



文部科学省特定領域研究(平成 18 - 21 年度)

「実在系の分子理論」ニュースレター No.10

News Letter from “Molecular Theory for Real Systems”

(領域代表: 榊 茂好(京大))

(平成 20 年 5 月)

今回は、第 57 回日本化学会進歩賞を受賞された根岸雄一先生のご研究をご紹介します。

「チオラート保護金クラスターの精密合成とサイズ特異的構造・物性」

A01 班 根岸雄一

東京理科大学理学部応用化学科

100 個以下の原子で構成される金属クラスターは、バルク金属ではみられない、構成原子数に顕著に依存した特異的な構造・物性を発現するため、機能性ナノ材料の基盤物質として大きな可能性を秘めている。我々は、有機配位子(チオラートやホスフィンなど)によって保護された金属クラスターを対象として、その化学組成と構造・基礎物性の相関の解明を目指している。そこで、化学組成(金属原子数と有機配位数)が厳密に規定されたクラスターを系統的に合成する方法の開発に取り組みながら、合成した金属クラスターの基本的性質を調べている。ここでは、チオラート(RS)により保護された金クラスター(Au:SR)について、我々の取り組みの現状を紹介する。

1) 精密合成

Au:SR クラスターは一般に、金(I)チオラート錯体を化学的に還元し、発生した金原子を凝集させることによって調製される。しかしながら、金属原子の凝集過程には統計的なばらつきがあるため、この方法では、調製条件を調節することによって平均サイズを制御することはできても、原子レベルでサイズを揃えて合成することは極めて難しい。そこで我々は、チオラートの性質に応じた方法でクラスターをサイズごとに分離し、その化学組成を非破壊的質量分析によって決定することによって、クラスターを精密かつ系統的に合成した(図 1)。

例えば、チオラート配位子が解離性官能基をもつ場合には、その電荷を利用してポリアクリルアミドゲル電気泳動法によって分画し、エレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析法によって組成を決定した[1-3]。一方、チオラート配位子が解離性官能基をもたない場合には、サイズ排除クロマトグラフィーや溶媒抽出法によって分画した後に、化学的酸化/還元反応によって金コアをイオン化し、ESI 質量分析法によって組成を決定した[4,5]。このような一連の操作により、例えば、Au₁₀、Au₁₅、Au₁₈、Au₂₂、Au₂₅、Au₂₉、Au₃₃、Au₃₉ などの金クラスターを、再現性よく系統的に合成することに成功した(図 2)。

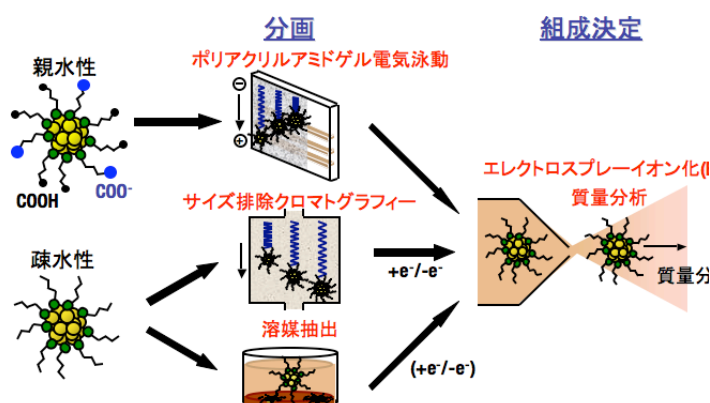


図 1. チオラート保護金クラスターの精密合成法

2) 安定性・構造・物性

金とチオラートは結合性がよく、チオラート保護金ナノ粒子(直径 2nm 以上)は、他の有機配位子保護金属ナ

ノ粒子よりも高い安定性を示すことから、機能性ナノ材料の基盤物質として大きな注目を集め、最も研究が展開されている複合系のうちのひとつである。しかしながら、新規な物性・機能の発現が期待される金クラスター（直径 1nm 以下）については、これまでサイズ選択的合成法が確立されていないため、構造や基本的性質に関する情報は極めて限られていた。我々は、チオラート保護金(Au:SR)クラスターの安定性・構造・物性を系統的に調べ、化学組成との相関について、以下に挙げる知見を得た。

i) 安定組成

調製ルート[6]やチオール分子骨格[3]を変えながら単離されるクラスターの組成を網羅的に調べたところ、上記の方法で単離される Au:SR クラスターの多くはコアの成長に対して保護膜の形成によって速度論的に安定化されていることが明らかになった。そこで、これらの中から熱力学的・化学的に安定な組成を決定するために、過剰な RSH による金コアのエッチング反応に対する耐性を調べた(図 2)。その結果、 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{144}(SR)_{59}$ などの分子式で表記されるクラスターが特異的に安定であることを見いだした[7-9]。

ii) 電子構造・物性

金コアが 40 量体以下の Au:SR クラスターでは、電子構造が離散化されており、組成に対して敏感に変化することが紫外可視吸収分光によって示された(図 3)[1-7]。また、常磁性[10]やフォトルミネッセンス[1,2]などバルク金属では見られない性質が観測された。これらの性質・機能の発現は、金-チオラート界面における電荷移動やチオール配位による金コアの構造変形など、界面形成に起因していると考えられる。

iii) 幾何構造

メスbauer分光実験[11]や本特定の信定らによる理論計算[12,13]より、金クラスターの周囲を金-チオラートオリゴマーが取り囲んだ構造を取っていることが示唆された。こうした構造モチーフは、今年に入り、他のグループによる単結晶 X 線構造解析により実証され、 $Au_{25}(SR)_{18}$ については、金 13 量体の周りを 6 つの $[-S-Au-S-Au-S-]$ が覆った構造であることが明らかにされた[14,15]。魔法組成のクラスターでは、対称性の高い金コアの周りをオリゴマーが隙間なく覆っているため、化学的・熱力学的に大きな安定性を得ていると考えられる。

以上のように我々は、有機配位子保護金属クラスターの精密かつ系統的な合成法を開発し、それを活用することで、いくつかの有機配位子保護金クラスターにおける化学組成と安定性・構造・基礎物性の相関を明らかにすることに成功した。今後は本特定の理論家と連携することで、物性・機能の発現メカニズムに対する理解をより一層深めることを目指したい。そうした知見は、ナノ複合体の機能制御の指針を与えるものであり、将来の応用利用に向けた橋渡しに繋がるものと期待される。

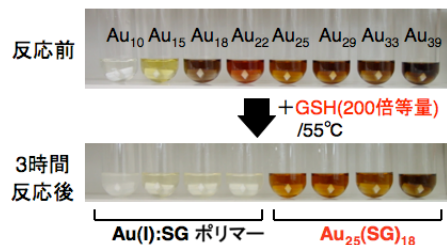


図 2. 一連の $Au_n(SG)_m$ クラスターの GSH との反応前後の写真。GSH はグルタチオン(チオール)を表す。

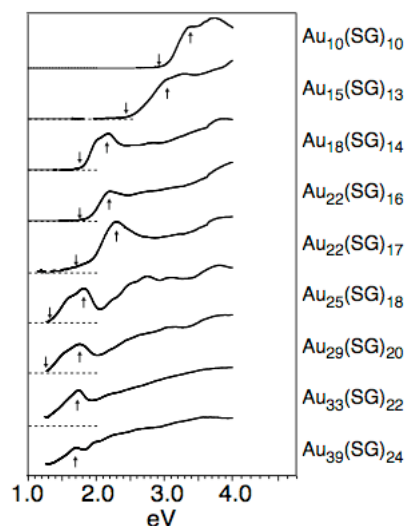


図 3. 一連の $Au_n(SG)_m$ クラスターの紫外可視吸収スペクトル。

[1] *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6518 (2004). [2] *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5261 (2005). [3] *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12218 (2006). [4] *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6036 (2006). [5] *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11322 (2007). [6] *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4153 (2007). [7] *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13464 (2005). [8] *Small*, **3**, 835 (2007). [9] *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) in press. [10] *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12034 (2006). [11] *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7230 (2007). [12] T. Iwasa, K. Nobusada, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 45 (2007). [13] T. Iwasa, K. Nobusada, *Chem. Phys. Lett.*, **441**, 268 (2007). [14] M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3754 (2008). [15] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5883 (2008).