11322–11323 (2007).
- S. KANAOKA, N. YAGI, Y. FUKUYAMA, S. AOSHIMA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI**, “Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ester Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12060–12061 (2007).
- T. MATSUMOTO, P. NICKUT, T. SAWADA, H. TSUNOYAMA, K. WATANABE, T. TSUKUDA, K. AL-SHAMERY and Y. MATSUMOTO**, “Deposition and Fabrication of Alkanethiolate Gold Nanocluster Film on $\text{TiO}_2(110)$ and the Effects of Plasma Etching,” *Surf. Sci.* **601**, 5121–5126 (2007).
- T. MATSUMOTO, P. NICKUT, H. TSUNOYAMA, K. WATANABE, T. TSUKUDA, K. AL-SHAMERY and Y. MATSUMOTO**, “Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces,” *Surf. Sci.* **601**, 5226–5231 (2007).

B-3) 総説、著書

- T. TSUKUDA, H. TSUNOYAMA and Y. NEGISHI**, “Systematic Synthesis of Monolayer-Protected Gold Clusters with Well-Defined Chemical Compositions,” in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size-Control*, B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Eds., Elsevier, 385–394 (2007).

B-4) 招待講演

- 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構造・機能」ナノ学会第五回大会, 筑波, 2007年5月.
- 根岸雄一, 「チオール保護金クラスターの示すサイズ特異的構造と機能」神戸大VBLセミナー, 神戸, 2007年7月.
- 佃 達哉, 「配位子保護金クラスターの合成と構造」錯体化学夏の学校, 箱根, 2007年8月.
- 佃 達哉, 「金クラスターのサイズ選択的合成と構造・物性」第1回分子科学討論会, 仙台, 2007年9月.
- 佃 達哉, 「魔法数金クラスターの化学合成と構造・物性評価」日本物理学会第62回年次大会, 札幌, 2007年9月.
- T. TSUKUDA**, “Magic Gold Cluster Compounds: Synthesis and Structures,” ICAM Bangalore (India), October 2007.
- 佃 達哉, 「金クラスターのサイズと構造・物性」理学研究流動機構シンポジウム, 東京, 2007年11月.
- 佃 達哉, 「魔法数金クラスター——合成・構造・機能——」第18回日本MRS学術シンポジウム, 東京, 2007年11月.

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).
根岸雄一, 第1回PCCP Prize (2007).

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 (2005–2007).

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 (2005–2007).

学会誌編集委員

「ナノ学会会報」編集委員 (2003–2004).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎電子化学」2007年前期.
九州大学先端物質科学研究所, 非常勤講師「金クラスターのサイズ選択合成と構造・物性・触媒作用」2007年12月3日.

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).
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).
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).
特定領域研究「実在系の分子理論(領域代表: 榊茂好)」, 「チオール修飾魔法数25量体クラスターの電子・幾何構造とチオール構造の相関の解明」根岸雄一 (2007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).

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).

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を理解するためには、幾何構造の解明は不可欠である。単結晶X線構造解析に加えて、衝突誘起解離や負イオン光電子分光などの新しい実験を立ち上げ、構造決定にむけて努力したい。また、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。

*) 2007 年 10 月 1 日北海道大学触媒化学研究センター教授，分子科学研究所教授兼任