

令和元年6月28日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04099

研究課題名(和文) 貴金属ナノクラスターに対する極限的高分解能分離技術の確立と構造物性相関の解明

研究課題名(英文) High-resolution separation of thiolate-protected gold clusters by reversed-phase high-performance liquid chromatography

研究代表者

根岸 雄一 (Negishi, Yuichi)

東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授

研究者番号：20332182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではHPLCにより、次の4つの分離に成功した；1) 疎水性チオラート保護金クラスターの構成原子数毎への分離、2) 疎水性チオラート保護合金クラスターの化学組成毎及び構造異性体毎への分離、3) 二種類の疎水性チオラートに保護された金属クラスターの位置異性体毎への分離、4) 親水性金属クラスターの構成原子数毎への分離。これらの分離の実現により、1') バルクから非バルクへの変遷サイズ、2') 合金クラスターにおける異原子置換効果及び異性体分布の実験条件依存性、3') 疎水性金属クラスターにおける配位子交換反応のメカニズム、4') 親水性合金クラスターにおける生成物の化学組成、について深い理解が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微細な金属クラスターは、機能性ナノ材料の構成単位として大きな注目を集めている。本研究では、金属クラスターを、逆相高速液体クロマトグラフィーにより、高分解能で分離する方法の確立に取り組んだ。その結果、金クラスター及びその異原子ドーパークラスターの、構成原子数毎、電荷状態毎、配位子の組み合わせ毎、位置異性体毎へ分離することに成功した。さらに、そうした分離により、金属クラスターについて多くの新たな知見が得られた。こうした技術と理解の蓄積が、最終的に、所望の機能をもつ金属クラスターの創製、さらにはそれらを基盤とした機能性ナノ材料の創製に繋がるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：We have achieved high-resolution separations of several SR-protected gold and alloy clusters. By realizing such high-resolution separations, we have achieved a deeper understanding of a number of issues, including: 1) the transition size from bulk to non-bulk behavior in dodecanethiolate-protected gold clusters; 2) heteroatom substitution effects on the electronic structures and the dependence of isomer distributions on experimental conditions in hydrophobic SR-protected alloy clusters; 3) the mechanism of ligand-exchange reactions in hydrophobic metal clusters; and 4) the chemical composition of products in hydrophilic metal clusters. These results have clearly demonstrated that HPLC separation and analysis are extremely effective in helping to understand the fundamental properties of SR-protected metal clusters.

研究分野：クラスター化学

キーワード：金属クラスター 高分解能分離 HPLC 合金 原子精度 電子構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

材料やデバイスの微細化は、それらの高機能化、省資源化、省エネルギー化などを可能にする。それゆえ、微細なサイズ領域での物質加工技術、及び新奇ナノ物質の創製技術は大きな注目を集めている。チオラート (SR) に保護された金属クラスターは、劣化に対して高い安定性を示し、また、様々なサイズ特異的な物性や機能を示すため、そうしたナノ物質として大きな期待を集めている。異種元素の混合による複合効果を利用すると、さらなる物性・機能の発現も期待でき、近年では、合金クラスターの研究が hot topics の1つとなっている。

2. 研究の目的

そうした合金クラスターにおける構造-物性相関を理解する上で、化学組成及び幾何構造の制御技術は不可欠な技術である。これまでの研究にて、いくつかの合金クラスターについては、原子精度での精密合成技術が確立されたものの、現状では、原子精度では制御できない合金クラスターも数多く残されており、その代表例が、金 (Au) と銀 (Ag) からなる 25 原子クラスター ($Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$; 図 1) である。これらは、特異的に安定な $Au_{25}(SR)_{18}$ の Ag 置換体であり、それゆえ、盛んに研究が行われているものの、 $Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ の化学組成を原子精度にて制御する方法は未だ確立されていない。また、 $Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ では、Ag の置換位置に依存した異性体の発生も予想されるが、そうした構造異性体を制御する技術も確立されていない。これらの理由より、現状では、 $Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ における構造-物性相関を厳密に理解することは困難である。そこで本研究では、 $Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ の化学組成制御技術の確立に取り組んだ。

3. 研究の方法

$Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ は $Au_{25}(SR)_{18}$ と Ag-SR 錯体の反応により合成した。これらによる合成では、Ag 置換は金属コア表面にて生じる (図 1)。Au と Ag は、電気陰性度 (2.54 (Au) vs 1.93 (Ag)) に差があるため、Au-Ag 間には部分的な電荷移動が生じる (図 2(a))。また、こうした差により、金属と直接結合している SR の電子密度にも差が生じるであろう (図 2(b))。従って、異なる置換数 (x) の $Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ は、異なる極性をもつと予想される。Ag の置換数が同じであっても、その置換位置が異なれば (構造異性体間では)、クラスターは異なる極性をもつと推測される。こうした予測より、本研究では、極性の差により分離を行う、逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) 分離法に用いた。

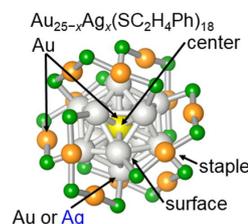


図 1. $[Au_{25-x}Ag_x(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ の幾何構造 (C_2H_4Ph 基は省略してある。)金属原子の位置 (center, surface, staple) を示している。

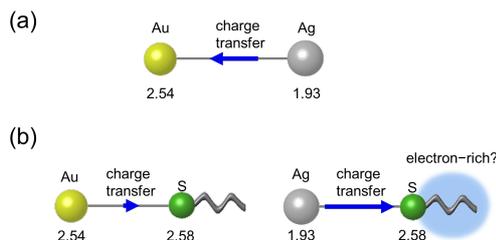


図 2. $Au_{25}(SR)_{18}$ における銀原子置換の影響 (a)Au-Au 結合、(b)Au-SR 結合、Ag-SR 結合

4. 研究成果

(1) 高分解能分離の実現に向けた工夫

$Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ を置換数 (x) に依存して僅かに異なる極性の差により分離するため、本研究では、分離において、以下の 4 つの工夫を行った。まず、クラスターの配位子に、アルキル鎖長の短いブタンチオラート (SC_4H_9) を用いた (図 3(a))。これにより、アルキル鎖長の長いアルカンチオラートや良く用いられているフェニルエタンチオラートを配位子に用いた場合よりも、銀置換により生じた極性の差をカラム内の固定相表面にて感度良く感知でき、高い分離度が得られた。二つめに、分離には、中性の $[Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}]^0$ を用いた (Figure 3(a))。 $Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}$ の合成では一般に、負イオンの $[Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}]^-$ が生成するが、それらはオクタデシル基からなる固定相表面との間に強い相互作用を生じない。そこで、酸化処理により、 $[Au_{25-x}Ag_x(SR)_{18}]^0$ を生成し、クラスター-固定相間の相互作用を強めることで、分離度を高めた。三つめとして、カラムには、コアシェル型の固定相をもつカラムを用いた (図 3(a))。これにより、従来実験よりも、固定相表面の欠損に起因した固定相-クラスター間の相互作用のばらつきや、カラム内でのクラスターの拡散が減少し、高い分離度が得られた。四つめとして、移動相の粘性を低下させた (図 3(a))。後述するように、今回の分離

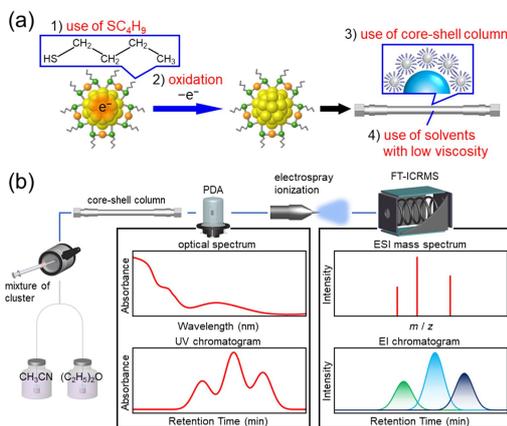


図 3. (a)高分解能分離を実現するための 4 つの工夫、(b)本研究で用いた装置

では、まずクラスターを固定相に吸着させている。粘性の低い溶媒を移動相として使用することにより、クラスターの固定相からの離脱時のタイミングのばらつきが減少した、もしくは、離脱後のクラスター-固定相間の相互作用数が増加し、高い分離度が得られた。

(2) 結果及び考察

HPLC の各保持時間の $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ の光学吸収スペクトル及び混合物の UV クロマトグラムは、HPLC 装置に取り付けられたフォトダイオードアレイ (測定波長; 380 nm) により測定した。各保持時間の $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ の質量スペクトルは、HPLC 装置と直接連結したエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析装置 (LC/MS) により評価した (図 3(b))。

図 4(a) に、調製した $[\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ ($x_{\text{ave}} = 2.03$) の ESI 質量スペクトルを示す。質量スペクトル中の複数のピークは Ag 置換数 (x) の異なる $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0-4$) に帰属される。このことは、確かに Ag 置換数に分布が生じていることを示している。図 4(b) に、そうした $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0-4$) の UV クロマトグラムを示す。UV クロマトグラム中には複数の明瞭なピークが現れている。i-iii, v のピークの ESI 質量スペクトルにはそれぞれ、 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0-3$) に帰属されるピークのみが観測された (図 4(c))。このことは、本分離条件により、 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0-3$) が銀置換数毎に分離されたことを示している。この実験では、 $\text{Au}_{21}\text{Ag}_4(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ については、含有量が少ないため、十分なイオン強度にて質量スペクトルを観測することができなかった。しかしながら、 $\text{Au}_{21}\text{Ag}_4(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ をより多く含む

$\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x_{\text{ave}} = 2.94$) を用いた実験では、 $\text{Au}_{21}\text{Ag}_4(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ の明瞭な分離も観測された。これらの結果は、本手法を用いると、 $[\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ ($x = 0-4$) を原子精度にて分離できることを示している。こうした分離において、 $\text{Au}_{23}\text{Ag}_2(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ は iii と iv、 $\text{Au}_{22}\text{Ag}_3(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ は iv と v の両方のピークにて観測された (図 4(c))。この結果は、 $[\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ ($x = 2, 3$) には、保持時間の異なるクラスターが存在することを示唆している。このことを確認するため、time-dependent mass spectrum (図 4(d)) から、各 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0-4$) のイオン強度を保持時間の関数としてプロットした。図 4(e) に、そうして得られた $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0-4$) の抽出イオン (EI) クロマトグラムを示す。図 4(e) に示されるように、 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0, 1$) の EI クロマトグラムは、一つのピークによりフィッティングされる形状を有している。一方、 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 2, 3$) の EI クロマトグラムは、複数のピークによりフィッティングされ得る形状を有している。これらの結果は、 $[\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ ($x = 2, 3$) には、同じ化学組成でありながら異なる保持時間のクラスター、すなわち、極性の異なる構造異性体が存在することを示している。また、このことは同時に、本手法を用いると、 $[\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ ($x = 2, 3$) をそうした極性の異なる構造異性体毎まで分離できることを示している。こうした異性体分布の観測は、質量分析のみを用いた実験では実現し得ない。今回の実験では、極性の差に基づく高分解能分離法と質量分析法を組み合わせたため、 $[\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ ($x = 2, 3$) を極性の異なる異性体毎に分離し、またそれにより、その分布を観測することに成功した。

(3) まとめと今後の展望

本研究では、 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ($x = 0-4$) を化学組成毎、さらに極性の異なる異性体毎に分離する方法の確立に成功した。また、今回の方法を用いると、少量ではあるが、原子精度で制御された合金クラスターを分取することも可能である。こうした方法により、今後、合金クラスターの精密制御、及びそれらにおける構造-物性相関に関して、従来よりも一段深い理解を得られることが期待される。

< 引用文献 >

- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., Whyman, R., Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, pp801-802
- Kurashige, W., Niihori, Y., Sharma, S., Negishi, Y., Precise Synthesis, Functionalization and Application of Thiolate-Protected Gold Clusters, Coord. Chem. Rev., Vol. 320-321, 2016, pp238-250

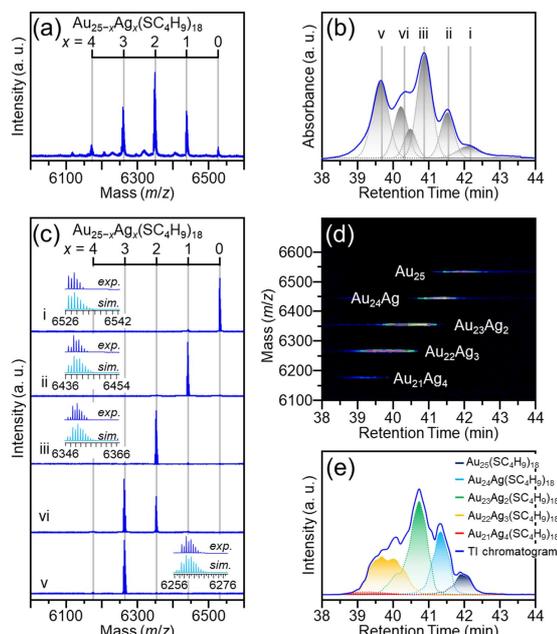


図 4. $[\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ の分離結果

- (a) 混合物の ESI 質量スペクトル
 (b) UV クロマトグラム
 (c) ピーク i-v の ESI 質量スペクトル
 (d) time-dependent mass spectrum
 (e) EI クロマトグラム

- Kumara, C., Aikens, C. M., Dass, A. X-ray Crystal Structure and Theoretical Analysis of $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}^-$ Alloy, *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol.5, 2014, pp461-466
- Negishi, Y., Iwai, T., Ide, M., Continuous Modulation of Electronic Structure of Stable Thiolate-Protected Au₂₅ Cluster by Ag Doping, *Chem. Commun.*, Vol.46, 2010, pp4713-4715
- Guidez, E. B., Mäkinen, V., Häkkinen, H., Aikens, C. M., Effects of Silver Doping on the Geometric and Electronic Structure and Optical Absorption Spectra of the $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SH})_{18}^-$ ($n = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$) Bimetallic Nanoclusters, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 116, 2012, pp20617-20624
- Kauffman, D. R., Alfonso, D., Matranga, C., Qian, H., Jin, R., A Quantum Alloy: The Ligand-Protected $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SR})_{18}$ Cluster, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, 2013, pp7914-7923
- Niihori, Y., Uchida, C., Kurashige, W., Negishi, Y. High Resolution Separation of Thiolate-Protected Gold Clusters by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, 2016, pp4251-4265
- Hayes, R., Ahmed, A., Edge, T., Zhang, H., Core-Shell Particles: Preparation, Fundamentals and Applications in High Performance Liquid Chromatography, *J. Chromatogr. A*, Vol. 1357, 2014, pp36-52
- Wang, S., Song, Y., Jin, S., Liu, X., Zhang, J., Pei, Y., Meng, X., Chen, M., Li, P., Zhu, M., Metal Exchange Method Using Au₂₅ Nanoclusters as Templates for Alloy Nanoclusters with Atomic Precision, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.137, 2015, pp4018-4021

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

Niihori, Y., Hashimoto, S., Koyama Y., Hossain, S., Kurashige, W., Negishi, Y., Dynamic Behavior of Thiolate-Protected Gold-Silver 38-Atom Alloy Clusters in Solution, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, Vol.123, 2019, pp13324-13329
DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02644

Niihori, Y., Yoshida, K., Hossain, S., Kurashige, W., Negishi, Y., Deepening the Understanding of Thiolate-Protected Metal Clusters Using High-Performance Liquid Chromatography, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol.92, 2019, pp664-695
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20180357>

Niihori Y., Koyama Y., Watanabe S., Hashimoto S., Hossain S., Nair Lakshmi V., Kumar B., Kurashige W., Negishi Y., Atomic and Isomeric Separation of Thiolate-Protected Alloy Clusters, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 査読有, Vol.9, 2018, pp.4930-4939
DOI:10.1021/acs.jpcclett.8b02211

Niihori Y., Shima D., Yoshida K., Hamada K., Nair Lakshmi V., Hossain S., Kurashige W., Negishi Y., High-performance liquid chromatography mass spectrometry of gold and alloy clusters protected by hydrophilic thiolates, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 10, 2018, pp.1641-1649
DOI:10.1039/C7NR07840D

[学会発表](計10件)

根岸雄一、High-Performance Liquid Chromatography and Crystal Structure of Alloy Clusters, Department I Seminar in Department of Chemistry (招待講演)(国際学会) 2018年

浜田幸太、新堀佳紀、吉田佳奈、藏重亘、根岸雄一、高速液体クロマトグラフ質量分析装置を駆使した親水性金クラスター及び合金クラスターの精密分離及び化学組成評価、ナノ学会第16回大会、2018年

根岸雄一、High-Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry of Thiolate-Protected Metal Cluster, Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology 2018 "Fundamentals and applications of Nanoclusters and Nanoparticles" (招待講演)(国際学会) 2018年

根岸雄一、High-Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry of Thiolate-Protected Metal Clusters, Internal Conference of Mass Spectrometry and Proteomics (招待講演)(国際学会) 2018年

根岸雄一、High-Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry of Thiolate-Protected Metal Clusters, 6th International Conference and Exhibition on Advances in Chromatography & HPLC Techniques (招待講演)(国際学会) 2018年

根岸雄一、Precise Synthesis of Platinum and Alloy Clusters and Elucidation of Their Structures, MRS 2018 Fall Meeting (招待講演)(国際学会) 2018年

根岸雄一、Precise Synthesis and Application of Metal Clusters, Special Seminar in

Department of Chemistry and Biochemistry of University of Mississippi (招待講演)
(国際学会) 2018年

橋本彩加、渡邊誠一郎、新堀佳紀、藏重亘、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分離及び異性化反応の追跡、第8回CSJ化学フェスタ2018、2018年

根岸雄一、Precise Synthesis and Application of Metal Clusters、International Conference on Advanced Chemistry and Catalysis "Advanced Chemistry and Catalysis Engineering" (招待講演)(国際学会) 2018年

吉田佳奈、浜田幸太、海老名彩乃、新堀佳紀、根岸雄一、親水性配位子で保護された金及び合金クラスターの高分解能分離と化学組成分布の評価、第28回日本MRS年次大会、2018年

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.rs.kaqu.tus.ac.jp/negishi/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：藏重亘

ローマ字氏名：KURASHIGE,wataru

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：理学部第一部応用化学科

職名：助教

研究者番号(8桁): 50734589

(2)研究協力者

研究協力者氏名：新堀佳紀

ローマ字氏名：NIHORI,yoshiki

研究協力者氏名：橋本彩加

ローマ字氏名：HASHIMOTO,sayaka

研究協力者氏名：浜田幸太

ローマ字氏名：HAMADA,kota

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。