

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620016

研究課題名(和文)原子精度での合金クラスターの精密合成とその複合効果の解明

研究課題名(英文)Precise Synthesis of Bimetallic Clusters with Atomic Precision

研究代表者

根岸 雄一 (NEGISHI, Yuichi)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：20332182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いることで、合金クラスターをドーパ数毎に、高分解能で分離する新規方法論の確立を目指した。その結果、最適なカラムと分離条件を用いることで金銀二種類の元素から構成されるチオラート保護合金クラスターを、化学組成毎に、精密に分離することに成功した。また我々は、こうした分離技術を駆使することで、金クラスター、合金クラスターのコアサイズ毎の分離および配位子交換反応サイトが異なるクラスターの分離も達成した。これら一連の研究により、異原子ドーパやコアサイズの違い、配位子交換反応がクラスターに対してどのような影響を与えるのか、その詳細が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this work, we aimed to establish the new precise separation techniques for alloy clusters with different foreign atoms by high-performance liquid chromatography (HPLC). As a result, we have succeeded in separating each thiolate protected gold-silver alloy clusters by using appropriate column and separation program. The separation of each core size of gold clusters and each coordination isomer of alloy clusters have also be achieved via this technique. We could reveal the effects of heteroatom doping, the difference of core size, the combination of ligands against gold clusters and gold-silver alloy clusters throughout these types of works. We believe that the techniques and knowledge gained in these work would contribute to the creation of new clusters with the desired functions and associated functional nanomaterials.

研究分野：クラスター化学、物理化学

キーワード：金クラスター 合金クラスター 精密分離 HPLC

### 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの進展に伴い、高機能ナノ物質の創製が切望されている。2 nm 以下の金属クラスターは、バルク金属では見られないサイズ特異的な物理/化学的性質を示すことから、ナノテクノロジーを支える基幹材料として大きな注目を集めている。なかでも、チオラート/セレノラート保護金クラスター ( $Au_n(SR)_m/Au_n(SeR)_m$ ) は、他の金属クラスターよりも高い安定性を示すことから、材料として高い可能性を秘めている。申請者はこれまで、 $Au_{25}(SR)_{18}/Au_{25}(SeR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}/Au_{38}(SeR)_{24}$ 、 $Au_{130}(SR)_{50}$ 、 $Au_{144}(SR)_{60}$  などのクラスターがとりわけ安定な魔法数クラスターであることを見いだしている。これらの魔法数クラスターは、原子精度で精密合成が可能であり、また、フォトルミネセンスや触媒活性の発現など、新規ナノ材料としてとりわけ高いポテンシャルを有する。

一方、多くの気相研究から明らかにされているように、異種原子のドーピングは金属クラスターの安定性や物理/化学的性質に大きな影響を与える。申請者のこれまでの研究より、魔法数  $Au_n(SR)_m$  クラスターについても、Pd をドーピングするとその安定性や表面反応性が著しく向上することが明らかになっている (*Phys. Chem. Chem. Phys.* (2010))。魔法数クラスターに対する異原子ドーピング効果を解明することは、安定で新しい機能を有する金属クラスターの創製に極めて重要である。しかし一部の系を除くと、現状技術でドーピングクラスターを精密合成することは極めて困難である。例えば、 $Au_{25}(SR)_{18}$  に Ag や Cu をドーピングした  $Au_{25-n}Ag_n(SR)_{18}$  と  $Au_{25-n}Cu_n(SR)_{18}$  は、合成時、ドーピング数 ( $n$ ) に分布が生じてしまう。これらのドーピングクラスターについて、ドーピング効果の詳細を明らかにし、厳密な機能制御を実現するためには、ドーピング数に分布を持って生成してしまうクラスターを、ドーピング数毎に高分解能で分離する必要があり、その方法の確立が不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究では、合金クラスターをドーピング数毎に高分解能で分離する新規方法論を確立する。また、得られた精密合金クラスターを調べることで、異原子ドーピングが魔法数クラスターの物理/化学的性質に与える影響を、原子精度にて明らかにする。本研究が実現すれば、 $Au_n(SR)_m/Au_n(SeR)_m$  クラスターに対する異原子ドーピング (複合) 効果が原子精度で明らかとなり、従来より高いレベルで魔法数クラスターの機能制御/付与が可能となると期待される。

### 3. 研究の方法

試料は  $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$  に  $[Ag(SC_2H_4Ph)]$  錯体を加える反応により調製した。得られた合金クラスター  $Au_{38-x}Ag_x(SC_2H_4Ph)_{24}$  を Core Shell カラムを用いた逆相高速液体クロマトグラ

フィー (RP-HPLC) により分離した。移動相は、アセトニトリル 80% から 700 分かけてジエチルエーテル 100% へと連続的に変化させた。クロマトグラムで得られたピークを分取し、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析、紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 吸収分光により評価した。

一方で、分離技術のさらなる向上は、クラスターの精密合成を実現する上で極めて重要である。そこで私たちは、金クラスターおよび合金クラスターを用いて、以下のことにも並行して取り組んだ。

#### コアサイズ毎の分離

クラスター合成についてはまず、チオールの存在下 ( $Au:C_{12}H_{25}SH=1:1$ ) で金イオンを水素化ホウ素ナトリウム ( $NaBH_4$ ) により還元することで、不安定種を含む、様々なサイズの  $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスターを合成した。その後、過剰量のチオールを加え、80、24 時間加熱することで、不安定種のクラスターを安定種のクラスターへと変換した。こうして得られた  $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスター混合物を、RP-HPLC によりフラクション毎に分離した。各々の成分を分取し、ESI 質量分析により評価した。また、粉末 X 線構造解析および低温光学吸収分光により、一連の  $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスターの電子/幾何構造について調べた。

#### 配位子交換反応サイトが異なるクラスター (位置異性体) の分離

異性体を含むクラスター ( $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$ ) は、 $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18}$  に  $C_{12}H_{25}SH$  を加え、配位子交換反応により調製した。試料は逆相カラムと移動相置換プログラムを用いた HPLC により分離した。移動相置換プログラムには、アセトニトリル 100% からアセトン 100% へと連続的に変化させる直線グラディエントプログラムを使用した。

### 4. 研究成果

図 1 に試料の ESI 質量スペクトルを示す。 $Au_{38-x}Ag_x(SC_2H_4Ph)_{24}$  に帰属される鋭いピークが観測された。このことは、ドーピング原子数に分布を持った混合物が調製されたことを示している。得られた混合物を上述の分離条件を用いた RP-HPLC により分離を検討した。図 2 に試料のクロマトグラムを示す。いくつか明瞭なピークが観測された。各保持時間のピ

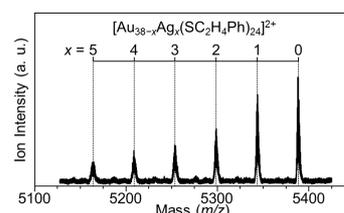


図 1. 試料の質量スペクトル.

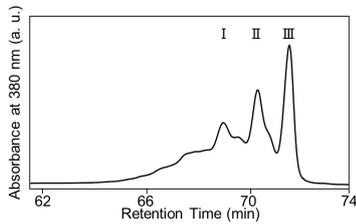


図 2. 試料のクロマトグラム.

ーク - を分取し、ESI 質量分析により評価した。図 3 に各分取成分 - の ESI 質量スペクトルを示す。各フラクションには、ほぼ単一ピークが観測された。 - はそれぞれ、 $Au_{36}Ag_2(SC_2H_4Ph)_{24}$ 、 $Au_{37}Ag(SC_2H_4Ph)_{24}$ 、 $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{24}$  と帰属された。このことは、合金クラスター混合物が高分解能でドーブ数毎に分離されたことを示している。次に、各

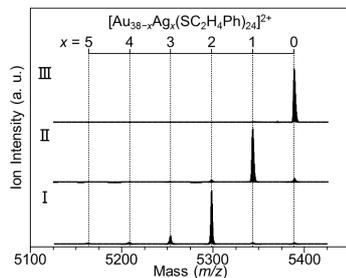


図 3. - の質量スペクトル.

Ag ドープクラスターの電子構造の評価を行うため、各成分の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを測定した (図 4)。Ag がより多くドーブされるほど、各ピーク位置が高エネルギー側にシフトしていることが確認でき、Ag 一原子の変化がクラスターの電子構造に与える影響を初めて明らかにすることができた。以上のように、合金クラスターをそのドーブ数毎に分離することに初めて成功し、合金クラスターの組成と電子構造の相関が明らかになった。

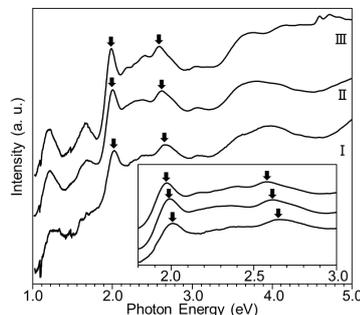


図 4. - の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル.

図 5 (a) に  $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスター混合物のクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には保持時間の異なる複数のピークが観測された。図 5 (b) に各々の成分 ( - ) を

分取し、その ESI 質量スペクトルを測定した結果を示す。 - にはそれぞれ、 $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$  ( )、 $Au_{104}(SC_{12}H_{25})_{45}$  ( )、 $Au_{130}(SC_{12}H_{25})_{50}$  ( )、 $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$  ( )、 $Au_{187}(SC_{12}H_{25})_{68}$  ( )、 $Au_{-226}(SC_{12}H_{25})_{-76}$  ( )、 $Au_{-253}(SC_{12}H_{25})_{-90}$  ( )、 $Au_{329}(SC_{12}H_{25})_{84}$  ( )、 $Au_{-356}(SC_{12}H_{25})_{-112}$  ( )、 $Au_{-520}(SC_{12}H_{25})_{-130}$  ( ) に帰属されるピークのみが観測された。これらのクラスターの中で、 $Au_{104}(SC_{12}H_{25})_{45}$  ( )、 $Au_{-226}(SC_{12}H_{25})_{-76}$  ( )、 $Au_{-253}(SC_{12}H_{25})_{-90}$  ( )、 $Au_{-356}(SC_{12}H_{25})_{-112}$  ( )、 $Au_{-520}(SC_{12}H_{25})_{-130}$  ( ) については、再帰属もしくは、新たに合成されたクラスターである。以上の結果は、逆相 HPLC により一連のクラスターが系統的に分

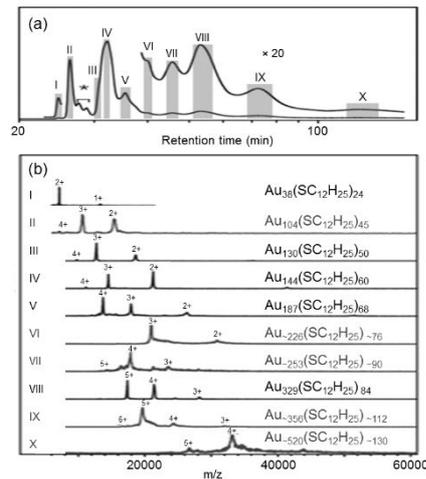


図 5. (a) クロマトグラムと (b) ESI 質量スペクトル.

離されたことを示している。図 6 (a) に、こうして得られたクラスターの粉末 X 線回折 (XRD) パターンを示す。XRD パターンの形状は、 $Au_{187}(SC_{12}H_{25})_{68}$  ( ) 以降、よく似たものとなり顕著な違いは観測されなかった。これは、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスターの幾何構造が、 $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$  ( ) を境に、バルクの金と同じ面心立方構造へと近づいてゆくことを示している。一方で、図 6 (b) に一連の  $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスターの紫外可視吸収スペクトルを低温条件下で測定した結果を示す。 $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$  ( ) を境に、クラスター特有の離散的なピーク構造が消失し、それより大きなサイズ領域のクラスターについては、520 - 540 nm 付近に、プラズモン吸収に由来する明瞭なピークが観測された。このことは幾何構造と同様に、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスターの特徴的な電子構造が、 $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$  ( ) を境にバルクの金のそれに近づいてゆくことを示している。以上の結果より、 $Au_n(SC_{12}H_{25})_m$  クラスターについては、 $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{60}$  まではクラスターに特徴的な電子/幾何構造が発現し、それよりサイズの大きなクラスターでは、バルクの金と同様の電子/幾何構造を有することが明らかになった。

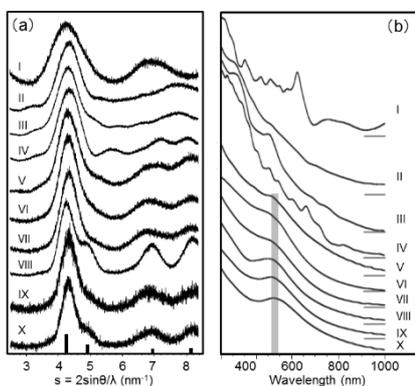


図6. クラスターの (a) XRD パターンと (b) 低温での紫外可視吸収スペクトル.

$Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$  に対し、配位子数  $n$  における位置異性体の分離を試みた。図 7(a) に  $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$  のクロマトグラムを示す。 $n \geq 1$  に帰属されるピークには複数のサブピークが観測された (図 7(b)-(d))。これらは、化学組成は同じだが、配位子の配位サイトが異なる位置異性体によるものと考えられる。観測されたピークの

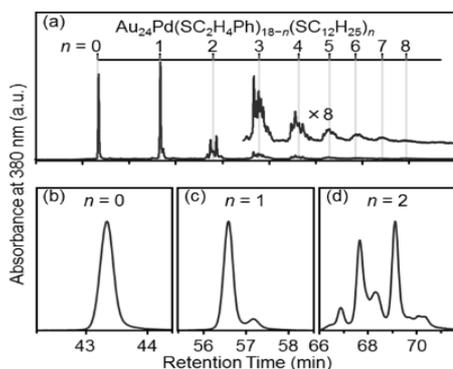


図 7. (a)  $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$  のクロマトグラム. (b) ~ (d) クロマトグラムの拡大図 ( $n = 0 \sim 2$ ).

帰属を行うため、得られたサンプルを室温にてアセトン中に放置し、2本のピークの相対強度の変化を追跡した (図 8)。その結果、2つのピーク間の強度比が 2:1 となった後は変化しなくなった。 $Au_{25}(SR)_{18}$  の 1 個の配位子が交換されると、 $Au_{13}$  コアに近接する 12 個のコアサイト (Core) が交換された異性体 (Core 型) とそれ以外の 6 個の頂点サイト (Apex) が交換された異性体 (Apex 型) が考えられる。

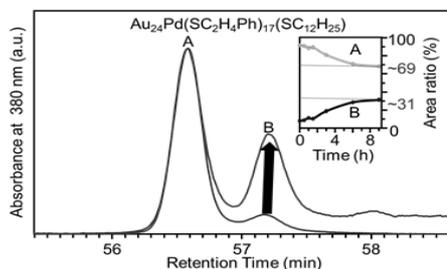


図 8. クロマトグラムの時間依存性.

その際、それらの強度比はサイト数を反映してそれぞれ 2:1 になるはずである。このことから、保持時間の短い方から順に Core 型、Apex 型と帰属した。以上の結果は、反応直後の生成物には、Core 型が多く含まれていることを示している。このことは、配位子交換反応は、Core サイトのチオラートにて優先的に生じることを示している。また、Core 型のみを分離し、アセトン中で放置し、各時間における生成物を評価した。図 9 に Core 型のクロマトグラムの時間変化を示す。放置時間が長くなるにつれて、Core 型が減少し、Apex 型が増加した。このような変化は、溶液中で、クラスター間での配位子交換反応が生じることによって起こると考えられる。すなわち、溶液中で、クラスター同士が反応し、一方の異性体が、もう一方の異性体に転換したものと考えられる。

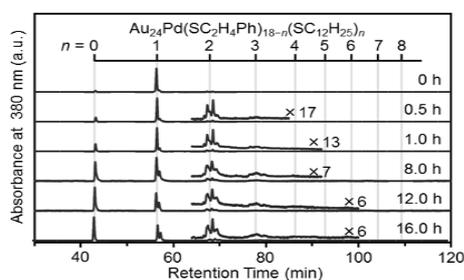


図 9. Core 型のクロマトグラムの時間変化.

## 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 21 件)

1. Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige, Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective)*, 18, 4251-4265 (2016).  
Selected as Outside Front Cover  
査読有  
DOI: 10.1039/C5CP04660B
2. Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki, Y. Negishi, *ACS Nano*, 9, 9347-9356 (2015).  
Highlighted in IN NANO  
査読有  
DOI: 10.1021/acsnano.5b03435
3. S. Sharma, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi, *Nanoscale*, 7, 10606-10612 (2015).  
Selected as Back Cover  
査読有  
DOI: 10.1039/C5NR01491C
4. Y. Negishi, Y. Matsuura, R. Tomizawa, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Takayama, A. Iwase, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, 119, 11224-11232 (2015).  
Invited Article to Special Issue  
査読有

- DOI: 10.1021/jp5122432
5. Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1206-1212 (2015).  
Highlighted in Nature Nanotechnology  
査読有  
DOI: 10.1021/ja5109968
  6. W. Kurashige, Y. Niihori, S. Sharma, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett. (Perspective)*, 5, 4134-4142 (2014).  
Invited Perspective Paper, Selected as Outside Front Cover, Highlighted in Editorial  
査読有  
DOI: 10.1021/jz501941p
  7. Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida, Y. Negishi, *Nanoscale*, 6, 7889-7896 (2014).  
Selected as Back Cover  
査読有  
DOI: 10.1039/C4NR01144A
  8. W. Kurashige, S. Yamazoe, M. Yamaguchi, K. Nishido, K. Nobusada, T. Tsukuda, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5, 2072-2076 (2014).  
査読有  
DOI: 10.1021/jz500901f
- 〔学会発表〕(計 119 件)
1. 「金ナノクラスターの構造及び配列と物性」(依頼講演)  
根岸雄一  
第 96 回日本化学会春季年会「特別企画講演」  
2016 年 3 月 25 日  
同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)
  2. 「魔法数金ナノクラスターの高機能化」(依頼講演)  
根岸雄一  
第 96 回日本化学会春季年会「特別企画講演」  
2016 年 3 月 25 日  
同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市)
  3. 「High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
251th ACS National Meeting  
2016 年 3 月 13 日~17 日  
San Diego (USA)
  4. 「High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
PACIFICHEM2015  
2015 年 12 月 15 日~20 日  
Waikiki (USA)
  5. 「Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
PACIFICHEM2015  
2015 年 12 月 15 日~20 日  
Waikiki (USA)
  6. 「Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
International Workshop on Topology/Geometry-driven Electron Systems toward New Horizon of Functional Materials  
2015 年 12 月 12 日~13 日  
名古屋大学(愛知県名古屋市)
  7. 「Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
International Symposium on Photonics, Applications and Nanomaterials (ISPAN-2015)  
2015 年 10 月 28 日  
Thiruvananthapuram, Kerala (India)
  8. 「High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
Special Seminar in Department of Chemical Engineering of National University of Singapore  
2015 年 7 月 3 日  
Singapore (Singapore)
  9. 「High-Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
ICMAT2015 & IUMRS-ICA2015  
2015 年 7 月 2 日  
Singapore (Singapore)
  10. 「Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters」(依頼講演)  
Yuichi Negishi  
2015 MRS Spring Meeting and Exhibit  
2015 年 4 月 7 日  
San Francisco, California (USA)
- 〔図書〕(計 13 件)
1. 「無機元素ブロックとしての金属クラスターの精密合成」  
新堀佳紀, 藏重亘, 根岸雄一  
中條善樹(監) 元素ブロック高分子 - 有機 - 無機ハイブリッド材料の新概念 -, シーエムシー出版 p.16-25 (2015).
  2. 「Gold-Based Materials and Applications」  
Jie Zheng, De-en Jiang, Yuichi Negishi,

- Dongil Lee, Eds.  
MRS Symposium Proceedings, Volume 1802,  
Cambridge University Press (2015).
3. 「私の研究室：究極的なナノテクノロジーの構築を目指して」  
根岸雄一  
理大 科学フォーラム, 32, p.52-53 (2015).
  4. 「高機能無機元素ブロックの創製を実現する金属ナノクラスターの原子精度での精密合成法の確立」  
根岸雄一  
文部科学省新学術領域研究「元素ブロック」ニュースレター, 第 20 巻, p.4 (2015).
  5. 「Chapter 3. Controlled Synthesis: Composition and Interface Control」  
Yuichi Negishi, Yoshiki Niihori, Wataru Kurashige  
Tatsuya Tsukuda and Hannu Hakkinen Eds."Protected Metal Clusters: From fundamental to Applications", Springer pp.39-71 (2015).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根岸 雄一 (NEGISHI, Yuichi)  
東京理科大学・理学部応用化学科・准教授  
研究者番号：20332182