

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：32686

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17480

研究課題名(和文)合金クラスターの超高分解能分離の実現と精密評価

研究課題名(英文)Ultra-High-Resolution Separation of Alloy Cluster and Their Characterization

研究代表者

新堀 佳紀(NIIHORI, Yoshiki)

立教大学・理学部・助教

研究者番号：20734924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属原子が数nm程度に凝集した配位子保護金属クラスターは、サイズに依存した発光特性や触媒活性などバルク金属とは異なる特性を有しており、次世代の機能性ナノ材料の構成単位としての応用が期待されている。本研究では、配位子保護金属クラスターの調製時に得られる様々な組成の混合物に対し、超高分解能な高速液体クロマトグラフィーを駆使することで、それらを異なる成分毎に分離する手法の開発に取り組んだ。本研究で開発した手法により、金クラスターの一部の金原子が銀原子に置き換わった合金クラスターを組成毎に分離することに初めて成功した。さらに本手法は銀原子のドーピングサイトが異なる異性体をも分離できることも明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Ligand-protected metal clusters, whose diameter is ~nm has been attracted as building block of functionalized future nanomaterials, because they have size-dependent properties like photoluminescence or catalytic activity, which are not shown in bulk metal. This work demonstrated the development of technique for ultra-high-resolution separation of mixture containing various composition of ligand-protected clusters obtained in the synthesis process, by using high-performance liquid chromatography. By applying our separation method, the mixture of gold-silver alloy cluster, whose some gold atoms in gold cluster were replaced with silver atoms, were separated into each clusters with individual composition for the first time. In addition, it has been revealed that our method can separate the isomers, whose doping-site of silver atoms are different.

研究分野：物理化学

キーワード：配位子保護金属クラスター 合金クラスター 超高分解能分離 高速液体クロマトグラフィー

### 1. 研究開始当初の背景

金属原子が数 nm 程度に凝集した金属クラスターは、通常のパルク金属とは異なるサイズに依存した電子構造および幾何構造を有していることが知られている。特にチオラート配位子で保護された金クラスターは安定であり、サイズ特異的な発光特性や触媒特性・磁気特性などを有しているため、次世代の機能性ナノ材料の構成単位としての応用が期待されている。近年ではこれらのチオラート保護金クラスター ( $Au_n(SR)_m$ ) に銀や銅などの異原子 (M) をドーピングすることにより、HOMO-LUMO ギャップや発光波長などを変化させられることが明らかにされている。しかし、一般的にこのようなクラスターを溶液中で調製するとサイズ ( $n, m$ ) やドーピングされた原子数 ( $x$ ) に分布を有する混合物 ( $Au_{n-x}M_x(SR)_m$ ) が生成されてしまう。したがって、このような試料 (混合物) から得られる物性値は個々の組成を有するクラスター固有の物性値の平均値として評価されてしまうため、個々の組成を有するクラスターの真の性質は不明確のままである。クラスターの真の物性を明らかにするためには、調製直後のクラスター混合物に対して、原子精度の分解能で成分毎に分離する技術の確立が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究ではクラスター混合物に対する分離手法として高速液体クロマトグラフィー (HPLC) に着目し、金属クラスターを成分毎に超高分解能で分離する方法の確立に取り組んだ。特に、以下的高分解能分離に注力した。(1) 逆相クロマトグラフィー (RPC) を用いた疎水性合金クラスターの組成分離。(2) 逆相イオンペアクロマトグラフィー (RP-IPC) を用いた親水性配位子保護金属クラスターのサイズ分離。(3) 親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) を用いた親水性配位子保護金属クラスターのサイズ分離。

### 3. 研究の方法

高速液体クロマトグラフ (HPLC) は市販の Shimadzu, Prominence HPLC system もしくは Shimadzu Nexera HPLC system を用いた。また必要に応じて質量分析計をクロマトグラフに直結した LC/MS も用いた。質量分析計はエレクトロスプレーイオン化-Fourier 変換型イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (ESI-FT-ICR-MS) (Bruker, Solarix) もしくはエレクトロスプレーイオン化四重極型質量分析計 (ESI-Q-MS) (Waters, SQD2) を用いた。

(1) RPC を用いた疎水性合金クラスターの組成分離

対象とする合金クラスターは最も研究が盛んである金クラスター  $Au_{25}(SR)_{18}$  に Ag や Pd, Pt がドーピングされた  $Au_{25-x}M_x(SR)_{18}$ , (M = Ag, Pd, Pt) を用いた。高分解能分離を実現するため、クラスターの配位子・カラム充填剤・移動相を最適化した。クラスターの配位子には  $SR = SC_4H_9$  を用いた。カラムはオクタデシルシリル修飾したコアシェル型逆相カラム YMC, Meteoric Core C18 ( $150 \times 4.6$  mm i.d.,  $5\mu m$ ) を用いた。移動相には低粘性のアセトニトリル (MeCN) とジエチルエーテル (Et<sub>2</sub>O) の混合溶媒を用い、時間と共に混合比を変化させるグラディエントプログラムを用いた。

(2) RP-IPC を用いた親水性配位子保護金属クラスターのサイズ分離

対象とするクラスターは親水性のグルタチオン保護金クラスター ( $Au_n(SG)_m$ ) とした。カラムはオクタデシルシリル修飾の多孔質シリカが充填された Thermo Scientific, BDS Hypersil GOLD ( $250 \times 4.6$  mm i.d.,  $5\mu m$ ) を用いた。移動相にはりん酸緩衝液 (水溶液) と過塩素酸テトラブチルアンモニウムメタノール溶液 (TBAClO<sub>4</sub>/MeOH) の混合溶液を用い、グラディエントプログラムにより移動相組成を制御した。

(3) HILIC を用いた親水性配位子保護金属クラスターのサイズ分離

クラスターは  $Au_n(SG)_m$  を用いた。カラムには親水性相互作用カラムのひとつである Tosoh, TSKgel Amide-80 ( $250 \times 4.6$  mm i.d.,  $5\mu m$ ) を用いた。移動相には酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルの混合溶液を用いた。

### 4. 研究成果

(1) RPC を用いた疎水性合金クラスターの組成分離

図 2(a),(b) にそれぞれ  $Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$  のクロマトグラムと各保持時間の質量スペクトルを示す。クロマトグラムにはいくつかのピークが見られたことから、異なる極性毎に分離されていることが示唆された。各保持時間の質量スペクトルから、それぞれ異なる組成を有する  $x = 0-3$  のクラスターが高純度で含まれていることが分かった。このことから、配位子、カラム、移動相を最適なものにするにより、合金クラスター混合物を組成毎に高分解能で分離することに初めて成功した。また、 $x = 2$  については、クロマトグラム中に 2 つのピークが観測された。このことは、同じ  $x = 2$  の組成を持つクラスターでも異なる極性を有する成分が存在すること、すなわち組成は同じだが Ag のドーピングサイトが異なる異性体が存在することを示唆している。このように、本研究で得られた手法を用いて、組成毎さらには異性体毎に分離するこ

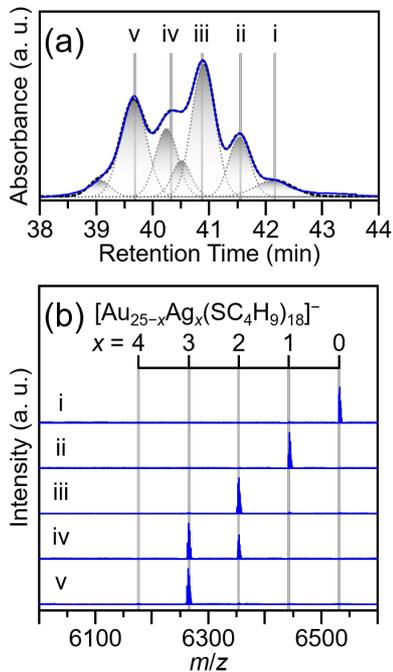


図 2 RPC による(a)  $Au_{25-x}Ag_x(SC_4H_9)_{18}$  のクロマトグラムと(b) 各保持時間の質量スペクトル。

とに初めて成功した。なお、本手法は Ag 以外に Pd や Pt がドーブされたクラスター  $Au_{25-x}M_x(SR)_{18}$  ( $M = Pd, Pt$ ) の分離に対しても有効であり、さらにサイズがより大きな金銀合金クラスター  $Au_{36-x}Ag_x(SR)_{24}$  や  $Au_{38-x}Ag_x(SR)_{24}$  についても組成毎に分離できることを示唆する結果も得られている。

### (2) RP-IPC を用いた親水性配位子保護金属クラスターのサイズ分離

図 3(a) に移動相に  $(C_4H_9)_4N^+$  を添加したときの  $Au_n(SG)_m$  のクロマトグラムを示す。複

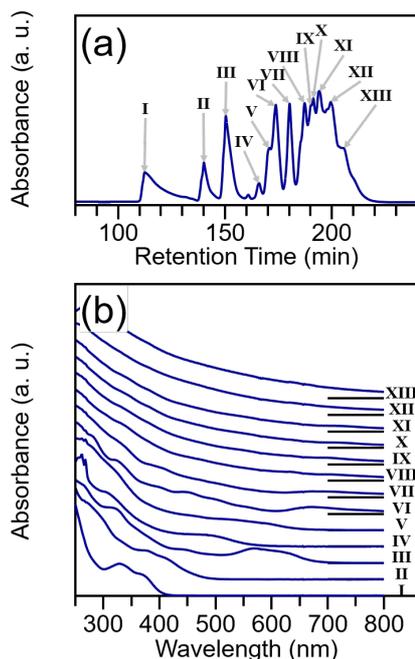


図 3 (a) RP-IPC による  $Au_n(SG)_m$  のクロマトグラムと(b) 各保持時間の紫外可視吸収スペクトル。

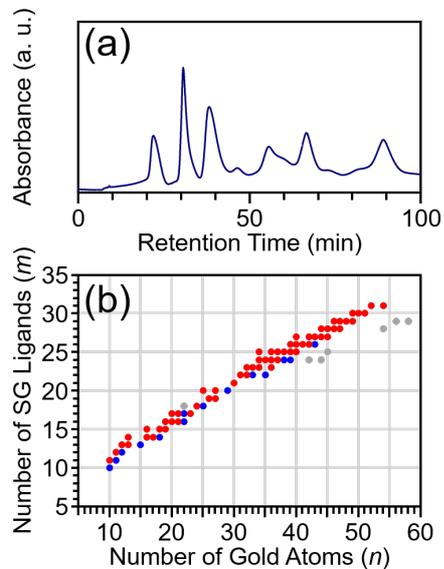


図 1 (a) HILIC による  $Au_n(SG)_m$  のクロマトグラムと(b) 観測されたクラスターの組成 (青; 既報の組成、赤; 新規組成)

数のピークが観測され、各保持時間の紫外可視吸収スペクトルの形状は既報の  $Au_{10}(SG)_{10}$  から  $Au_{39}(SG)_{24}$  までの吸収スペクトルとよく一致した (図 3(b))。このことはこれらのクラスターが高分解能でサイズ毎に分離されていることを示している。またこのことは、 $(C_4H_9)_4N^+$  がクラスター配位子に含まれる  $COO^-$  とイオンペアを形成し、クラスターの疎水性が向上したとともに逆相カラムとの相互作用が増加したためサイズ毎への分離が可能になったことを示唆している。

### (3) HILIC を用いた親水性配位子保護金属クラスターのサイズ分離

図 1(a) に HILIC カラムを用いて得られた  $Au_n(SG)_m$  のクロマトグラムを示す。明瞭なピークが観測された。また LC/MS により各保持時間の質量スペクトルを観測したところ各ピークには固有の組成を有するクラスターが存在することが分かった。このことから、分離モードとして親水性相互作用を用いても親水性金クラスターをサイズ毎に分離できることが明らかになった。また質量スペクトルを詳細に解析した結果、既報の組成以外に新規の組成を有するクラスターを多数発見することができた (図 1(b))。本手法は  $Au_n(SG)_m$  に Ag や Cu がドーブされた合金クラスターに対しても同様にサイズ毎への分離が可能であり、汎用性が高い方法論であることも明らかになった。

### < 引用文献 >

- T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85, 151-168, (2012).  
 Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, 46, 4713-4715, (2010).  
 Y. Niihori, Y. Koyama, S. Watanabe, S.

Hashimoto, S. Hossain, L. V. Nair, B. Kumar, W. Kurashige, Y. Negishi, *submitted*.  
Y. Niihori, Y. Kikuchi, D. Shima, C. Uchida, S. Sharma, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 1029-1035, (2017).  
Y. Niihori, D. Shima, K. Yoshida, K. Hamada, L. V. Nair, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi, *Nanoscale*, **10**, 1641-1649, (2018).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計3件)

Yoshiki Niihori, Daisuke Shima, Kana Yoshida, Kota Hamada, Lakshmi V. Nair, Sakiat Hossain, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi  
“High-performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry of Gold and Alloy Clusters Protected by Hydrophilic Thiolates”  
査読あり  
*Nanoscale*, **10**, 1641-1649, (2018)  
DOI: 10.1039/C7NR07840D  
Yoshiki Niihori, Yoshihiro Kikuchi, Daisuke Shima, Chihiro Uchida, Sachil Sharma, Sakiat Hossain, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi  
“Separation of Glutathionate-Protected Gold Clusters by Reversed-Phase Ion Pair High-Performance Liquid Chromatography”  
査読あり  
*Ind. Eng. Chem. Res.* **56**, 1029-1035, (2017).  
DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03814  
Lakshmi V. Nair, Sakiat Hossain, Shota Wakayama, Shunjiro Takagi, Mahiro Yoshioka, Juri Maekawa, Atsuya Harasawa, Bharat Kumar, Yoshiki Niihori, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi  
“ $[Pt_{17}(CO)_{12}(PPh_3)_8]^{n+}$  ( $n = 1, 2$ ): Synthesis and Geometric and Electronic Structures”  
査読あり  
*J. Phys. Chem. C*, **121**, 11002-11009, (2017)  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00978

##### [学会発表](計28件)

小山祐樹、渡邊誠一郎、橋本彩加、新堀佳紀、根岸雄一  
「逆相高速液体クロマトグラフィーを駆使したチオラート保護合金クラスターの原子精度精密分離」  
第27回日本MRS年次大会、2017年  
島大佑、吉田佳奈、浜田幸太、新堀佳紀、根岸雄一  
「イオンペアクロマトグラフィー及び親水性相互作用クロマトグラフィーを用いた親水

性金クラスターの高分解能分離」  
第27回日本MRS年次大会、2017年  
吉田佳奈、新堀佳紀、島大佑、根岸雄一  
「LC/MSを駆使した親水性チオラート保護金クラスターの高分解能分離と化学組成分布の評価」  
第27回日本MRS年次大会、2017年  
渡邊誠一郎、新堀佳紀、小山祐樹、根岸雄一  
「逆相高速液体クロマトグラフィーによる合金クラスターの原子精度精密分離とその電子構造の解明」  
第7回CSJ化学フェスタ2017、2017年  
高木隼次郎、Lakshmi V. Nair、Sakiat Hossain、若山彰太、新堀佳紀、藏重亘、根岸雄一  
「白金クラスター( $Pt_{17}(CO)_{12}(PPh_3)_8$ )の精密合成とその電子・幾何構造の解明」  
第7回CSJ化学フェスタ2017、2017年  
吉田佳奈、新堀佳紀、島大佑、根岸雄一  
「種々の親水性チオラート保護金クラスターの精密分離と化学組成分布の評価」  
第7回CSJ化学フェスタ2017、2017年  
根岸雄一、小山祐樹、島大佑、渡邊誠一郎、吉田佳奈、新堀佳紀  
「逆相高速液体クロマトグラフィーを駆使した金属ナノクラスターの原子精度精密分離」  
第66回高分子討論会、2017年  
小山祐樹、渡邊誠一郎、新堀佳紀、根岸雄一  
「高速液体クロマトグラフィーを駆使した二成分金属クラスターの精密分離および物性解明」  
第66回高分子討論会、2017年  
島大佑、吉田佳奈、新堀佳紀、根岸雄一  
「LC/MSの導入による親水性チオラート保護金クラスターの高分解能分離と組成分布評価」  
第66回高分子討論会、2017年  
渡邊誠一郎、新堀佳紀、小山祐樹、根岸雄一  
「逆相高速液体クロマトグラフィーを用いた10、11、12族ドープ合金クラスターの高分解能分離とその電子構造の解明」  
錯体化学会第67回討論会、2017年  
吉田佳奈、新堀佳紀、島大佑、根岸雄一  
「親水性相互作用クロマトグラフィーを駆使した親水性チオラート保護金クラスターの精密分離と組成分布解析」  
錯体化学会第67回討論会、2017年  
高木隼次郎、Lakshmi V. Nair、Sakiat Hossain、若山彰太、新堀佳紀、藏重亘、根岸雄一  
「白金クラスター( $Pt_{17}(CO)_{12}(PPh_3)_8$ )の精密合成とその電子・幾何構造の解明」  
錯体化学会第67回討論会、2017年  
小山祐樹、渡邊誠一郎、新堀佳紀、根岸雄一  
「チオラート保護合金クラスターにおける異

性化反応の原子精度での観測：高分解能化された逆相高速液体クロマトグラフィーの活用」

第 11 回分子科学討論会、2017 年  
島大祐、吉田佳奈、新堀佳紀、根岸雄一  
「LC/MS を用いた親水性金および合金クラスタの高分解能分離と評価」  
第 11 回分子科学討論会、2017 年  
根岸雄一、小山祐樹、島大祐、渡邊誠一郎、吉田佳奈、新堀佳紀  
「逆相高速液体クロマトグラフィーを駆使した金属ナノクラスタの原子精度精密分離」

日本分析化学会第 66 年会、2017 年  
小山祐樹、渡邊誠一郎、新堀佳紀、根岸雄一

「高速液体クロマトグラフィーを駆使した合金クラスタの化学組成制御技術の開発」  
日本分析化学会第 66 年会、2017 年  
島大祐、吉田佳奈、新堀佳紀、根岸雄一  
「親水性相互作用クロマトグラフィーを用いた LC/MS による親水性金クラスタの組成分布評価」

日本分析化学会第 66 年会、2017 年  
高木隼次郎、Lakshmi V. Nair, Sakiat Hossain、若山彰太、新堀佳紀、藏重亘、根岸雄一

「白金クラスタ ( $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ ) の精密合成とその電子・幾何構造の解明」  
第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、2017 年

吉田佳奈、新堀佳紀、島大祐、根岸雄一  
「親水性相互作用クロマトグラフィーによる親水性チオラート保護金クラスタのサイズ分離とその化学組成分布の評価」

ナノ学会第 15 回大会、2017 年  
渡邊誠一郎、新堀佳紀、小山祐樹、根岸雄一

「逆相高速液体クロマトグラフィーを用いた 10、11、12 族ドーブ合金クラスタの高分解能分離とその電子構造の解明」  
ナノ学会第 15 回大会、2017 年

- ⑳ 高木隼次郎、Lakshmi V. Nair, Sakiat Hossain、若山彰太、新堀佳紀、藏重亘、根岸雄一

「白金クラスタ ( $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ ) の精密合成とその電子・幾何構造の解明」  
ナノ学会第 15 回大会、2017 年

- ㉑ 小山祐樹、新堀佳紀、根岸雄一  
「逆相高速液体クロマトグラフィーを用いたチオラート保護合金クラスタの原子制御技術の開発」

第 10 回分子科学討論会、2016 年  
⑳ 島大祐、菊地祥弘、新堀佳紀、根岸雄一  
「LC/MS を利用した親水性金クラスタの高分解能分離技術の開発」

第 10 回分子科学討論会、2016 年  
㉒ Yuki Koyama、Yoshiki Niihori、Yuichi Negishi

「Atomically Precise Synthesis of Thiolate-Protected

Alloy Clusters by Using Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography」

- ⑳ 錯体化学会第 66 回討論会、2016 年  
島大祐、菊地祥弘、新堀佳紀、根岸雄一  
「高速液体クロマトグラフィーによる親水性チオラート保護金クラスタの高分解能分離とその評価」

- ㉑ 錯体化学会第 66 回討論会、2016 年  
Yoshiki Niihori、Yuichi Negishi  
“Precise Separation of Thiolate-Protected Alloy Clusters Based on High Resolution Separation with Chromatography”  
ISSPIC XVIII, 2016.

- ㉒ 小山祐樹、新堀佳紀、根岸雄一  
「合金クラスタの原子精度精密合成：逆相高速液体クロマトグラフィーによる高分解能分離」

- ナノ学会第 14 回大会、2016 年  
⑳ 島大祐、菊地祥弘、新堀佳紀、根岸雄一  
「LC/MS の導入による親水性チオラート保護合金クラスタの高分解能サイズ分離と評価」

ナノ学会第 14 回大会、2016 年

#### 〔図書〕(計 1 件)

Bharat Kumar, Yoshiki Niihori, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi  
InTech's Publishing  
Takashiro Akitsu Eds. “Descriptive Inorganic Chemistry Researches of Metal Compounds”  
- “Chapter 3. Controlled Thiolate-Protected Gold and Alloy Clusters”  
2017, 212 (49-64).

#### 〔その他〕

ホームページ等  
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/ronnbunn-daihyo.html>

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
新堀 佳紀 (NIIHORI, Yoshiki)  
立教大学・理学部・助教  
研究者番号：20734924