

金クラスターのサイズ選択的合成と構造・物性

(分子科学研究所, CREST) 佃達哉

1. はじめに

金属クラスターは、バルク金属でみられない性質や構造を発現し (Small is different.), さらにそれらがサイズに対して劇的な変化を示す (Every atom counts.) ことから、ナノ物質・材料における機能発現を担う根幹部位として極めて有望である。我々は、有機分子 (配位子や高分子) で表面が保護された金クラスターを対象として、化学組成を原子・分子レベルで規定しながら系統的に合成し、その構造と基礎物性の相関の解明を目指している。本研究の背景・課題とそれに対する取り組み、および成果の概要を紹介する。

2. 配位子保護金クラスターの精密合成と構造

チオラートで保護された直径 2 nm (200 原子) を超える金ナノ粒子 (Au:SR ナノ粒子) については、簡便な調製法が 1994 年に Brust らによって報告された[1]。この方法では、まず金(III)イオンとチオール (RSH) を混合し-Au(III)-SR-オリゴマーを調製し、これを NaBH_4 などで還元することによってサイズ分布の狭い (単分散の) Au:SR ナノ粒子を得る。Au:SR ナノ粒子のコア粒径は、還元によって発生したゼロ価の金原子の凝集とチオラート被覆による成長阻害の相対的な速度によって決まる。従って、金とチオールの仕込み量などの調製条件によって、コア粒径を系統的に制御することができる。透過型電子顕微鏡 (TEM) や粉末 X 線回折などの構造評価によって、Au:SR ナノ粒子では対称性の高い結晶子の表面にチオラートがバルク表面と同様の様式で吸着していると考えられている。現在では、Au:SR ナノ粒子は、微小な金属導体として電子デバイスやバイオセンサーなどへの応用研究が活発に繰り広げられている。

これに対して、コア粒径が 1 nm 以下の Au:SR クラスターの安定性や構造に関する研究はほとんど手つかずの状況にある。その最大の理由は、ナノ粒子に対する研究手法を適用するだけでは、組成 (金原子とチオラートの数) が精密に規定された Au:SR クラスターを合成することができない点にある。すなわち、調製条件をいかに精緻に制御しようとも、Brust 法で単一組成のクラスターを選択的に合成することは現実的に不可能であろう。また、TEM 観測によって組成を決定することは原理的に不可能である。そこで我々は、気相クラスターの研究手法を手本として、サイズ分布を伴って生成した Au:SR クラスターの分画と質量分析に基づいた、精密かつ系統的な合成方法を開発した。具体的にはまず、湿式法で調製した Au:SR クラスターを、ポリアクリルアミドゲル電気泳動[2-5]、(リサイクル) サイズ排除クロマトグラフィー[6-8]、再沈澱法[9]などを用いてサイズごとに分画した。次に、各分画成分に含まれるクラスターをエレクトロスプレーあるいはレーザー照射によってイオン化し、質量分析によって化学組成を決定した。単離した Au:SR クラスターについては、単結晶 X 線構造解析による構造決定を試みるとともに、理論研究[10,11]と連携しながら構造解析を行い、以下に挙げる新たな知見を得た。

1) 魔法組成と安定性の起源

上記の方法で単離した Au:SR クラスターのコアサイズは速度論的要因で決定されるため、必ずしも熱力学的に安定ではないことがわかった[12]。そこで、単離した一連のクラスターについてチオールによる金コアエッチングに対する安定性を調べ、「魔法組成」のあぶり出しを試みた。その結果、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ [3,13]、 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{55}(\text{SR})_{32}$ [7]などがチオールの種類によらず安定であることを見出した。気相の金クラスターの安定性が総価電子数で説明できる (電子シェルモデル) ことから、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ についても酸化・還元反応に対する安定性を調べた。 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}]^x$ ($x=1+, 0, 1-$)が電荷状態によらず極めて安定であることから、安定性は電子的な要因に

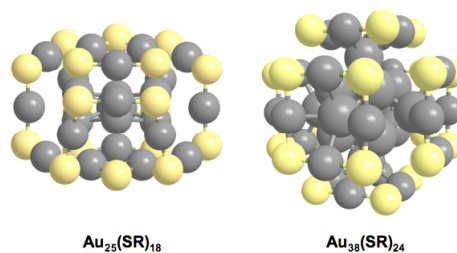


図 1. $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ の推定構造。チオールの分子骨格は省略した。金と硫黄をそれぞれ黒と黄色のボールで表した。

よるものではないと言える。信定らによる理論計算[10,11]やメスbauer分光[14]によって、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は Au_7 の周囲を金/チオラートオリゴマーが取り囲んだ構造を持つことが明らかになった (図 1)。 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ についても、 Au_{14} の周囲を 6 つの $\text{Au}_4(\text{SR})_4$ 環状オリゴマーが取り囲んだ構造が理論的に予測されている[15]。これらの結果から、金チオラートオリゴマーによって金コアが完全に遮蔽されていることが、魔法組成クラスターの安定性を支配していると考えられる。この界面構造は、金表面上のチオラート自己組織化単分子膜 (SAM) のそれとは対照的である。

2) 物性と構造の相関

$\text{Au}:\text{SR}$ クラスターの電子構造が離散化されていることや組成に対して敏感に変化することが吸収分光によって示された。また、常磁性[16]やフォトルミネッセンス[2]などバルク金属や SAM 膜では見られない性質が観測された。これらの特異的な性質の発現は、上述の界面構造に起因するものと考えられる。

トリフェニルホスフィンとアルカンチオラートの混合配位子で安定化された金クラスター $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ [17]については単結晶 X線構造解析に成功した。その結果、二つの二十面体 Au_{13} がチオラートによって架橋された cluster-of-cluster 構造をもつことが明らかになった (図 2)。また、 Au_{13} の二量化によって新たな電子準位が形成され、これが関与する発光現象を示すことが分光測定によって明らかになった。

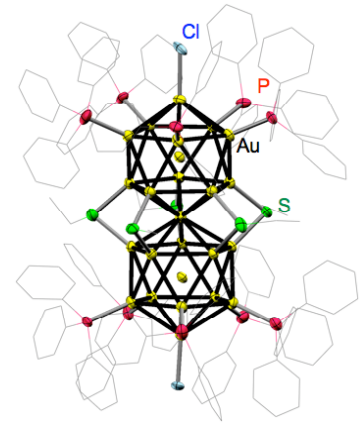


図 2. $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_5)_5\text{Cl}_2]^{2+}$ の骨格構造。

3. ポリマー保護金クラスターの触媒作用

担持金触媒による CO 酸化では、下地の金属酸化物と金クラスターの界面や相互作用の重要性が指摘されている [18]。我々は、ポリマーで安定化された金クラスターを有機分子に担持された金触媒と見なし、その触媒作用を調べた。有機化学者 (櫻井准教授) と連携しながら、合成化学的に重要な物質変換に対する触媒作用を探索した。その結果、種々の空気酸化反応 (アルコール酸化[19-21]、過酸化水素発生[22]、ホモカップリング[23,24]など) に対して水中・大気下・温和な条件で Pd クラスターを凌駕する触媒活性を持つことを見出した。アルコール酸化を例としてサイズ依存性を定量的に調べたところ、サイズの減少とともに活性が増加することを見出した (図 3)。活性の起源を明らかにするため、銀をドーブしながら金の荷電状態と活性の相関を調べたところ、金が負電荷を帯びるほど活性が上昇することが明らかになった[25]。また、X線吸収分光によって、d 軌道のホール密度が反応性と相関することを突き止めた。以上の結果から、保護分子である PVP や分散媒である水分子から金クラスターの d 軌道へ負電荷が注入され、これによって活性化された酸素分子がアルコールの水素原子を引き抜いていると考えられる。今後は前述の精密合成の技術を駆使して、サイズや界面などの構造パラメータが厳密に規定された金クラスター触媒を創製し、これをモデルとして触媒機能の微視的な理解を得たい。

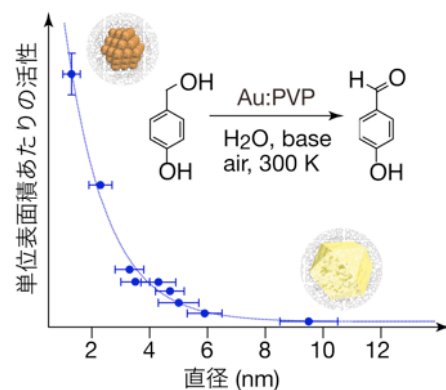


図 3. Au:PVP の触媒活性のサイズ依存性。

[1] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994). [2] *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6518 (2004). [3] *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261 (2005). [4] *Chem. Lett.* **34**, 1638 (2005). [5] *J. Phys. Chem. B* **110**, 12218 (2006). [6] *J. Phys. Chem. B* **108**, 3496 (2004). [7] *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6036 (2006). [8] *J. Phys. Chem. C* **111**, 4153 (2007). [9] Y. Negishi, N. K. Chaki, Y. Shichibu, R. L. Whetten, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* in press. [10] T. Iwasa, K. Nobusada, *J. Phys. Chem. C* **111** 45 (2007). [11] T. Iwasa, K. Nobusada, *Chem. Phys. Lett.* **441**, 268 (2007). [12] *J. Phys. Chem. B* **110**, 11611 (2006). [13] *Small* **3**, 835 (2007). [14] *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7230 (2007). [15] H. Häkkinen, M. Walter, H. Grönbeck, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9927 (2006). [16] *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12034 (2006). [17] *J. Phys. Chem. C* **111**, 7485 (2007). [18] M. Haruta, *Chem. Record* **3**, 75 (2003). [19] *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374 (2005). [20] *Chem. Phys. Lett.* **429**, 528 (2006). [21] *Chem. Lett.* **36**, 212 (2007). [22] *Trans. MRS-J.* **31**, 521 (2006). [23] *Langmuir* **20**, 11293 (2004). [24] *J. Organomet. Chem.* **692**, 368 (2007). [25] *J. Phys. Chem. C* **111**, 4885-4888 (2007).