

有機単分子膜保護金属クラスター： 魔法数サイズ金クラスターの単離と安定性・電子構造評価 (分子研・総研大・CREST) 佃達哉

はじめに

金属クラスターの安定性・構造・磁性・化学反応性・光学特性などの基礎物性が構成原子数とともにどのように振る舞うかを解き明かすことは、クラスター科学の中心的な研究課題であり、過去 30 年に渡って精力的に取り組まれてきた。ビーム実験および理論計算などを通して、金属クラスターがバルク金属からのスケールアップから逸脱した特異的な性質を示し、さらにその性質がサイズに対して顕著な振る舞いを示すことが明らかになった。その結果、金属クラスターは電子素子・光学素子・センサー・触媒などの分野でナノテクノロジーの根幹を支える基盤物質として大きな注目を集めている。金属クラスターを機能単位物質として取り扱うためには凝集を防ぐ必要があるが、1994 年の Schiffrin らの報告[1]以来チオール単分子膜による表面修飾が代表的な安定化法となっている。実際に、ナノメートルサイズの金属コアをもつ単分子膜保護金属クラスター(monolayer-protected clusters: MPCs [1-3])では、コアサイズやチオール構造を通してその機能を制御する試みがなされている。これに対して、サブナノメートル領域まで微小化された金属コアを持つ MPC は、調製法・サイズ分離法・サイズ評価法をはじめとしてその基本的な性質に至るまで殆ど未開拓である。我々は特に、数〜百量体程度の金属クラスターをコアとする MPC に注目し、コアサイズやチオールの配位がその構造・安定性・基本物性に対してどのような影響を及ぼすかを、分子科学的な観点から明らかにすることを目指している。本講演では、金クラスターを例として我々の取り組みの現状[4-6]を紹介するとともに、将来の展望についても触れる。

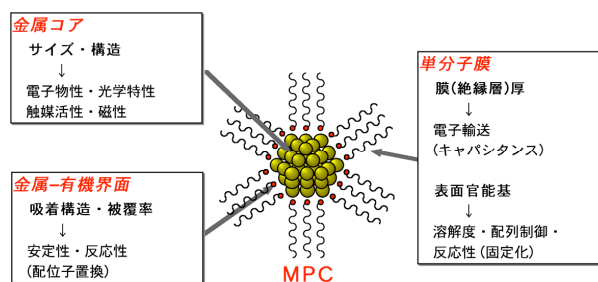


図 1. MPC の構造パラメータと関連する機能

カルボン酸チオール保護金クラスターの湿式調製 [3, 4, 7]

塩化金酸 HAuCl_4 の 5mM メタノール溶液に 3-6 倍等量のカルボン酸チオール RSH (図 2) を加えると、不溶性の $(-\text{Au}(\text{I})-\text{S}(\text{R}))_n$ ポリマーが得られる。氷浴下で激しく攪拌しながら、これに対して還元剤 NaBH_4 の水溶液を加えると、 $\text{Au}:\text{SR}$ クラスタが黒茶不溶物として生成する。未反応のチオールなどの不純物を再沈法によって除去した後、真空乾燥することによって、 $\text{Au}:\text{SR}$ クラスタを粉体として得た。

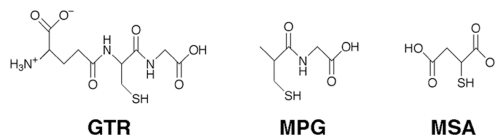


図 2. 本研究で用いたカルボン酸チオールの構造。

サイズ選別と組成の決定 [3, 4, 6]

電子顕微鏡観察によって、得られた $\text{Au}:\text{SR}$ クラスタのコア直径が 1nm 付近を中心として分布していることがわかった。図 2 に挙げたチオールはアルカリ条件下ではカルボキシル基が解離するため、クラスタは負に帯電する。このことを利用して、調製したクラスタについてポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) によるサイズ分離を行った。 $\text{Au}:\text{GTR}$ クラスタについて、泳動後の分離ゲルの写真を図 3 に示す。色の異なる 1-6 のバンドが明確に分離している様子がわかる。



図 3. $\text{Au}:\text{GTR}$ クラスタ泳動後のゲルの写真 (左)。ゲルを切り取ったのち (右)、水に浸して各フラクションに含まれるクラスタを回収する。

電気泳動によって分離したクラスタの化学組成を、自作のエレクトロスプレーイオン化質量分析装置を用いて調べた。クラスタの水溶液を、高電圧 (約 3 kV) を印加したニードルか

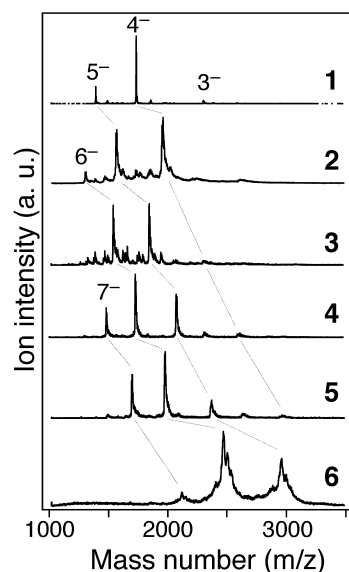


図 4. $\text{Au}:\text{GTR}$ クラスタの ESI 質量スペクトル。ピークに記した数字は価数を表す。

ら接地したキャピラリーに向けて一定流量でスプレーし、クラスターを含む微小な液滴を発生させた。通電過熱したキャピラリー中を通過させることによって脱溶媒化過程を促進し、液滴中からクラスターを気相イオンとして非破壊的に取り出した。この場合にもカルボキシル基の解離による帯電を利用して、飛行時間型質量分析器で検出した。図3の1-6について得られた質量スペクトルを図4に示す。解析の結果、1-6は各々 $\text{Au}_{18}(\text{GTR})_{11}$, $\text{Au}_{21}(\text{GTR})_{12}$, $\text{Au}_{25}(\text{GTR})_{14}$, $\text{Au}_{28}(\text{GTR})_{16}$, $\text{Au}_{32}(\text{GTR})_{18}$, $\text{Au}_{39}(\text{GTR})_{23}$ に帰属されることが明らかになった。GTR以外の配位子についても同様の実験を行い、安定に単離されたクラスターの組成を決定し、図5にプロットした。

魔法数クラスターの生成の起源

図5から得られる重要な知見は、特定サイズの金クラスターが選択的に得られることに加え、そのサイズが保護配位子の構造によって変化するという点である。この結果は、MPCの安定性が金属コアのみの構造的・電子的な安定性に起因するものではないことを表している。MPCの生成過程を考慮に入れると、魔法数クラスターの安定性は熱力学的要因よりもむしろ速度論的要因により支配されていると考えられる。すなわち、緻密なチオール単分子膜が完成することによってコアの連続的な成長が速度論的に阻害され、ある特定サイズの金クラスターが選択的に生成していると思われる。嵩高い分子骨格をもつGTRの場合には他と比較して被覆率が低い(図5)ことは、この考え方と矛盾しない。

電子構造のサイズ依存性 [4, 9]

単離したクラスターの電子構造はコアサイズに依存して顕著な変化を示す。一例として $\text{Au}:\text{GTR}$ クラスター1-6の紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルを図6に示す。1-6のすべてについて、吸収スペクトルに明確な立ち上がりと複数の微細構造が観測されることは、これらの $\text{Au}:\text{GTR}$ クラスターの電子準位が離散化され、分子的な性質が発現していることを表している。 $[\text{Au}_{13}(\text{SCH}_3)_8]^{2+}$ のDFT計算の結果[8]をもとに考えると、可視域に観測された光学遷移は、金コアに極在化した電荷移動に帰属することができる。また、これらのクラスターが分子的な性質を示すことは、フォトルミネッセンスの量子収率がバルクに比べて7桁程度大きいことから明らかである(蛍光寿命はサブ~数マイクロ秒程度)。さらに、 $\text{Au}_{18}(\text{GTR})_{11}/\text{Au}_{18}(\text{MPG})_{14}$ および $\text{Au}_{25}(\text{GTR})_{14}/\text{Au}_{25}(\text{MPG})_{18}$ の吸収・発光スペクトルの比較から、チオール分子の配位数が電子構造に直接的な影響を及ぼしていることがわかった。このことは、コアサイズだけではなくチオール配位数もMPCの電子構造を決定する重要な構造パラメーターであることを示している。

まとめと展望

以上に示した通り、カルボン酸チオールで保護された金サブナノクラスターを系統的かつ再現性よく単離し、化学組成を精密に決定する方法を確立した。今後は本手法を駆使して、コアサイズと配位数が厳密に規定された有機無機複合クラスター群を創成し、その基本物性を支配する構造要因の解明を進める。とくに金クラスターについては、デンドロンやシクロデキストリンなどの特異的な分子骨格をもつチオールとの複合化を行い、高活性・高選択性の有機・金クラスター複合触媒の創出を目指す[10]。

謝辞

本研究は主に根岸雄一助手との共同研究の成果である。一部の金クラスター試料は木村啓作教授(兵庫県立大学)に提供していただいた。信定克幸助教授(分子研)には幾何・電子構造について有益なコメントを頂いた。

参考文献

- [1] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801. [2] A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 27. [3] T. G. Schaaff and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2630. [4] Y. Negishi, T. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 6518. [5] Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 4063; *Chem. Phys. Lett.* **383** (2004) 161. [6] アルカンチオール保護のPdクラスターについては、ゲル浸透クロマトグラフィーによる分離を行い、直径0.5nm(1原子層相当)の分解能でのサイズ分離に成功した。H. Murayama, T. Narushima, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 3496. [7] S. Chen, H. Yao, and K. Kimura, *Langmuir* **17** (2001) 733. [8] K. Nobusada, *J. Phys. Chem. B*, in press. [9] ポスター1P043 (Y. Negishi, T. Tsukuda). [10] ポスター1P042 (H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda).

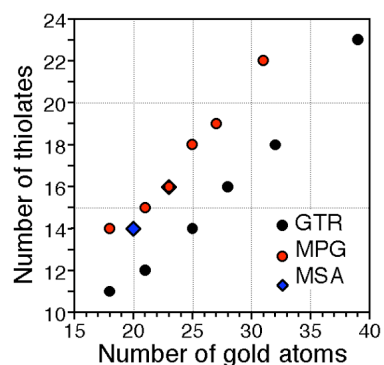


図5. 安定に単離した金 MPC の組成プロット。

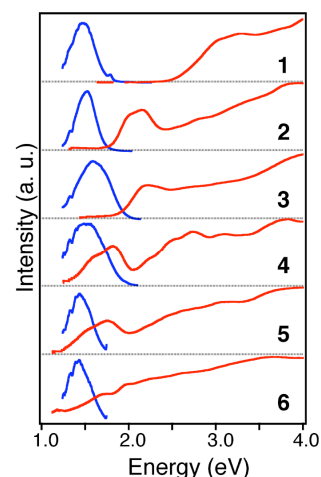


図6. $\text{Au}:\text{GTR}$ クラスターの吸収スペクトル(赤), 発光スペクトル(青)。