

氏名（本籍）	にい ほり よし き 新 堀 佳 紀（茨城県）
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	甲第1044号
学位授与の日付	平成26年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	金属クラスターに対する高次の精密合成技術 の確立

論文審査委員（主査）教授 築山 光一
准教授 根岸 雄一 教授 宮村 一夫
教授 田所 誠 教授 由井 宏治

論文内容の要旨

ナノテクノロジーは、物質をナノメートルオーダーで自在に制御する技術であり、様々な科学領域を発展させることができると期待されている。ナノテクノロジーの材料を作成する上での物質のナノ化技術は、これまでバルクを削り出しナノ構造体を作成するトップダウン手法が多く用いられてきた。一方、原子・分子を組み上げてナノ構造体を作成するボトムアップ手法は、さらに複雑なナノ構造体を作成できる手法として注目されている。金属原子の集合体である金属クラスターはボトムアップ手法で作られた物質である。液相中で作られた金属クラスターは、材料として高いポテンシャルを有している。特に安定かつ精密に合成できるチオラート保護金属クラスターの精密合成に関しては多くの研究が行われている。チオラート保護金属クラスターの精密合成法は近年飛躍的に進展し、原子レベルの精度にて精密合成が可能となってきている。クラスターの機能を制御するには、周りを覆うチオラート配位子を二成分化する手法が有効的であるが、配位子の化学組成に分布が生じた混合物が生じてしまう。そのためこれらの混合物を化学組成ごとに精密分離する方法を確立する必要がある。一方、金クラスターについては多くの知見が得られているが、銀クラスターの構造や物性については明確な知見が得られていない。その原因は、銀クラスターの精密合成法が確立されていないためである。そのため、チオラート保護銀クラスターの精密合成法の確立が必要である。

本論文では主にチオラート保護金属クラスターの精密合成法について焦点を当て、研究を展開した。具体的には二成分チオラート保護金属クラスターと、チオラート保護銀クラスターの精密合成法の確立を行った。これらを実現することにより、これまでよりも一段高い精密合成技術を確立し、機能性金属クラスター創生に向けて新たな手法をもたらすことを目標とした。

本論文は全5章で構成されている。第1章では研究背景について述べ、機能性金属クラスター創生に向けての上記の課題や目的を述べた。

第 2 章では、二種類のチオラートに保護された金属クラスターの化学組成ごとへの精密分離について述べた。具体的には逆相カラムとグラディエントプログラムを多用したクロマトグラフィーを駆使することにより、二成分チオラート保護金属クラスター $\text{PdAu}_{24}(\text{SR}_1)_{18-n}(\text{SR}_2)_n$ を化学組成毎に系統的かつ精密に分離することを目指した。二成分チオラート保護金属クラスターは配位子交換反応を用いて、その化学組成に分布を持った混合物を調製した。調製したサンプルに対し、逆相カラムとメタノール/THF の直線グラディエントを用いることで、明瞭なピークを持つクロマトグラムを得た。各フラクションには固有の化学組成のクラスターのみが含まれていた。このことから、二種類のチオラートに保護された金属クラスターを精密分離することに初めて成功した。次に様々な配位子の組み合わせを持つクラスターに対し同様な高分解能分離を検討し、本方法の汎用性を検討した。この実験から、こうした金属クラスターの精密分離におけるキープクターを明らかにすることができた。また、適切な置換基の組み合わせを用いれば、金属コアが異なる $\text{Au}_{25}(\text{SR}_1)_{18-n}(\text{SR}_2)_n$ や $\text{Au}_{38}(\text{SR}_1)_{24-n}(\text{SR}_2)_n$ についても同様な高分解能分離を検討した。さらに適切な置換基の組み合わせを用いれば、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR}_1)_{18-n}(\text{SeR}_2)_n$ についても本方法を用いることにより精密分離が可能であることを明らかにした。これらの実験から、本方法論がきわめて汎用性の高い方法論であることが示された。また、分離の更なる高分解能化を目的にグラディエントプログラムの検討も行った。その結果、直線グラディエントではなく、ステップグラディエントを用いることにより、極性差が極僅かな配位子の組合せも分離することが可能であることが明らかになった。さらに、ステップグラディエントを駆使することで、位置異性体でさえも分離できる可能性があることを明らかにした。

第 3 章ではチオラート保護金属クラスターの配位子交換反応の反応速度の金属コア依存性についての発見を述べた。配位子交換反応の実験から、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも交換速度が速く、Pd ドープは配位子交換反応の反応速度を向上させる効果があることを明らかにした。配位子交換速度向上の原因は 2 つ考えられる。一つは安定状態での電荷状態が異なり、Pd ドープによりクラスターの総価電子数が減少したため、チオールとの反応性が向上したためと考えられる。また一方で、Pd ドープがクラスターの構造の歪みを引き起こし、チオールが反応しやすいサイトを増加させたために、反応速度が向上したとも考えられる。

第 4 章では、チオラート保護銀クラスターの精密合成について述べた。安定な銀クラスターは、小さな銀クラスターを過剰チオールと反応させ、安定種に収束させることにより合成した。安定種への収束課程において、クラスターサイズは増加していった。過剰チオールと反応させることによりサイズが増加する反応は、チオラート保護金クラスターにおける安定種への収束のメカニズムとは異なっており、チオラート保護銀クラスターの精密

合成に対しての新たな知見が得られた。こうして精密合成された安定クラスターの化学組成は $\text{Ag}_{-280}(\text{SR})_{-120}$ であることが複数の評価法から明らかになった。精密合成された銀クラスターの紫外可視吸収スペクトルからは金属的な電子構造が失われていることが明らかになった。また透過型電子顕微鏡観察の結果から 5 回対称の粒子が観測された。銀クラスターの構造についてはこれまで明確な知見が得られていなかったが、本研究により安定なチオラート銀クラスターはチオラート保護金クラスターと同様な幾何構造を有していることを示唆する結果が得られた。

第 5 章では、総括と今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

ナノテクノロジーは、物質をナノメートルオーダーで自在に制御する技術であり、様々な科学領域を進展させることができると期待されている。液相中で作られた金属クラスターは、材料として高いポテンシャルを有している。著者は安定かつ精密に合成できるチオラート保護金属クラスターに着目し研究を行っている。チオラート保護金クラスターの精密合成法は近年飛躍的に進展し、原子レベルの精度にて精密合成が可能となってきた。クラスターの機能を制御するためには、周りを覆うチオラート配位子を二成分化する手法が有効的であるが、配位子の化学組成に分布が生じた混合物が生じてしまう。そのためこれらの混合物を化学組成ごとに精密分離する方法を確立することが必要となる。一方、金クラスターについては多くの知見が得られているが、銀クラスターの構造や物性については明確な知見が得られていない。その原因は、銀クラスターの精密合成法が確立されていないためである。そのため、チオラート保護銀クラスターの精密合成法の確立が必要である。

本論文は全 5 章で構成されている。第 1 章では研究背景について述べ、機能性金属クラスター創製に向けての上記の課題や、新規精密合成技術の確立の重要性を述べている。

第 2 章では、二種類のチオラートに保護された金属クラスターの化学組成ごとへの精密分離について述べられている。実験では逆相カラムとグラディエントプログラムを多用したクロマトグラフィーを駆使することにより、二成分チオラート保護金属クラスター $\text{PdAu}_{24}(\text{SR}^1)_{18-n}(\text{SR}^2)_n$ を化学組成毎に系統的かつ精密に分離することに初めて成功している。こうした金属クラスターの精密分離におけるキーファクターについて明らかにしている。さらに方法論の汎用性について検討を行っており、金属コアが異なる $\text{Au}_{25}(\text{SR}^1)_{18-n}(\text{SR}^2)_n$ や $\text{Au}_{38}(\text{SR}^1)_{24-n}(\text{SR}^2)_n$ についても同様な高分解能分離を検討している。さらに $\text{PdAu}_{24}(\text{SR}^1)_{18-n}(\text{SeR}^2)_n$ についても精密分離の検討をしている。これらの実験から、本方法論がきわめて汎用性の高い方法論であることが示されている。また、分離の更なる高分解能化を目的にグラディエントプログラムの検討も行っている。直線グラディエントではなく、ステップグラディエントを用いることにより、極性差が極僅かな配位子の組合せも分離す

ることに成功している。さらに、ステップグラディエントを駆使することで、位置異性体でさえも分離できる可能性があることを明らかにしている。

第 3 章ではチオラート保護金属クラスターの配位子交換反応の反応速度の金属コア依存性についての発見を述べている。配位子交換反応の実験から、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも交換速度が速く、パラジウムドーブは配位子交換反応の反応速度を向上させる効果があることを明らかにしている。また、反応速度向上の原因についても、電子的または幾何的の両方面から考察を行っている。

第 4 章では、チオラート保護銀クラスターの精密合成について述べられている。銀クラスターに過剰なチオールと反応させ、安定種に収束させることにより、反応前のクラスターよりもサイズが大きな $\text{Ag}_{-280}(\text{SR})_{-120}$ の化学組成を有する銀クラスターを精密合成している。過剰チオールと反応させることによるサイズが増加する反応は、チオラート保護金クラスターにおける安定種への収束のメカニズムとは異なっており、チオラート保護銀クラスターの精密合成に対しての新たな知見が得られている。精密合成された銀クラスターについては、その電子/幾何構造の評価が可能である。クラスターの紫外可視吸収スペクトルから金属的な電子構造が失われていることを明らかにしている。また透過型電子顕微鏡観察の結果から 5 回対称の粒子が観測された。銀クラスターの構造についてはこれまで明確な知見が得られていなかったが、本研究により安定なチオラート銀クラスターはチオラート保護金クラスターと同様な幾何構造を有していることを示唆する結果が得られている。

第 5 章では、総括と今後の展望について述べられている。

以上のように、本論文において、逆相カラムとグラディエントプログラムを駆使した高速液体クロマトグラフィーを多用し、二成分チオラート保護金属クラスターの精密かつ系統的合成法の開発に成功している。また、パラジウムドーブが配位子交換反応の反応速度に与える影響を明らかにしている。さらに、チオラート保護銀クラスターにおいて、サイズが増加する反応を利用することにより、安定なチオラート銀クラスターを精密合成に合成することに成功している。本研究により得られた知見により、今後の機能性金属クラスター創生に対し、新たな手段をもたらすことができたと期待できる。

したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。