

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 30 日現在

機関番号：15501
研究種目：研究活動スタート支援
研究期間：2010～2011
課題番号：22850013
研究課題名（和文） 巨大ナノクラスターのゲル電気泳動法による分離手法開発
研究課題名（英文） Gel electrophoresis for separating of nano-scaled polyoxometalate clusters
研究代表者 網島 亮 (TSUNASHIMA RYO) 山口大学・大学院理工学研究科・助教 研究者番号：70466431

## 研究成果の概要（和文）：

ポリ酸と呼ばれる分子性金属酸化物について、簡便に行えるクロマトグラフィー的分析手法の開拓を目指し、電気泳動に注目した。個々のポリ酸は、サイズと電荷に依存した移動度を有することを明らかにした。これにより、様々なポリ酸が混在する溶液中であっても、任意の成分を分離することが可能になり、合成収率の向上や形成機構解明に向けた反応系のクロマトグラフィー分析が合成実験の範疇で行えるようになった。

## 研究成果の概要（英文）：

Polyoxometalate clusters encompass a vast library of molecular metal-oxo anions with a large range of mass, size, and charge and are generally formed under one-pot conditions, where many species may exist in solution at any given time. Herein it was shown that conventional gel electrophoresis can be used to separate metal oxide based nanomaterials from mixtures, and as a result identify cluster types as a function of their surface charge density. This means that when considering the structural diversity of metal oxide nanomaterials, the variation of charge, size, shape or other structural properties causes a difference in mobility that can be used to both characterise and separate the nanoscale oxides in solution.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,250,000	375,000	1,625,000
2011年度	1,080,000	324,000	1,404,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,330,000	699,000	3,029,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ポリ酸

## 1. 研究開始当初の背景

POM クラスターは 6 から 368 個の遷移金属と架橋酸素から構成するナノスケールの

分子性金属酸化物である。分子であることから、他の金属・カーボンナノ構造体と比較して、組成・サイズ・形状等、構造が高度に均

一である。例えば  $\{Mo_{132}\}$  クラスターは、直径 2.7nm からなる球状のクラスターである。様々なイオンや有機分子を内部空間に取り込むことができるため、ドラッグデリバリーや選択的触媒等への応用が期待されている。他にも、光材料・エレクトロニクス等、様々な分野でインパクトの高い研究が行われている。

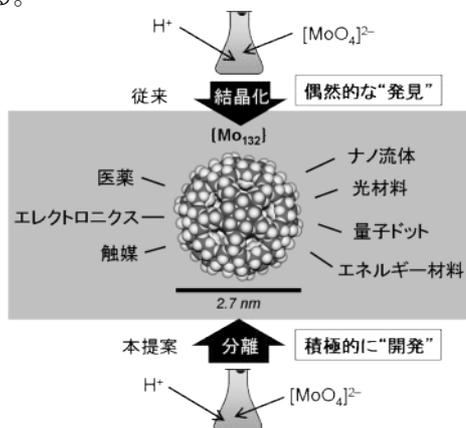


図1 POM クラスターとその応用分野

## 2. 研究の目的

次世代材料開発に向けた上記した研究は、偶然に発見される“分子”により支えられここまで発展してきた。POM クラスターは有機分子の様な抽出やクロマトグラフィーを原理とした分離が困難であり（類似の溶解性や高い価数のアニオンのため）、“結晶化”が唯一の分離手法である。また、形成メカニズムも明らかになっておらず、合成と結晶化条件が一致したクラスターのみが単離される。極論すれば全ての POM が結晶化するとは限らず、この様な中で反応条件を模索し、新規巨大クラスター開発が行われている。

そこで、本研究では、この確率的要素を含む“結晶化”に代わる分離手法として“ゲル電気泳動”に着目し、サイズ・形状・組成に応じた巨大ナノクラスターの分離法を確立し、将来的に積極的な材料開発を目指した。その中で本提案では、POM クラスターの構造と電気泳動易動度の相関を明らかにし、分離法の確立に向けた足掛かりを得るところまでを目標とした。電気泳動により分離することが可能になれば、結晶化が困難であった巨大クラスター等の新規材料開拓をより容易に行うことができる。これまで行った電気泳動に関する予備実験から、

(1) POM クラスター毎には異なる易動度を示し、混合系からの分離が可能 (図 2a)。

(2) 電気泳動後に還元剤をゲル上に塗布させることで“染色”が可能(図 2c)

等の知見を得ており、さらに発展させるこ

とで、本提案及び戦略目標の達成が可能と着想した。

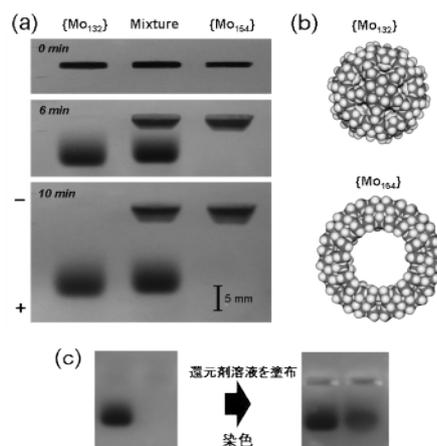


図 2 (a)  $\{Mo_{154}\}$ 、 $\{Mo_{132}\}$  クラスター及びその混合系のゲル電気泳動による分離。(b) 単結晶構造解析による  $\{Mo_{154}\}$ 、 $\{Mo_{132}\}$  クラスターの分子構造。(c)還元剤の塗布による無色試料 $\{SiW_{12}\}$ クラスター(カラム右)の染色。カラム左は既に還元されているクラスター $\{S_2Mo_{18}\}$

## 3. 研究の方法

これまでゲル電気泳動による POM クラスターの分離に関する報告例はあまりない。その考えられる理由としては

(1) POM のサイズがゲルの空孔よりも小さく、分子ふるい効果が期待できない。

(2) 無色の POM も多く、泳動を可視化できない。

が挙げられるが、予備実験から解決可能である知見を得ている。しかしながら、分子ふるい効果の所以、つまり易動度と構造の相関は明らかになっておらず、これを本提案の目標とする。具体的には、易動度と電荷、サイズ、形状、質量等を系統的に比較することで、構造と易動度が 1:1 に対応するような相関を見出す。これにより、分子ふるい効果の所以（予想に反し何故易動度に大きな差があるのか、そしてそれはどのような構造的特徴に由来するのか）を明らかにすることができ、ポリ酸電気泳動の確立に向けた足掛かりを得る。

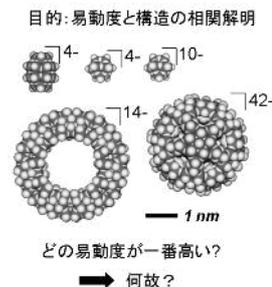


図 3 研究の目標

#### 4. 研究成果

Keggin クラスターの直径は約 1.0 nm でヘテロ原子に依存しない。価数のみが異なる一連のクラスターについて電気泳動移動度を評価したところ、価数と正比例の関係にあった (図 4)。Dawson 型クラスターについても同様であり、同じサイズのクラスターであれば移動度は電荷に依存することが示唆された。一方、同価数であっても、{CoW<sub>12</sub>}と {P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>} では、直径の小さい前者で高い移動度を示した。電気泳動移動度は、電荷とクラスターサイズにより支配され、価数が大きく小さいイオン種程高い移動度を示した。

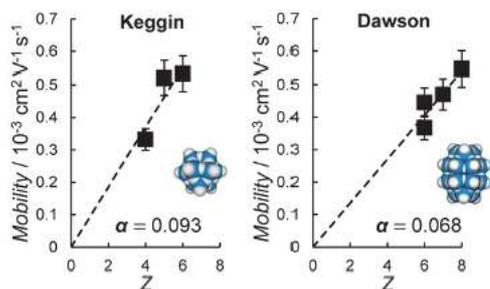


図 4 電荷の異なる Keggin, Dawson 型クラスターの移動度

移動度は電荷に正比例し、半径に反比例する傾向が見られた。そこで、様々な  $n$  を変数とした  $Z/r^n$  に対して移動度をプロットし、相関関係の有無を評価した (図 5)。 $n$  は 1-3 の間で変化させ、それぞれ、線電荷密度、表面電荷密度、体積電荷密度に対応するパラメータとなる。 $n = 1$  の場合、直線関係に類似するものの  $y$  切片が 0 よりも大きい値であった。 $n = 2$  では、比較的良い直線関係が得られ、 $y$  切片はほぼゼロであった。 $n = 3$  については、有意な相関関係とは考えにくい結果であった。電荷密度ゼロ、つまり中性化合物では電気泳動移動度がゼロとなることを考慮し、また  $y$  切片は 0 となるべきであることを考慮すると、 $n = 2$  の表面電荷密度が、移動度を支配した主な要因と考えられる。

ゲル電気泳動は DNA など生物の分野で分離、評価に用いられる。DNA の場合、移動度は一般的にサンプルの分子量に比例する。これは分子の大きさがゲルの細孔径と同程度であり、分子ふるい効果によるものである。一般に、1% のアガロースゲルの細孔径は 100-200 nm に相当する。しかしながら、ポリ酸は直径が 1-3.6 nm のため分子ふるい効果を受けるには小さすぎるため、現時点ではポリ酸が分子ふるい効果を受けているかどうかについては不明瞭である。しかしながら、実験的に個々のポリ酸は異なる電気泳動移動度を有することを示した。現時点では、クラスター毎に異なる移動度は、電荷と大きさのバランス、つまり表面電荷密度に依存して

いることが示唆された。ポリ酸は多種多様にあるが、同じ電荷と幾何学を持ったクラスターは、構成金属が同じである限り存在しない。この表面電荷密度の多様性が、移動度の多様性の起源であり、電気泳動移動度の差を用いたポリ酸の分離同定が非常に有用であることを明らかにすることが出来た。

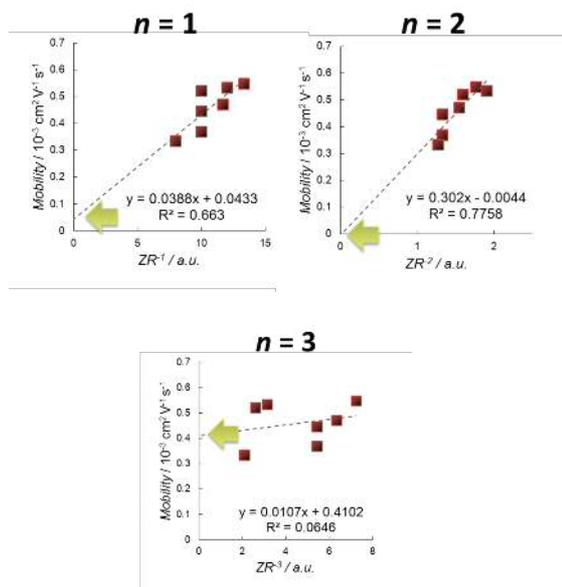


図 5  $n=1-3$  における移動度と  $Z/r^n$  のプロット

次に、ゲル電気泳動法を用いてポリ酸合成過程をクロマトグラフィー的に分析することを試みた。具体的には、巨大リング状 {Mo<sub>154</sub>} について、異なる反応時間における反応溶液をゲル電気泳動により評価した。同クラスターは、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> に、還元剤 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0.07 等量対 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) と塩酸を反応させると二日後に {Mo<sub>154</sub>} が単結晶として沈殿する。反応開始 30 分後の溶液について、ゲル電気泳動により評価したところ、生成物である {Mo<sub>154</sub>} と同程度の移動度を持つクラスターが既に溶存していた。未反応の Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> と同程度の移動度を持つ化学種も多く存在していたものの、反応開始直後であっても、既に巨大リング状クラスターが形成していることを示している。詳細説明については今後の課題となった。

#### 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 1 件)

① Exploring the mobility of nanoscale polyoxometalates using gel electrophoresis Chem. Sci., 2012, 3, 343-348 (cover picture)

R. Tsunashima, C. Richmond and L. Cronin, 査読有

〔学会発表〕(計2件)

①ポリオキソメタレート化合物のゲル電気泳動によるクロマトグラフィー分析、網島亮 他、日本化学会春季年会、2012/3/27(慶応大学 横浜)

②ポリオキソメタレートの電気泳動移動度と構造の相関、網島亮 他、錯体化学討論会、2011/9/18 (岡山理科大学 岡山)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

網島 亮 (RYO TSUNASHIMA)  
山口大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：70466431