

## 配位子保護金属クラスターの高分解能単離法の確立と反応性及び光機能の解明

(東理大 総研) ○新堀 佳紀

Establishment of Precise Separation Methods and Elucidation of Reactivity and Optical Properties for Ligand-Protected Metal Clusters

(Research Institute for Science & Technology, Tokyo University of Science) ○Yoshiki Niihori

Ligand-protected metal clusters are promising nanomaterials for the next generation because they show various photoluminescence properties, magnetic properties and catalytic activities which are originated from size-depended electronic/geometrical structure of metal clusters. Since the synthesized product contains various chemical species and precise synthesis of metal clusters is limited, a universal precise separation method is required. We focused on high-performance liquid chromatography (HPLC) and achieved precise separation of 1) metal clusters containing two-types of hydrophobic thiolate ligands, 2) hydrophobic alloy clusters, and 3) hydrophilic metal clusters containing various sizes. Our precise separation techniques lead the elucidation of ligand/metal exchanging mechanism, growth mechanism and transition of electronic structure of the clusters. We also demonstrated the photoluminescent properties of the ligand-protected metal clusters by the usage of triplet-triplet annihilation-based photon upconversion (TTA-UC) technique. It was revealed that the metal clusters show triplet-sensitizability for organic fluorophores and photoluminescence from metal clusters can be assigned to phosphorescence.

**Keywords :** *Ligand-Protected Metal Clusters; High-Performance Liquid Chromatography; Triplet-Triplet Annihilation-Based Photon Upconversion*

物質機能の発現領域であるナノメートルオーダーのスケールにて分子を制御することができれば、より高次の物質の特性制御や機能付与が期待できる。多くのナノスケール物質の中でも、有限個の金属原子が集合し配位子に保護された金属クラスターは、構成原子数や化学組成に依存して電子・幾何構造が鋭敏に変化し、様々な発光・磁気・触媒特性を示す次世代ナノ物質として注目されている。本研究では、それら配位子保護金属クラスターを原子・分子精度にて単離する技術を確立するとともに、それにより、生成し得る金属クラスターの化学組成と反応性を解明した。さらに金属クラスターの光機能も明らかにした。

### 1. 高速液体クロマトグラフィーを用いた高分解能分離

チオラート配位子に保護された金クラスターは、サイズや電荷の変化に加え、表面配位子の二成分化、異種金属ドーピングによる合金化といった方法により様々な物性が発現することが知られている。しかし、液相中での化学合成では、多数の化学組成からなる混合物が形成されてしまう。金属クラスターの特異性を理解するためには、それらを原子精度で単離する普遍的技術が必要である。本研究ではチオラート保護金属クラスターの分離手段として高速液体クロマトグラフィー (HPLC) に着目し、カラムや分離メカニズムの工夫、及びクロマトグラフと質量分析装置を直接連結させた LC/MS を導入することで、1) 二種類の疎水性配位子に保護された金属クラスターに対する表面配位子の組合せ(組成)およびその構造

異性体毎、<sup>1,3</sup> 2) 疎水性配位子保護合金クラスターの合金組成毎、<sup>4,5</sup> 3) 親水性配位子保護金あるいは合金クラスターのサイズ毎への分離法<sup>6,7</sup>を確立した。これらの技術により、単離が極めて困難であった様々な配位子保護金属クラスターを原子・分子精度にて単離することが可能となった。

## 2. 反応メカニズムと電子構造の解明

上記 HPLC による高分解能分離を駆使し、金属クラスターにおける反応メカニズムや各分離成分の電子構造を明らかにした。金属クラスター表面の配位子を別の配位子で置き換える配位子交換反応の生成物を異性体レベルで分離することにより、配位子の置換がどのサイトで生じるのかを明らかにするとともに、得られた反応メカニズムを応用することで、特定サイトで配位子置換の生じた異性体を選択的に合成することにも成功した。<sup>2,3</sup> 金-銀合金クラスターに対しては、金クラスターの構成金原子を銀原子に置換していった際の電子構造の変遷を原子精度で明らかにすることに成功した。<sup>4,5</sup> さらに親水性金属クラスターのサイズ毎への分離では、これまで観測が困難であったクラスター成長時の反応中間体などの不安定種も観測することに成功し、これにより金クラスターの成長メカニズムや新規合金クラスターの化学組成を明らかにした。<sup>7</sup>

## 3. 光機能の解明

配位子保護金属クラスターの発光メカニズムは長年議論的となっていた。本研究では、増感剤と発光体の二種類の分子を利用して低エネルギー光子を高エネルギー光子に変換する三重項-三重項消滅光アップコンバージョン (TTA-UC) を利用することで、金属クラスターの発光に関わる励起状態の解明に取り組んだ。その結果、チオラート保護銀クラスターが蛍光色素の励起三重項状態を増感できることを見出した。また、TTA-UC 現象を発生させ、TTA-UC に関わる量子収率から金属クラスターの励起三重項性を定量評価する方法を確立し、実験結果を矛盾なく説明できる励起緩和モデルを構築した。本研究により、チオラート保護銀クラスターの発光は表面の銀-チオラートオリゴマーからのりん光であると結論付けることに成功した。さらに適切な金属クラスターと蛍光色素を組み合わせることで近赤外光から青色発光への 1 eV を超える光アップコンバージョンを溶液および固体系で実現した。<sup>8</sup>

**謝辞:** 本研究は東京理科大学 根岸雄一教授研究室、および立教大学 三井正明教授研究室にて行われたものです。共同研究者の皆さまに深く感謝いたします。

**Reference:** [1] Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep, Y. Negishi *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4946. [2] Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida, Y. Negishi, *Nanoscale* **2014**, *6*, 7889. [3] Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki, Y. Negishi *ACS Nano* **2015**, *9*, 9347. [4] Y. Niihori, Y. Koyama, S. Watanabe, S. Hashimoto, S. Hossain, L. V. Nair, B. Kumar, W. Kurashige, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4930. [5] Y. Niihori, S. Hashimoto, Y. Koyama, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 13324. [6] Y. Niihori, Y. Kikuchi, D. Shima, C. Uchida, S. Sharma, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 1029. [7] Y. Niihori, D. Shima, K. Yoshida, K. Hamada, L. V. Nair, S. Hossain, W. Kurashige, Y. Negishi *Nanoscale* **2018**, *10*, 1641. [8] Y. Niihori, Y. Wada, M. Mitsui *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2822.