金属クラスターの精密合成と構造・物性の解明

理学部応用化学科　根岸雄一

金属原子が数個～百個程度凝集した極微細な金属クラスターは、通常の金属とは異なるサイズ特異的な電子/幾何構造を発現し、材料応用に有用な多くの物性や機能を有している。講演者は、液相法にて合成される配位子保護金属クラスターを対象に、それらの化学組成及び幾何構造制御法の確立、及び構造–物性相関の解明に成功した。

・化学組成及び幾何構造制御法の確立

候補者は、金属クラスターの分離手段として逆相高速液体クロマトグラフィーに着目し、カラムや分離メカニズムなどに工夫を施すことで、38 原子から 530 原子までの幅広い領域の金クラスターを精密かつ系統的に分離する技術、及び合金クラスターを化学組成毎、電荷状態毎、配位子の組み合わせ毎、構造異性体毎に分離する技術の確立に成功した。また、幾何構造への歪みの導入により、置換原子数と置換原子位置の両方が制御された合金クラスター、及びヘテロな正二十面体コアを有する合金クラスターの選択的合成法の確立に成功した。こうした個々の金属クラスターの制御に加え、金属クラスターからなる一次元連結体の形成とその形成原理の解明にも成功した。これら一連の技術により、化学組成と幾何構造が厳密に制御された金属クラスターを得ることが可能となった。

・構造–物性相関の解明

チオラート保護金クラスターにおいては、およそ 1～2 nm のサイズ領域にてバルク–非バルク構造転移が生じることが 20 年以上前より示されているが、その厳密なサイズまでは明らかにされてはいなかった。候補者は、そうした転移は 144 量体と 187 量体の間のサイズにて生じることを明らかにした（図 1）。また、金クラスターに対してパラジウム置換を行うとクラスターの安定性や反応性の向上が誘起されること、銀及び銅にて連続的な置換を行うと、クラスターの HOMO–LUMO ギャップの連続的増加及び減少がそれぞれ誘起させることを明らかにした。こうした金属コアに関する研究に加え、配位子にセレノラートを使用するとチオラート保護金クラスターよりもさらに安定なクラスターを創製し得ること、配位子にアゾベンゼン基を導入すると光照射により電子構造をスイッチ可能な安定クラスターを創製し得ることも明らかにした。これらの研究により、金属クラスターの機能制御・機能創出に対する明確な設計指針が確立された。

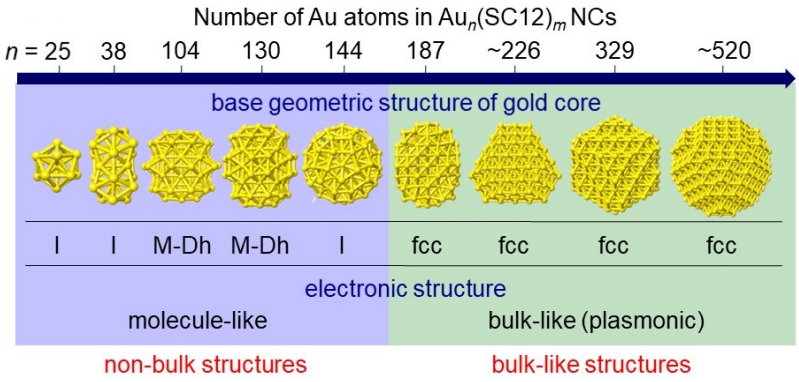

図 1. アルカンチオラート保護金クラスターにおける構造転移