4 有機保護金ナノクラスターの サイズ特異的な物性と機能

佃 達哉

1 はじめに

バルク金属をナノメートルサイズまで微細化した超微粒子(金属ナノ粒子)は、電子構造が離散的で表面積の割合が高いため、バルクでは見られないユニークな構造や物性を示す¹⁾。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、金ナノ粒子では触媒活性²⁾や強磁性的なスピン偏極^{3, 4)}が観測される、このような特徴を生かして金属ナノ粒子は、電子デバイス・触媒・センサーなど様々な機能性材料の構成単位として応用が検討されている⁵⁾。金属ナノ粒子は実際には結晶子であるが、これを球とみなすことによって、その構造や性質を「直径」によって記述・予測することができる。これに対して、さらにサイズをサブナノメートルの領域まで微小化した(構成原子数100個以下)金属クラスターでは、バルク金属からのスケールリングでは予測できない特異的な構造・物性が発現し、顕著なサイズ依存性を示すことから、機能性物質群の基本単位として極めて有望である⁶⁾。しかしサイズが規定された金属クラスターに関しては、これまで気相孤立系での基礎的な研究が行われているのみであり、これを対象とした物質科学は未踏の研究領域であると言える。金属クラスター表面を有機分子で保護・安定化しクラスター同士の融合を抑えることによって、クラスターの個性に立脚した新しい分子性物質の創製への道が開けるであろう。またその際、金属クラスターのサイズを原子レベルで制御することができれば、サイズ特異的な機能を探索し、発現機構を解明することが可能であろう。このような考えのもとで我々は、化学組成(金属原子数と有機分子数)が厳密に規定された有機保護金属クラスターの合成・評価法の開発を行っている。さらに、得られた有機保護金属クラスターの基本的な構造・物性・機能を追求することによって、サイズ特異的な機能発現の機構の本質に迫りたいと考えている。これらの知見は、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つながるものと信ずる。本稿では、チオールおよび高分子で保護された金クラスターを取り上げ、我々の取り組みの現状を紹介し、今後の課題や展望について触れる。

2 チオール保護金クラスター

チオール分子がバルクの金表面に対して高い親和性を持ち、自己組織的に単分子膜を形成することはよく知られている⁷⁾。一方、金原子とチオール(RSH)からなる錯体分子は-Au-S(R)-の基本構造を持つポリマー状の構造を持ち、医薬品として広く利用されている。チオール単分子膜で保護された金ナノ粒子はこれらの中に位置する物質系であり、1994年のBrustらによる調製法の発表⁸⁾を契機として爆発的に広まった^{9, 10)}。彼等の方法は、4級アンモニウム塩によって塩化金酸を有機相に相関移動させ、チオール存在下で水素化ホウ

素ナトリウムで還元するというものである。この方法の利点は、簡単な操作で比較的単分散のナノ粒子を大量に調製できること、反応条件(金イオン濃度とチオールの相対量、溶媒の温度、還元剤の強さなど)を適当に選べばサイズをある範囲で制御することが可能な点であろう。しかし、さらに小さなクラスターを研究対象とする場合には、高い(原子レベルの)分解能と再現性をもつ分離・評価法を確立することが不可欠である。

2.1 精密合成

我々は、ジメルカプトこはく酸(DMSA)と呼ばれるジチオールと塩化金酸と混合するだけで、金12量体を中心とするほぼ単分散のクラスターが得られることを偶然見いだした^{11, 12)}。混合溶液に還元剤を加えても金ナノ粒子に特有な茶〜ワインレッド色を呈さないことを不審に思い、錯体を除去した残りの成分を、電子顕微鏡・X線光電子分光・紫外可視分光法・レーザー脱離イオン化質量分析法などで分析したところ、金12量体が生成していることがわかった。このことは、DMSAが金イオンを還元するとともに、その結果生成した金クラスターの保護剤として働くことを示している。同様の反応による金属サブナノクラスター生成は、アルカンチオールと塩化パラジウムとの反応でも見られた¹³⁾。簡単に単分散金クラスターが得られることは利点であるが、原子分解能でのサイズ制御をするためには、高分解能分離が必要不可欠であるという認識に達した。そこで、水溶性/親油性チオール保護金クラスターに対して、それぞれポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)による分離を行った。

ここでは、水溶性チオールの一例としてグルタチオン(GSH)と呼ばれるトリペプチドで保護された金クラスターのPAGE¹⁴⁾によるサイズ分離を紹介する。まず、平均コアサイズが1 nm程度のグルタチオン保護金(Au:SG)クラスターを湿式法によって調製した。通常のタンパク質の分離精製に比べて圧倒的に架橋度が高いゲルを用いたPAGEによって、これを複数のバンド成分に分離した(Fig. 2左)。分離成分を含むゲルを切り出し、水中に放置することによってクラスターを溶出させ、真空乾燥によって粉末固体として回収した。PAGEは、簡便で再現性・汎用性が高いことが大きな特徴である。スルホン酸やカルボン酸などの官能基をもつチオールで保護された無機(遷移金属や化合物半導体)クラスターに対して適用が可能である。次に、各分画成分に含まれるクラスターの化学組成(コアの金原子数と配位チオールの数)をエレクトロスプレーイオン化質量分析法で調べた^{15, 16)}。本研究で用いた質量分析装置をFig. 1に示す。-3 kVに印加されたシリンジニードルから一定流量でクラスター分散液(水-メタノール混合液)をエレクトロスプレーする。クラスターを含む液滴を通電加熱したキャピラリーを通過させ、ク

Fig. 4 Au:PVP-1の構造評価.

から、平均サイズ 1.3 ± 0.3 nmの単分散金クラスターが生成していることがわかる (Fig. 4 a). 吸収スペクトル (Fig. 4 b) において表面プラズモンバンドがほとんど観測されないことも、平均サイズが2 nm以下に抑えられていることを支持している. XRD (Fig. 4 d) においてブロードなAu (111) ピークが観測されたことから、金クラスターがfcc構造を持つことがわかる. また、XPS (Fig. 4 c) の結果から、残留金イオン種は存在せず、金は0価まで還元されていることが確認できる. さらにこれを凝集核として成長させることによって、平均粒径 9.5 ± 1.0 nmのクラスター (Au:PVP-2) を得た. 触媒機能の比較を行う目的で、PVP保護Pdクラスター (Pd:PVP-1 [1.5 ± 0.3 nm], Pd:PVP-2 [2.2 ± 0.4 nm]) も併せて調製した²⁴⁾.

3.2 アルコール酸化触媒作用²⁴⁾

金属触媒を用いた酸素 (空気) 酸化によるアルコール酸化反応は、環境調和型プロセスとして近年活発に開発研究が進められている^{25, 26)}. そこで、2 atom%のAu:PVP-1を含む水溶液中でベンジルアルコール誘導体 (1a-1d) の空気酸化反応を調べた (Table 1). 1aを300 Kで6時間反応させると、安息香酸と安息香酸ベンジルがそれぞれ収率85%、10%で得られた. ヒドロキシベンジルアルコールの場合、オルト体1bの反応速度が著しく低いものの、1bと1dにおいてアルデヒド誘導体を選択的に生成することを見いだした. 1b, 1dの系においては、反応前後でAuクラスターのサイズにほとんど変化が見られなかった.

次に、触媒活性のサイズ依存性、およびパラジウムナノ触媒との比較を行った (Table 2). アルデヒドのみが生成する1dを反応基質とし、みかけの反応速度 k とクラスター表面積で規格化した反応速度 k' を算出した. k' の比較からAu:PVP-1は、Au:PVP-2や同程度の粒子サイズのPd:PVPに比べてはるかに高い活性を示すことが明らかとなった.

本反応は、嫌気条件下では進行しないことから、酸素分子が必須であることがわかった. 次に、ベンジル位の水素を重水素化した基質 ($p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CD}_2\text{OH}$) を用いて速度論的同位体効果を測定したところ、330 Kにおいて、Au:PVP-1, Pd:PVP-2の系でそれぞれ 74 ± 6 , 23 ± 3 と極めて大きな値が得られた. さらに、アレニウスプロット (273–345 Kの範囲) により求めた活性化エネルギー E_a は、Au:PVP-1, Pd:PVP-2の系でそれぞれ20, 33 (kJ mol^{-1}) であり、顕著な差が見られた. これらの結果は、AuとPdの触媒反応はいず

Table 1 Alcohol Oxidation Catalyzed by Au:PVP-1

$\text{R-CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, air, 300 K}]{\text{2 atom\% Au:PVP 1, 300 mol\% K}_2\text{CO}_3} \text{R-CH}_2\text{CHO} \quad \text{2} \quad \text{R-CH}_2\text{COOH} \quad \text{3}$					
1a: R = H 1b: R = <i>o</i> -OH 1c: R = <i>m</i> -OH 1d: R = <i>p</i> -OH					
entry	substrate	time (h)	yield (mol%)		
			1	2	3
1	1a	6	0	0	85
2	1b	24	34	54	0
3	1c	8	3	34	52
4	1d	8	3	91	0

Table 2 Catalytic Activity toward Oxidation of 1d

catalyst	k (h^{-1}) ^a	k'^a	$k_{\text{Au}}/k_{\text{Pd}}^c$	E_a (kJ mol^{-1})
Au:PVP-1	2.7×10^{-1}	1.0	74 ± 6	20
Au:PVP-2	9.5×10^{-5}	2.6×10^{-3}		~25
Pd:PVP-1	1.8×10^{-2}	7.7×10^{-2}		—
Pd:PVP-2	6.2×10^{-2}	3.8×10^{-1}	23 ± 3	33

^a 300 K. ^b クラスター表面積で規格化した速度定数. ^c 330 K.

れもベンジル位のC-H結合の切断過程が律速段階であるものの、反応機構が異なることを示唆している. 一般に、Pdクラスターによるアルコール酸化では、まずアルコールがパラジウム表面に酸化的付加し、金属アルコキシドとヒドリドが生成する. 次にβ-ヒドリド脱離によってアルデヒドと金属ジヒドリド種が生成し、最後に分子状酸素によって金属表面が再活性化されて触媒サイクルが進行する²⁵⁾. 一方、金ナノクラスターに対しては酸素が分子状吸着する²⁷⁾ことが知られており、Au:PVP-1によるアルコール酸化は以下のように進行するものと考えられる. まず酸素吸着によって生成する金のカチオンサイトに対してアルコキシドが求核的に攻撃し、金属アルコキシドが生成する. 続いて、ベンジル位の水素が近傍の吸着酸素により引き抜かれ、結果としてアルデヒドと過酸化水素が生成するものと考えられる. 実際に、ヨウ素デンプン反応によって、過酸化水素の発生が確認された.

3.3 ホモカップリング触媒作用²³⁾

ビアリール化合物は生理活性物質・医薬品として重要な化合物であり、ビアリール合成法は有機化学上重要な反応の一つである. そこで、塩基性水溶液中でフェニルボロン酸 (4) のホモカップリング反応 (Scheme 1) に対するAu:PVP-1の触媒活性の検討を行った. 室温・空气中で24時間反応させた結果、主生成物としてビフェニル (5)、副生成物としてフェノール (6) が各々72, 23%の収率で得られた. 反応後のAu:PVPクラスターの吸収スペクトルおよびTEM像から、反応中にクラスターの凝集が確認された. ホモカップリング反応は無酸素条件下では進行しないことから、アルコール酸化と同様にAuナノ粒子による分子状酸素の活性化が鍵プロセスと考えられる. 酸素分子が吸着した金クラスター表面サイトに対して連続的にトランスメタル化が進行し、最終的に還元的脱離によってビフェニルが生成するのであろう.

4 今後の展開

上述のように我々は、1) チオール保護金クラスターの精密かつ系統的な合成法を確立し、2) 微小金クラスターが空気酸化反応に対して潜在的に高い触媒作用を示すことを見いだした。これらの成果に基づいて、現在下記のテーマに取り組んでいる

4.1 機能性分子との複合化による高次機能の付与

デンドリマーの内部空孔に生成した金属クラスターの触媒作用では、世代に応じた特徴的な分子骨格を利用したフルイ効果が報告されている²⁸⁾。またBINAPと呼ばれるキラル配位子で保護されたPdナノ粒子で不斉触媒作用が見いだされている²⁹⁾。この例に示すように、機能性有機分子との複合化によって、新たな触媒機能を付与することが可能であろう。我々は、シクロデキストリンの第一級アルコールをチオール化し(CD-SH)、これを多座配位子として金クラスターの合成を行った³⁰⁾。PAGEによって、コアサイズが2.3 nmと1.0 nm程度のものに分離した。後者は、12-15量体程度の金クラスターが2分子のシクロデキストリンが安定化したユニークな構造を持ち、フェロセンダイマーとの反応によって一次元配列構造を作る。これらAu:S-CDクラスターは、NaBH₄によるニトロフェノールの還元反応に対して、劣化することなく高い触媒活性を維持することを見いだした。CDの分子認識能を利用した反応系を探索中である。

4.2 モデル触媒系の創成と機能解明

水中に分散した状態の金ナノクラスターの触媒反応は基質・溶媒・クラスター表面などが複雑に関与しながら進行しており、これを本質的に理解するためには単純化したモデル触媒系を利用した研究が有効である。これまで、サイズ選別した金属クラスターを超高真空下の基板に対して非破壊的に吸着させるソフトランディングと呼ばれる方法が用いられてきたが、装置が大掛かりであり、クラスターの密度を高くすることは原理的にも現実的にも困難である。そこで、化学的に合成した有機保護金ナノクラスターを前駆体として、サイズの揃った金クラスターが高密度で表面上に担持されたモデル系を創製し、表面化学的な手法を用いて反応機構の解明を目指している。具体的には、SECによってサイズ規定されたアルカンチオール保護金クラスターを水表面に展開し、Langmuir-Blodgett法を用いてクラスター単分子膜を作成し、これを基板表面上に転写した。これを超高真空下に導入し、酸素および水素プラズマエッチング³¹⁾によって被覆分子を除去した。X線光電子分光によって炭素や硫黄による有機分子が完全に除去できていることを確認した。現在、有機分子除去後のクラスターの凝集について検討中である。

今後は、有機無機複合分子やモデル触媒系を精密に構築し、反応メカニズムの分子レベルでの解明を通して、ナノメートル領域での高機能反応場の設計指針の確立へと繋げてゆきたい。

謝 辞

ここで紹介した研究は主に、根岸雄一助手(分子研)、角山寛規博士研究員(分子研)が中心となって行ったものである。チオール保護金クラスターの合成や構造評価については、木村啓作教授(兵庫県立大)、寺西利治教授(筑波大)、信定克幸助教授(分子研)、菅原正教授(東京大)、小島憲道教授(東京大)、横山利彦教授(分子研)、甲斐憲子技術補佐員(分子研)にお世話になった。触媒機能に関する研究に関しては、

櫻井英博助教授(分子研)、柳本泰博士研究員(分子研)、松本吉泰教授(分子研)、Al-Shamery教授(Oldenburg大)にお世話になった。この場を御借りしてお礼申し上げる。

文 献

- 1) R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17**, 740 (1962).
- 2) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989).
- 3) P. Crespo, R. Litrán, T. C. Rojas, M. Multigner, J. M. de la Fuente, J. C. Sánchez-López, M. A. García, A. Hernando, S. Penadés, and A. Fernández, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 087204 (2004).
- 4) Y. Yamamoto, T. Miura, M. Suzuki, N. Kawamura, H. Miyagawa, T. Nakamura, K. Kobayashi, T. Teranishi, and H. Hori, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 116801 (2004).
- 5) M. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004) and references cited therein.
- 6) U. Landman, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **102**, 6617 (2005).
- 7) A. Ulman, *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996) and references cited therein.
- 8) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1991).
- 9) 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, and U. Landman, *Adv. Mater.*, **8**, 428 (1996).
- 10) C. Templeton, W. P. Wuelfing, and R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 2 (2000).
- 11) Y. Negishi and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4046 (2003).
- 12) Y. Negishi and T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 161 (2004).
- 13) Y. Negishi, H. Murayama, and T. Tsukuda, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 561 (2002).
- 14) T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10643 (1998).
- 15) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6518 (2004).
- 16) Y. Negishi, K. Nobusada, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 5261 (2005).
- 17) Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13464 (2005).
- 18) J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, and P. Provencio, *Langmuir*, **16**, 9912 (2000).
- 19) H. Tsunoyama, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *unpublished result*.
- 20) K. Nobusada, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11904 (2004).
- 21) J. Zheng, C. Zhang, and R. W. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 077402 (2004).
- 22) T. Yonezawa and N. Toshima, *Advanced Functional Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S. Ed.; OPA, 2001; Vol. 2, p. 65.
- 23) H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *Langmuir*, **20**, 11293 (2004).
- 24) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9374 (2005).
- 25) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10657 (2004).
- 26) Y. Uozumi and R. Nakao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 194 (2003).
- 27) 例えば B. E. Salisbury, W. T. Wallace, and R. L. Whetten, *Chem. Phys.*, **262**, 131 (2000).

- 28) R. W. J. Scott, O. M. Wilson, and R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 692 (2005).
- 29) M. Tamura and H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15742 (2003).
- 30) Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Yanagimoto, and T. Tsukuda, *Chem. Lett.*, **2005**, 1638.
- 31) H. -G. Boyen, G. Kästle, F. Weigle, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, and P. Oelhafen, *Science*, **297**, 1533 (2002).

● 著者プロフィール

氏名：佃 達哉 Tatsuya TSUKUDA
所属：分子科学研究所分子スケールナノサイエンスセンター
役職：助教授
趣味：摂酒，音楽，読書，広島カーブ