3P034

高速液体クロマトグラフィーによる二種類のチオラートにより保護された金属クラスターの高分解能分離

（東理大院総合化学） ○内田千紘・新堀佳紀・松崎未来・根岸雄一

Precise Separation of Metal Clusters Protected by Two-Kinds of Thiolate Ligands

(Tokyo Univ. of Science) ○Chihiro Uchida, Yoshiki Niihori, Miku Matsuzaki, Yuichi Negishi

【序】 粒径が 2nm 程度のチオラート保護金属クラスター$M_x(SR)_y$は、バルクでは見られない発光特性や触媒能などといった特異的な性質を発現し、さらに他のクラスターに比べてとりわけ高い安定性を示すことから、次世代の機能性ナノ材料としての応用が期待されている。これまでの研究により、クラスターの物理的・化学的性質は配位子 SR の種類に依存して変化することが明らかにされている。そのため、クラスターを高機能化する手段として、機能性配位子によりクラスター表面を二成分化する方法が挙げられる。しかしながら、複数種類の配位子を用いた合成法では、殆どの場合、クラスター表面の組成に分布が生じ、混合物が得られてしまう。クラスターの機能の厳密制御には、組成が均一なクラスターを精密合成する必要がある。そのためには、得られた混合物からクラスターを表面組成毎に精密分離する技術を確立することが必要不可欠である。当研究室では、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を駆使することにより、クラスターを配位子の化学組成毎に精密分離することに成功している。[1]本研究では、こうした分離法において、高分解能分離に必要なキーファクターの解明と汎用性の検討を行った。また、HPLC を用いたクラスターの評価法への応用についても取り組んだ。[2]

【方法】 二成分チオラート保護金 24 パラジウムクラスター$Au_{24}Pd(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$ は、$Au_{24}Pd(SR^1)_{18}$ にR^2SH を加え、配位子交換法により調製した。調製された混合物は逆相カラムを用いた HPLC により表面組成毎に分離した。移動相置換プログラムには次の 2 つを使用した。(1)クラスターが溶解しないメタノール 100%からクラスターが溶解する THF100%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。(2)メタノール 100%からある一定の THF 濃度へと一気に変化させるステップグラディエントプログラム。

【結果と考察】 まず、直線グラディエントプログラムを用いた分離において、配位子の組み合わせの最適化を行った。図 1 に様々な置換基の組み合わせからなる $Au_{24}Pd(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$ のクロマトグラムを示す。全ての配位子の組み合わせにおいて、クロマトグラム中に 19 本の明瞭なピークがそれぞれ観測された。このことは、様々な置換基の組み合わせからなる $Au_{24}Pd$ クラスターが高分解能で分離されたことを意味している。また、得られたクロマトグラムからクラスターの分離分解能について、次のことが明らかとなった。(i)分離分解能は置換基の組み合わせに依存し、置換基同士の極性差が大きいほど高分解能で分離される。(ii)分離分解能は一種類の置換基からなる $Au_{24}Pd(SR^1)_{18}$ と $Au_{24}Pd(SR^2)_{18}$ のピークの保持時間から予測することが可能である。なお、こうした高分解能分離は、$Au_{24}Pd$ クラスターのみならず、$Au_{25}(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$ や

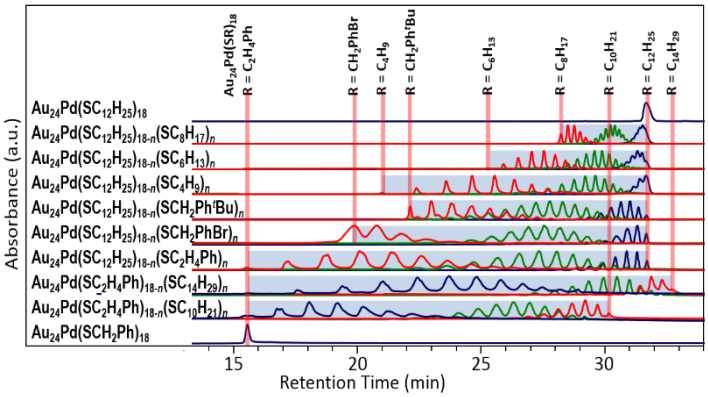

図 1. 様々な配位子の組み合わせをもつ $Au_{24}Pd(SR^1)_{18-n}(SR^2)_n$ の直線グラディエントクロマトグラム.

$Au_{38}(SR^1)_{24-n}(SR^2)_n$などといった様々な金属コアやサイズからなるクラスターや、配位子にセレノラートを含む $Au_{24}Pd(SR^1)_{18-n}(SeR^2)_n$ においても適応可能であることがわかり、本手法は非常に汎用性の高い方法であることも明らかとなった。

次に、更なる高分解能分離の実現のため、グラディエントプログラムの検討を行った。その結果、移動相置換にステップグラディエントを用いることで、さらに高分解能でクラスターを分離できることが明らかとなった。図 2(a)に調製した $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SC_{10}H_{21})_n$ の質量スペクトルを示す。二つの置換基の極性差は僅かであるため、直線グラディエントを用いても高分解能分離は困難である(図 2(b))。一方、ステップグラディエントを用いると、クロマトグラム中に複数の明瞭なピークが観測された(図 2(c))。それぞれのフラクションを分取し、MALDI-質量スペクトルによりその化学組成を帰属したところ、各フラクションには固有の表面組成をもつクラスターのみが含まれていることが分かった。このことから、ステップグラディエントの導入により、極性差の僅かな二種類の配位子からなるクラスターにおいても高分解能分離が達成されたことが明らかとなった。こうした分離分解能は THF 濃度に依存することも明らかになった。図 3 に $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SC_2H_4Ph)_n$ のクロマトグラムの THF 濃度依存性を示す。THF 濃度を低くするにつれ、ピーク間隔が広くなり、高分解能で分離されていく様子が見て取れる(図 3(a))。さらに THF 濃度が 20%の時では各ピークの中に複数のサブピークが観測された(図 3(b))。これらのサブピークは、表面組成は同じだが、配位子の配位サイトが異なる位置異性体によるものと予想される。このように、ステップグラディエントを用いることで、こうした位置異性体さえも比較的高分解能で分離が可能であることが明らとなった。

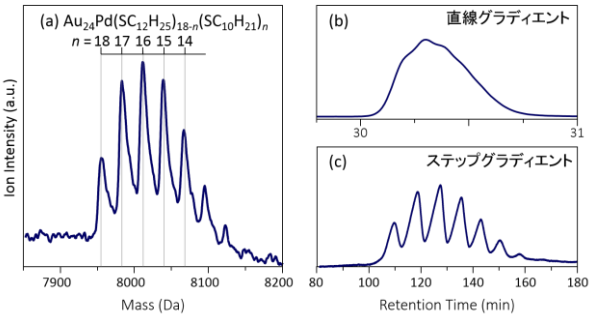

図2. $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SC_{10}H_{21})_n$の(a)MALDI-質量スペクトルと(b)直線グラディエントクロマトグラム、(c)ステップグラディエントクロマトグラム.

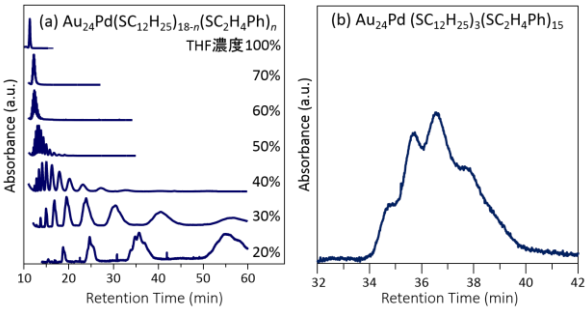

図 3. $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SC_2H_4Ph)_n$ のステップグラディエントクロマトグラム. (a)クロマトグラムの THF 濃度依存性、(b)THF 濃度 20%におけるクロマトグラムの一部拡大.

最後に、こうした分離法の組成評価法としての応用例を紹介する。ここでは一例として同一質量数をもつ二つの配位子に保護された $_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SCH_2PhBr)_n$ について得られた結果を示す。このようなクラスターの表面の組成分布の評価において、二種類の配位子が同一質量であるため、MALDI-質量分析では困難である(図 4(a))。しかし、HPLC を用いる本手法では、配位子の質量数ではなく極性毎に分離しているため、得られたクロマトグラムから組成分布を正確に評価することが可能である(図 4(b))。このように、HPLC を駆使した分離法により、これまで困難であった評価が可能となった。

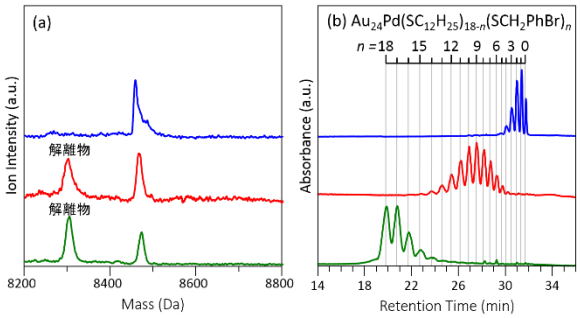

図4. $Au_{24}Pd(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SCH_2PhBr)_n$の(a)MALDI-質量スペクトルと(b)対応するクロマトグラム.

[1] Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep and Y. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, **2013**, 4946.

[2] Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida and Y. Negishi, *Nanoscale*, 6, **2014**, 7889. (Selected as Back Cover)