

有機分子によって保護された金属クラスタの精密合成

根岸雄一 Yuichi NEGISHI

数個から数百個の金属原子が凝集してきた金属クラスタは、バルク金属ではみられない特異的な構造や物性を示す。またその構造や物性は、構成原子数に依存して顕著に変化する。金属クラスタの基本的な性質を理解し、その物性を制御するためには、構成原子数の規定されたクラスタを合成することが必要不可欠である。

はじめに

バルク金属をナノメートルサイズ（構成原子数にして数百原子程度）まで微細化した金属クラスタは、バルクではみられないユニークな構造や物性を示す。例えば、金は化学的に極めて安定で反磁性を示す金属として知られているが、そのクラスタは酸化触媒作用¹⁾や強磁性的なスピン偏極²⁾を示す。このように、金属クラスタはサイズ特異的な新しい機能を発現する潜在能力を持っており、機能性材料の基本単位として大きな期待が寄せられている。

このような金属クラスタの基本的な性質を理解し、その機能を制御しながらナノスケールのデバイスや触媒へと応用するためには、構成原子数の規定されたクラスタを合成すること、すなわち精密合成が必要となる。実際に近年、有機分子（有機配位子や高分子など）によって保護された金属クラスタを対象にそのような精密合成が盛んに試みられている。本稿では、金クラスタに関する研究に対象を絞って、いくつかの研究例を紹介する。

ねぎし・ゆういち
分子科学研究所分子スケールナノサイエンスセンター 助手
〔経歴〕平成12年慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程中退。博士（理学）。慶應義塾大学理工学部化学科助手を経て同年から現職。〔専門〕物理化学、クラスタ科学。〔趣味〕温泉巡り、おいしいお酒を探すこと。〔連絡先〕444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中38（勤務先）
E-mail: negishi@ims.ac.jp



- ① 調製
 - ・金属イオンの還元
- ② 分離
 - ・再沈法
 - ・遠心分離法
 - ・SEC法
 - ・PAGE法
 - など
- ③ 評価
 - ・質量分析法
 - など

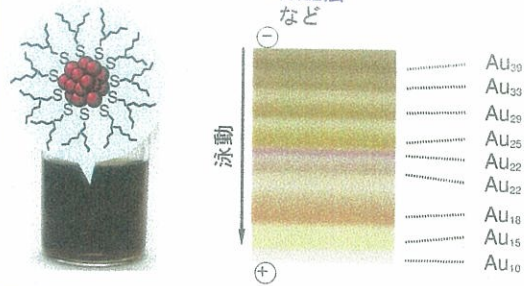


図1 有機分子保護金属クラスタの精密合成実験の流れ
写真は、グルタチオン（GSH）保護金クラスタ Au₁(SG)_n のホリアクリルアミドゲル電気泳動（PAGE）法による分離の例。

金クラスタの精密合成

有機分子によって保護された金属クラスタは、一般に有機分子の存在下で金属イオンを化学的に還元して調製される。しかしながら、このようにして形成されたクラスタの構成原子数は分布を持ってしまう。このため構成原子数の規定されたクラスタを得るためには、調製したクラスタを構成原子数に応じて分離し、各々のクラスタを評価するという操作が必要となる（図1）。Whettenらは、アルカンチオールによって保護された金クラスタを、溶解度の違いを利用して分離（再沈法）し、各々の分離成分に含まれているクラスタの構成原子数を質量分析法により決定した。彼らはこのようにして38、75、116、140、225、314、459原子からなる金クラスタ（Au₃₈、Au₇₅、Au₁₁₆、Au₁₄₀、Au₂₂₅、Au₃₁₄、Au₄₅₉）の系統的な単離に成

功した¹⁾。一方、Dicksonらは、超分子(dendrimer)に内包された金クラスターを調製して長時間の遠心分離にかけることにより、調製溶液に含まれる構成原子数の最も少ないクラスターを単離した。調製条件を変えることで彼らは Au₅、Au₈、Au₁₃、Au₂₃、Au₃₁などの金クラスターの単離に成功している²⁾。しかしながら、再沈法や遠心分離法は多くの部分が経験に基づいているため、再現性の高さや汎用性の広さにおいては課題が残る。

有機分子に対して一般性や再現性に優れた分離法としては、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) やポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) 法などが挙げられる。そこで筆者らは、この二つの方法を用いて疎水性/親水性チオールにより保護された金クラスターの分離に取り組んだ³⁻⁸⁾。例えば、グルタチオンというトリペプチドにより保護された金クラスターについては、PAGEを用いて分離を行った(図1)^{5,6)}。この実験では、まず最初に平均粒径が1 nm程度(構成原子数にして数十原子程度)の金クラスターを調製した。これを通常のタンパク質の分離精製に比べ3倍程度架橋度の高いゲルを用いたPAGEによって、複数の成分に分離した。各々の分離成分を質量分析法を用いて調べたところ、各成分にはそれぞれ単一の構成原子数を持つクラスターのみが含まれていることがわかった。このようにして、Au₁₀、Au₁₅、Au₁₈、Au₂₃、Au₂₅、Au₂₉、Au₃₃、Au₃₉などの一連の金クラスターを系統的に単離することが可能になった。八尾ら⁹⁾やBürgiら¹⁰⁾も同様にして、それぞれペニシリンやN-イソブチル-L-システインにより保護された金クラスターを構成原子数毎に分離することに成功している。

構造や物性の構成原子数依存性

単離した有機分子保護金属クラスターに対する様々な測定から、金属クラスターの構造や物性、その構成原子数依存性について多くの知見が得られている。例えば、上述の dendrimer に内包された金クラスターについては、強いフォトルミネッセンスを示すこと、構成原子数がわずかに数原子異なるだけでその発光エネルギーが赤外から紫外領域の間で大きく増加すること(図2)、それに伴って量子収率も10%(Au₃₁)から70%(Au₅)へと大きく増加することが明らかにされている³⁾。このように、数~数十原子程度まで微細化した金属クラスターでは、とりわけ顕著な構成原子数依存性が生じている。このことは、構成原子数が数十原子程度までのクラスターの基本的性質を理解しその

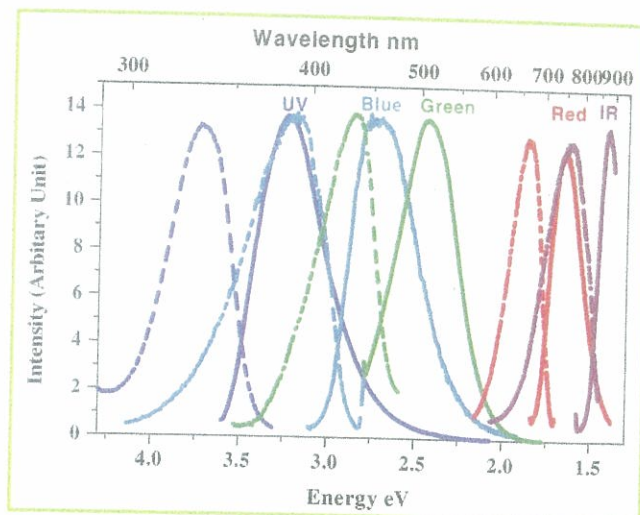


図2 デンドリマー内包金クラスターの発光スペクトル(実線)。UV; Au₅、Blue; Au₈、Green; Au₁₃、Red; Au₂₃、IR; Au₃₁。文献4より転載

機能を制御するためには、原子数レベルの分解能でクラスターを分離することが不可欠であることを示している。

おわりに

有機分子保護金属クラスターの精密合成に対する取り組みは端緒についたばかりであり、その技術もまだ発展途上の段階にある。現状では保護分子の種類には制約が残されており、またこのことも関係して単離できる金属クラスターは特定の構成原子数のものに限られている。しかしながら、今後の研究の進展によりこのような課題が克服されれば、金属クラスターの示す新たな構造や物性とその構成原子数依存性についてより深い理解が得られるとともに、機能制御された金属クラスターを自在に合成することができるようになるであろう。

- 1) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- 2) Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, H. Hori, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 116801.
- 3) R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428.
- 4) J. Zheng, C. Zhang, R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 077402.
- 5) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6518.
- 6) Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5261.
- 7) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12218.
- 8) H. Tsunoyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6036.
- 9) H. Yao, K. Miki, N. Nishida, A. Sasaki, K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15536.
- 10) C. Gautier, T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11079.