

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21178

研究課題名（和文）LC/MSによる合金クラスターの溶液中での動的挙動の解明とその物性への影響

研究課題名（英文）Dynamic Behavior of Alloy Clusters in Solution by LC/MS and Its Effect on Physical Properties

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属ナノクラスター（NCs）の配位子交換反応において、チオールの量、前駆体金属NCsの中心原子、反応時間を変化させることで、新たな金属NCsの創出に成功した。さらに、質量分析（MS）と逆相高速液体クロマトグラフィー（RP-HPLC）を用いて反応過程を追跡することで、配位子交換反応における反応経路、生成物の化学組成を制御できることが解釈された。これらのことは、現在よりも多くの種類の金属NCsをサイズ選択的に合成し得ることを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通じて得られた3つの金属NCsはいずれも過去に選択的合成の報告がなされていない金属NCsである。また、本研究では質量分析（MS）と逆相高速液体クロマトグラフィー（RP-HPLC）を用いて反応過程を追跡することで、配位子交換反応のメカニズム解明に新たな知見をもたらした。今後もMSとRP-HPLCを組み合わせることで、これまで未解明であった様々な反応について、そのメカニズムの詳細が明らかにされることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we succeeded in creating new metal nanoclusters (NCs) by varying the amount of thiol, the central atom of the precursor metal NCs, and the reaction time in the ligand exchange reaction of metal NCs. Furthermore, by following the reaction process using mass spectrometry (MS) and reversed-phase high-performance liquid chromatography (RP-HPLC), it was interpreted that the reaction pathway and the chemical composition of the products in the ligand exchange reaction can be controlled. These indicate that a larger variety of metal NCs can be synthesized in a size-selective manner than is currently possible.

研究分野：物理化学/ナノ構造化学

キーワード：合金クラスター 動的挙動 金属クラスター

1. 研究開始当初の背景

微細なチオラート (SR) 保護金ナノクラスター ($Au_n(SR)_m$ NCs) は、対応するバルク金属とは異なる物性や機能を示す。そのような $Au_n(SR)_m$ NCs の有するサイズ特異的な物理化学的性質を活かしつつ、それらを材料へと応用するためには、一つの化学組成の $Au_n(SR)_m$ NCs をサイズ選択的に合成する技術が不可欠である。これまでの研究より、一つの化学組成の $Au_n(SR)_m$ NCs をサイズ選択的に得る上では、分布をもち生成した $Au_n(SR)_m$ NCs 混合物を過酷条件に晒し、安定 NCs に収束させることが極めて有効であることが示されている^[1]。また、近年になり、得られた単一化学組成の $Au_n(SR)_m$ NCs の配位子をそれらとは嵩高さの大きく異なる配位子にて交換することも単一化学組成の $Au_n(SR)_m$ NCs を得る上で極めて有効であることが明らかにされている^[2]。後者の方法は、Ligand-exchange-induced size/structure transformation (LEIST) と呼ばれ、配位子交換により NCs の骨格構造に変形を誘起することで、前駆体とは異なる $Au_n(SR)_m$ NCs やその関連 NCs をサイズ選択的に合成できる^{[3],[4]}。

こうした LEIST について、従来とは異なる条件にて反応を行えば、従来とは異なる経路にて反応を進行させられる、また、異なる化学組成の生成物を得られる可能性があるといえる。実際、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ ($SC_2H_4Ph = 2$ -フェニルエタンチオラート) と *4-tert*-ブチルベンゼンチオール (*t*-BuPhSH) の反応については、80 °C での反応では $[Au_{28}(SPh^tBu)_{20}]^0$ ($SPh^tBu = 4$ -*tert*-ブチルベンゼンチオラート) が選択的に生成するのに対して (図 1. (a))^[5]、40 °C での反応では $[Au_{20}(SPh^tBu)_{16}]^0$ も 10% 程度の収率で生成する (図 1. (b))^[6]。また、80 °C での反応であっても、反応させる *t*-BuPhSH の量を、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ に含まれる SC_2H_4Ph に対して 50 倍程度 ($[t\text{-BuPhSH}]/[SC_2H_4Ph] = \sim 50$) まで減少させると、 $[Au_{22}(SC_2H_4Ph)_4(SPh^tBu)_{14}]^0$ が高い割合にて生成する (図 1. (c))^[7]。これらの結果を踏まえると、LEIST におけるチオール量、温度、時間などの反応条件をさらに変化させれば、これまでに報告のない、新たな $Au_n(SR)_m$ NC をサイズ選択的に合成し得ると期待される。

こうした反応条件の変化に加え、前駆体 $Au_n(SR)_m$ NCs に異原子置換^{[8],[9]}を施すことも反応経路と生成物の化学組成の変化を誘起する上では有効な手段である^[10]。実際、我々は過去の研究にて、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ の中心原子を白金 (Pt) にて置換した $[Au_{24}Pt(SC_2H_4Ph)_{18}]^0$ ^[11] と *t*-BuPhSH を反応させると、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ の場合とは異なり、金属コアサイズを維持したまま配位子交換が進行し、それにより、全ての配位子が *SPh^tBu* に置換された $[Au_{24}Pt(SPh^tBu)_{18}]^0$ が選択的に合成されることを見いだしている^[12]。また、 $Au_{25}(SR)_{18}$ の中心 Au をパラジウム (Pd) にて置換した $Au_{24}Pd(SR)_{18}$ ^[10] は、 $Au_{25}(SR)_{18}$ と $Au_{24}Pt(SR)_{18}$ の間の骨格の堅さを有していることが密度汎関数理論 (DFT) 計算より示唆されており^[13]、こうした特徴を持つ $[Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18}]^0$ を *t*-BuPhSH と反応させた場合には、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ もしくは $[Au_{24}Pt(SC_2H_4Ph)_{18}]^0$ を前駆体 NC として用いた場合とは異なる反応が進行し、それにより、これまでに報告の無い、新たな金属 NC がサイズ選択的に合成され得ることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ と *t*-BuPhSH の反応をモデル反応とし、従来研究とは反応条件もしくは前駆体 NCs の中心原子を変化させることで、新たな生成物を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 新規合成の方法論: 本研究では、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ と *t*-BuPhSH の反応において、チオール量、温度、時間などの反応条件及び前駆体 NCs の中心原子を変化させることで、新規 $Au_n(SR)_m$ NCs の合成に取り組んだ。具体的には、40 °C にて、既報^[6]よりも少ない量の *t*-BuPhSH と反応させること、 $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ の中心原子を Pd にて置換し ($[Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18}]^0$) *t*-BuPhSH と反応させること、 $[Au_{24}Pt(SC_2H_4Ph)_{18}]^0$ と *t*-BuPhSH の配位子交換の反応時間を過去の実験 (図 1. (f)) よりも短くすることを行い、逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) により単離した生成物を質量分析 (MS) することによって化学組成の決定を行った。

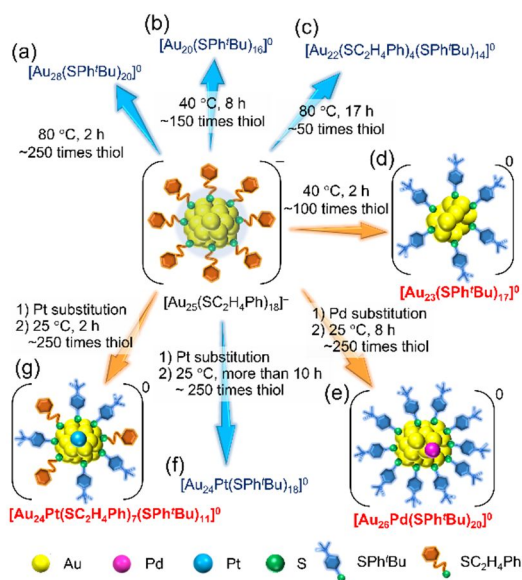


図 1. 各金属 NC の形成のための実験条件; (a) $[Au_{28}(SPh^tBu)_{20}]^0$, (b) $[Au_{20}(SPh^tBu)_{16}]^0$, (c) $[Au_{22}(SC_2H_4Ph)_4(SPh^tBu)_{14}]^0$, (d) $[Au_{23}(SPh^tBu)_{17}]^0$, (e) $[Au_{26}Pd(SPh^tBu)_{20}]^0$, (f) $[Au_{24}Pt(SPh^tBu)_{18}]^0$, (g) $[Au_{24}Pt(SC_2H_4Ph)_7(SPh^tBu)_{11}]^0$.

(2) 反応メカニズムの探求：新種の $Au_n(SR)_m$ NCs の合成の他，我々は得られた $Au_n(SR)_m$ NCs の合成過程の追跡を行うことで，LEIST における反応メカニズムを探求した．我々は過去の研究にて，SR 保護金属 NCs を RP-HPLC により電荷状態毎，及び配位子の組み合わせ後に分離することに成功している^{[8],[9]}．こうした高分解能な RP-HPLC を用いると，生成物の電荷状態分布と生成分布を比較的定量的に見積もることが可能である．そこで，マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI)-MS と RP-HPLC を併用することで，生成物の化学組成，生成量分布，及び電子構造を明らかにすることも取り組んだ．

4. 研究成果

(1) LEIST を用いた新規 $Au_n(SR)_m$ NCs の創製：結果として，の反応では $[Au_{23}(SPh^tBu)_{17}]^0$ (図 1. (d)) が，の反応では $[Au_{26}Pd(SPh^tBu)_{20}]^0$ (図 1. (e)) が，の反応では $[Au_{24}Pt(SC_2H_4Ph)_7(SPh^tBu)_{11}]^0$ (図 1. (g)) が高い割合にて得られた．より具体的に，の反応では $[^tBuPhSH]/[SC_2H_4Ph] \cong 100$ の比にて 40 °C で $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ と tBuPhSH を反応させ (既報よりもゆっくりと配位子交換反応を進行させ)，得られた生成物を RP-HPLC により単離・精製することで，配位子交換前の $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ とは異なる保持時間にて新たな生成物 (i) を観測した (図 2. (a))．これをエレクトロスプレーイオン化 (ESI)-MS により分析することで， $[Au_{23}(SPh^tBu)_{17}]^0(Cs^+)_2$ ($M_w = 7605.3$) に帰属される位置 ($m/z = 3802.6$) にて強いピークを観測し (図 2. (b))，i を中性の $[Au_{23}(SPh^tBu)_{17}]^0$ であると推測した．また，MALDI-MS での結果では，質量スペクトル中に $[Au_{23}(SPh^tBu)_{16}]^+$ に帰属される位置 ($m/z = 7173.4$) にて強いピークが観測された (図 2. (b))． $Au_n(SPh^tBu)_m$ の MALDI-MS では一般に，レーザー照射により一つの SPh^tBu の解離が生じる^[12]．このため， $[Au_{23}(SPh^tBu)_{17}]^0$ の質量スペクトルにおいては， $[Au_{23}(SPh^tBu)_{17}]^0$ から一つの SPh^tBu が脱離した $[Au_{23}(SPh^tBu)_{16}]^+$ が主たるピークとして観測されたと解釈される．これらの結果をもとに，主生成物 (i) の化学組成を $[Au_{23}(SPh^tBu)_{17}]^0$ と帰属した．同様の方法論にて，の反応では $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ の中心原子を Pd にて置換し ($[Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18}]^0$)， $[^tBuPhSH]/[SC_2H_4Ph] = \sim 250$ の比にて tBuPhSH を加え，25 にて 8 時間反応を進行させ，RP-HPLC による精製と ESI-MS による帰属を行うことで，本反応では $[Au_{26}Pd(SPh^tBu)_{20}]^0$ が高い割合にて生成することを見出した (図 3. (a))．なお， $[Au_{26}Pd(SPh^tBu)_{20}]^0$ は， tBuPhSH の存在下での Au 塩と Pd 塩の同時還元^[8]では合成することが出来なかった．これらの結果は， $[Au_{26}Pd(SPh^tBu)_{20}]^0$ を生成するためには，今回のように配位子交換反応を用いることが極め

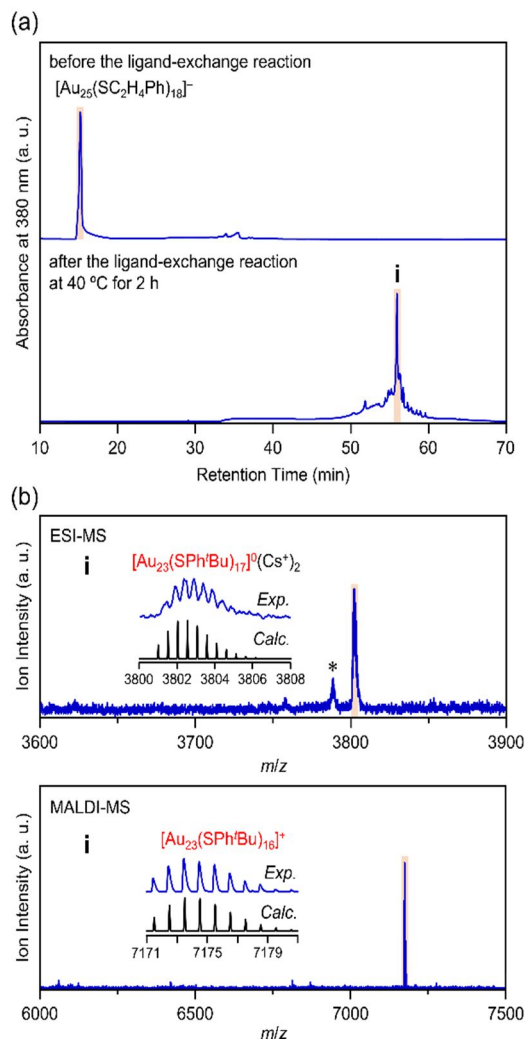


図 2. の反応における生成物の (a) RP-HPLC クロマトグラムと (b) ESI-MS, MALDI-MS の結果．

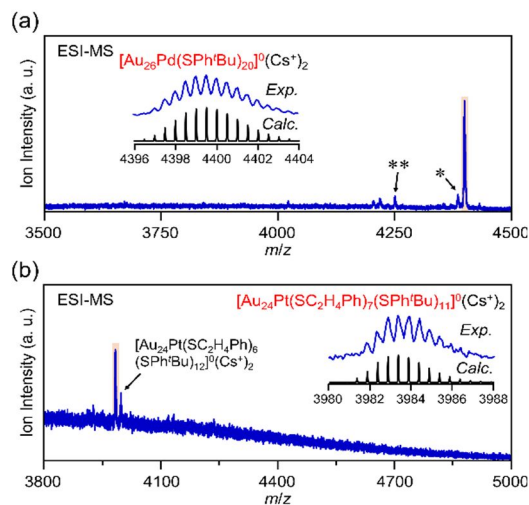


図 3. 各反応の生成物における ESI-MS スペクトル； (a) の反応の生成物，(b) の反応の生成物．

て重要であることを示している。最後に、の反応においては、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ の中心原子を Pt にて置換し ($[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$)、 $[\text{tBuPhSH}]/[\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}] = \sim 250$ の比にて tBuPhSH を加え、25 にて 2 時間だけ反応を進行させることで、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_7(\text{SPh}^t\text{Bu})_{11}]^0$ が高い割合にて生成することを、RP-HPLC により単離した生成物の ESI-MS から確認した(図 3. (b))。

(2) LEIST のメカニズムに関する新たな知見の獲得：まずの反応について、各反応時間における生成物の RP-HPLC クロマトグラム(図 4. (a))から、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ と tBuPhSH の反応について、次の 4 つ事実が明らかとなった：1) まず、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ が $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ へと酸化される；2) その後、 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ が SPh^tBu に交換される；3) こうした交換により、14 個まで配位子が交換した $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-x}(\text{SPh}^t\text{Bu})_x]^0$ ($x = 0-14$) が生成する；4) 15 個以上の配位子が交換した $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-x}(\text{SPh}^t\text{Bu})_x]^0$ ($x \geq 15$) は極めて若干しか生成しない。これら 4 つの事実に基づくと、交換配位子数が 14 になると生成物の骨格に歪みが生じ始め、交換配位子数が 15 以上になると生成物は骨格を維持できなくなるため、より高い割合にて SPh^tBu を含有可能な $[\text{Au}_{23}(\text{SPh}^t\text{Bu})_{17}]^0$ へと骨格構造を変化させると解釈される。また、今回得られた $[\text{Au}_{23}(\text{SPh}^t\text{Bu})_{17}]^0$ は、こうした反応メカニズムにより選択的に生成したと推測される。一方及び

の反応においては、図 4. (b), (c)に示す RP-HPLC クロマトグラムが得られた。この結果から、の反応では、以下 2 つの事実が明らかとなった：1) 交換配位子数が 16 までは $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ の金属原子数と配位子数を維持したまま、配位子の交換のみが進行する；2) 交換配位子数が 17 の $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_1(\text{SPh}^t\text{Bu})_{17}]^0$ は殆ど生成しない。対しての反応では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ の中心原子を Pt にて置換した場合 ($[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$) に、NC 骨格が強固になるため、全ての配位子が SPh^tBu に交換された $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SPh}^t\text{Bu})_{18}]^0$ も生成する^[12]。このことから、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の中心原子を Pd にて置換した場合にも同様に、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ よりも溶液中での劣化に対する安定性が向上するが^[8]、中心原子 (Au, Pd, もしくは Pt) と周りを覆う $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{18}$ 構造との間の相互作用エネルギー^[13]に基づくと、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ は、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ 程は骨格が強固ではないと解釈される。これらのことが要因となり、 $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ では、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ の場合^[12]とは異なり、17 個以上の $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ が SPh^tBu へと交換されると、その骨格構造を維持出来ず、より多くの SPh^tBu を含有可能な $[\text{Au}_{26}\text{Pd}(\text{SPh}^t\text{Bu})_{20}]^0$ へと構造を変

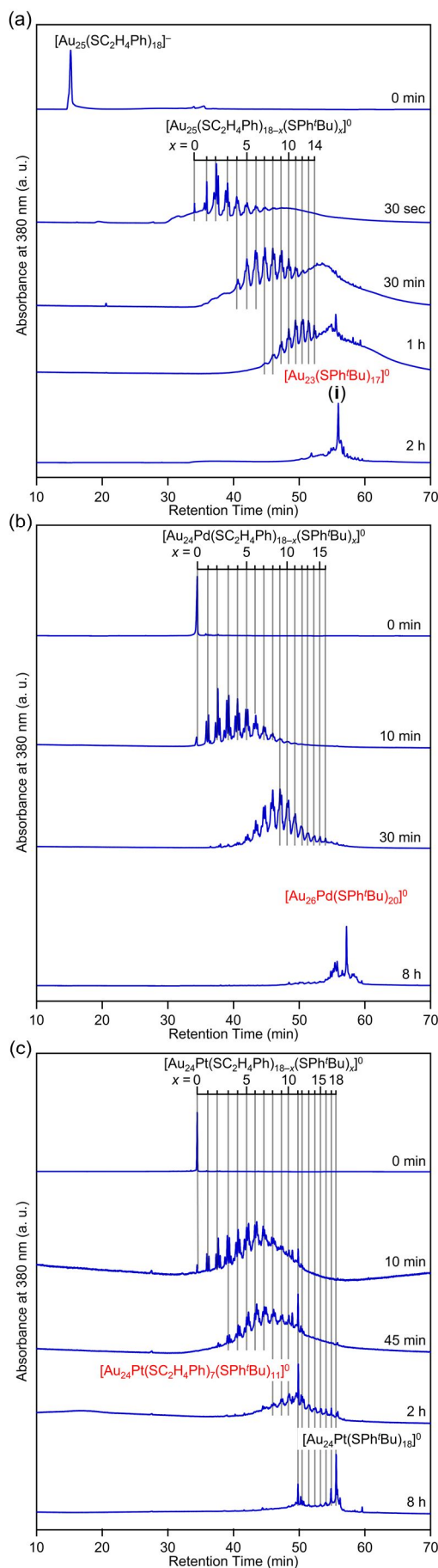


図 4. 各反応時間における生成物の RP-HPLC クロマトグラム；(a) の反応，(b) の反応，(c) の反応。

化させると解釈される。さらに興味深いことに、先述した $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ もしくは $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ と $t\text{-BuPhSH}$ の反応では、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_7(\text{SPh}^t\text{Bu})_{11}]^0$ (図 4. (a)) 及び $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_7(\text{SPh}^t\text{Bu})_{11}]^0$ (図 4. (b)) は高い割合にて生成しなかった。これら 3 つの NCs は、細かくみると幾何構造 (図 5.)^{[14],[15]} と骨格構造の堅さ^[13] に若干の差がある。恐らく、これらのことが関係して、 $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SPh}^t\text{Bu})_{18}]^0$ と $t\text{-BuPhSH}$ の反応においてのみ、11 個の配位子が交換した NC が選択的に生成したと推測される。

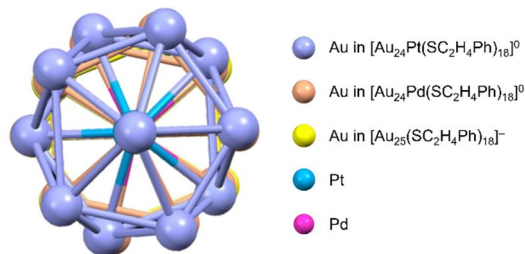


図 5. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$, $[\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$, $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ の金属コア構造の比較。

(3) 本研究の結論及び今後の展望：今回得られた 3 つの金属 NCs ($[\text{Au}_{23}(\text{SPh}^t\text{Bu})_{17}]^0$, $[\text{Au}_{26}\text{Pd}(\text{SPh}^t\text{Bu})_{20}]^0$, 及び $[\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_7(\text{SPh}^t\text{Bu})_{11}]^0$) はいずれも過去に選択的合成の報告のない金属 NCs である。これらの結果は、1) チオール量、中心原子、及び反応時間を制御することで、LEIST における反応経路と生成物の化学組成を変化させられること、2) それにより、現在よりも多くの種類の金属 NCs をサイズ選択的に合成し得ることを示している。また、本研究では、MS と RP-HPLC を併用することで、配位子交換反応における反応メカニズムの詳細を解明することに成功した。今後もこれら両者を組み合わせることで、これまで未解明であった様々な反応について反応メカニズムの詳細が明らかにされることが期待される。

<引用文献>

- [1] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13464–13465.
- [2] C. Zeng, Y. Chen, A. Das and R. Jin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 2976–2986.
- [3] M. S. Bootharaju, C. P. Joshi, M. J. Alhilaly and O. M. Bakr, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 3292–3297.
- [4] X. Kang and M. Zhu, *Chem. Mater.*, 2019, **31**, 9939–9969.
- [5] C. Zeng, T. Li, A. Das, N. L. Rosi and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10011–10013.
- [6] C. Zeng, C. Liu, Y. Chen, N. L. Rosi and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 11922–11925.
- [7] A. George, A. Sundar, A. S. Nair, M. P. Maman, B. Pathak, N. Ramanan and S. Mandal, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**, 4571–4576.
- [8] Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa and K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6219–6225.
- [9] Y. Negishi, T. Iwai and M. Ide, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 4713–4715.
- [10] Q. Li, T.-Y. Luo, M. G. Taylor, S. Wang, X. Zhu, Y. Song, G. Mpourmpakis, N. L. Rosi and R. Jin, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, e1603193.
- [11] H. Qian, D.-e. Jiang, G. Li, C. Gayathri, A. Das, R. R. Gil and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16159–16162.
- [12] S. Hossain, Y. Imai, D. Suzuki, W. Choi, Z. Chen, T. Suzuki, M. Yoshioka, T. Kawawaki, D. Lee and Y. Negishi, *Nanoscale*, 2019, **11**, 22089–22098.
- [13] D.-e. Jiang and S. Dai, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2720–2722.
- [14] M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5883–5885.
- [15] S. Tian, L. Liao, J. Yuan, C. Yao, J. Chen, J. Yang and Z. Wu, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 9873–9876.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 T. Kawawaki, Y. Negishi	4. 巻 10
2. 論文標題 Gold Nanoclusters as Electrocatalysts for Energy Conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 238
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/nano10020238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 R. Takahata, S. Yamazoe, Y. Maehara, K. Yamazaki, S. Takano, W. Kurashige, Y. Negishi, K. Gohara, T. Tsukuda	4. 巻 124
2. 論文標題 Electron Microscopic Observation of an Icosahedral Au ₁₃ Core in Au ₂₅ (SePh) ₁₈ and Reversible Isomerization between Icosahedral and Face-Centered Cubic Cores in Au ₁₄₄ (SC ₂ H ₄ Ph) ₆₀	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 6907-6912
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b11412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 B. Kumar, T. Kawawaki, N. Shimizu, Y. Imai, D. Suzuki, S. Hossain, L. V. Nair, Y. Negishi	4. 巻 12
2. 論文標題 Gold Nanoclusters as Electrocatalysts: Size, Ligands, Heteroatom doping, and Charge Dependences	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 9969-9979
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0NR00702A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 T. Kawawaki, Y. Mori, K. Wakamatsu, S. Ozaki, M. Kawachi, S. Hossain, Y. Negishi	4. 巻 8
2. 論文標題 Controlled Colloidal Metal Nanoparticles and Nanoclusters: Recent Applications as Cocatalysts for Improving Photocatalytic Water-splitting Activity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 j. mater. chem. A	6. 最初と最後の頁 16081-16113
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0TA04750C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Hara, M. Saeki, Y. Negishi, T. Kaji, C. Yamamoto	4. 巻 45
2. 論文標題 Cell Density-Dependent Accumulation of Low Polarity Gold Nanocluster in Cultured Vascular Endothelial Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Toxicol	6. 最初と最後の頁 795-800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2131/jts.45.795	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Matsuyama, J. Hirayama, Y. Fujiki, S. Kikkawa, W. Kurashige, H. Asakura, N. Kawamura, Y. Negishi, N. Nakatani, K. Hatada, F. Ota, S. Yamazoe	4. 巻 125
2. 論文標題 Effect of Ligand on Electronic State of Gold in Ligand-Protected Gold Clusters Elucidated by X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 3143-3149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Kawawaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Iwamatsu, S. Hossain, Y. Negishi	4. 巻 57
2. 論文標題 Toward the Creation of High-performance Heterogeneous Catalysts by Controlled Ligand Desorption from Atomically Precise Metal Nanoclusters	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale Horiz	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NH00046B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件(うち招待講演 1件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 堀畑 洸 海老名彩乃 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 合金クラスターの合成反応追跡：嵩高いチオラートによる配位子交換反応
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩松侑輝 川脇徳久 平山純 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 助触媒として微細な金属酸化物粒子を用いた光触媒メタン - メタノール変換反応
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 根岸雄一
2. 発表標題 金属ナノクラスターの構造制御とエネルギー・環境材料での応用
3. 学会等名 超スマート社会の構築に繋がる革新的材料創出に向けた 光・量子ビーム応用技術調査専門委員会第 1 回研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川脇徳久 小崎周平 川地正将 矢崎大地 岩瀬顕秀 山添誠司 工藤昭彦 根岸雄一
2. 発表標題 超微細Rh-Cr 酸化物助触媒による水分解光触媒の高活性化
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平田桃子 片岡祐紀 川脇徳久 藤木裕宇 平山純 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 担体上におけるチオラート保護Au ₂₅ クラスターの配位子脱離過程の解明および粒径制御
3. 学会等名 分子科学会 オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤竣 細川泰長 SakiatHossain 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 光による金属ナノクラスター単結晶配列制御法の確立
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 海老名彩乃 堀畑洸 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 金属ナノクラスターの構造変化反応に対する異種金属元素導入の影響解明：高分解能分離技術の応用
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平田桃子 片岡祐紀 川脇徳久 藤木裕宇 平山純 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 酸化物担体上におけるチオラート保護金クラスターの粒径制御
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 加藤竣 細川泰長 SakiatHossain 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 光による金属クラスター単結晶位置制御法の確立
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀畑洸 海老名彩乃 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 LC/MSを用いた合金クラスターの配位子後半反応における反応追跡
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 根岸雄一
2. 発表標題 金属クラスター研究を通じた研究者人生
3. 学会等名 触媒学会若手会「第 31 回フレッシュマンゼミナール」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平田桃子 片岡祐紀 秋永有輝 川脇徳久 藤木裕宇 平山純 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 金クラスターによる水分解光触媒反応の高活性化：焼成雰囲気の影響の解明
3. 学会等名 光機能材料研究会第 2 5 回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川脇徳久 片岡祐紀 小崎周平 川地正将 山添誠司 工藤昭彦 根岸雄一
2. 発表標題 水分解光触媒の高活性化に向けた超微細助触媒の制御技術
3. 学会等名 新学術領域「革新的光・物質変換」第一回若手交流オンラインセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 海老名彩乃 堀畑洸 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 LC/MSによる新規合金ナノクラスター生成メカニズムの解明
3. 学会等名 日本分析化学第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堀畑洸 海老名彩乃 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 合金クラスターの配位子交換反応のメカニズム解明： 高速液体クロマトグラフィーを用いた反応中間体の追跡
3. 学会等名 日本分析化学第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 根岸雄一
2. 発表標題 Ptナノクラスター助触媒担持による可視光応答水分解光触媒の高活性化
3. 学会等名 光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光 物質変換系の創製 第3回公開シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀畑洸 海老名彩乃 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 チオラート保護金ナノクラスターの合金化が配位子交換反応に与える影響の解明： 高速液体クロマトグラフィーによる精密分離及び反応追跡
3. 学会等名 第15回 分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀畑 洸 海老名彩乃 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 金ナノクラスターの合金化が配位子交換反応に与える影響の解明：高速液体クロマトグラフィーによる高分解能分離の応用
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀畑 洸 海老名彩乃 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 金属ドーブが配位子交換反応に与える影響の調査：高速液体クロマトグラフィーによる高分解能分離技術の応用
3. 学会等名 第31回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京理科大学 根岸研究室ホームページ https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/negishi/index.html</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	川脇 徳久 (KAWAWAKI Tokuhisa) (60793792)	東京理科大学・理学部第一部応用化学科・助教 (32660)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ホサイン サキアット (HOSSAIN Sakiat)	東京理科大学・研究推進機構総合研究院・助教 (32660)	
研究協力者	海老名 彩乃 (EBINA Ayano)		
研究協力者	堀畑 洸 (HORIHATA Hikaru)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関