

逆相高速液体クロマトグラフィーを用いた

チオラート保護合金クラスターの原子制御技術の開発

(東理大院総合化学¹⁾, 東理大理²⁾) ○小山祐樹¹⁾, 新堀佳紀¹⁾, 根岸雄一^{1,2)}

The development of technique for atomic control of thiolate-protected alloy clusters by using high-performance liquid chromatography

(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.¹⁾,Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.²⁾)○Yuki Koyama¹⁾, Yoshiki Niihori¹⁾, Yuichi Negishi^{1,2)}

【序】 チオラート保護金クラスター $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ はバルクの金では見られないサイズ特異的な物理的、化学的性質を示す。これらの性質は、クラスターのサイズと共に変化することが明らかになっている。また、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ に様々な機能を付与する手法として、Ag や Cu などの異原子をドーピングする方法があげられる^[1]。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に Ag をドーピングすると発光波長が変化し、Cu をドーピングすると HOMO-LUMO ギャップが減少することが明らかになっている。同様に、他のサイズのクラスターに Ag などをドーピングしても、電子構造が変化する。しかし、一般的にこの様な合金クラスターを調製する際、ドーピング数に分布を持った混合物が調製されてしまう。そのため、ドーピング数を原子レベルで制御して精密合成することは困難である。ドーピング数に応じた各クラスターの性質を明らかにするには、調製した合金クラスター混合物を高分解能で分離する必要がある。これまで、金属クラスターを分離する手法として逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) が高い威力を発揮することが明らかになっている^{[2],[3]}。そこで本研究では、RP-HPLC における最適な分離条件を検討することで、合金クラスターの組成毎への精密分離を試みた。

【実験方法】 試料は $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に $[\text{Ag}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})]$ 錯体を加えることで、一部の Au 原子を Ag 原子に交換する反応により調製した。得られた合金クラスター $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に対し、これまで用いてきた多孔質粒子充填型のカラムではなく、Core-Shell 型カラムを用いた RP-HPLC により分離した。移動相には、クラスターが可溶性な溶媒と不溶性の溶媒を用いて分析を行った。可溶性溶媒にはジエチルエーテルを、不溶性溶媒にはアセトニトリルを用いた。移動相の組成を制御するグラディエントプログラムについては、アセトニトリル 80% から 700 分かけてジエチルエーテル 100% に置換するプログラムを用いた。この分析条件により得られたクロマトグラムのピークをそれぞれ分取し、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。

【結果と考察】 図 1 に調製した試料の ESI-質量スペクトルを示す。 $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 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 により分離を試みた。本実験では、カラム内での試料の拡散による分離能の低下を防ぐために、粘性の低いアセトニトリルとジ

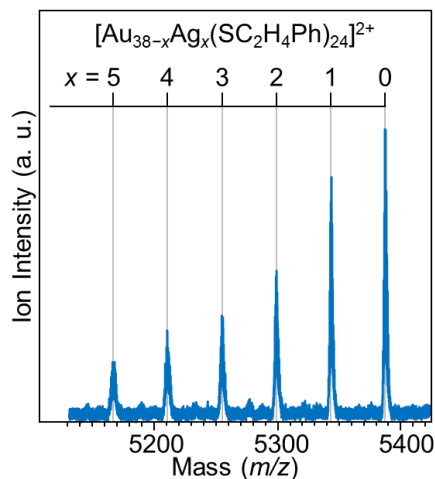


図 1. 試料の質量スペクトル

エチルエーテルを移動相として使用した。また、カラムについても、従来までの多孔質粒子充填型カラムではなく、より拡散を抑えるために Core-Shell 型カラムを用いた。グラディエントプログラムについても溶媒の初期濃度や置換時間などのパラメーターを変化させ、最適な分離条件を導いた。図 2 に最適分離条件で得られた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。各保持時間のピーク I-III を分取し、ESI-質量分析により評価した。図 3 に分取成分 I-III の ESI-質量スペクトルを示す。各フラクションには、ほぼ単一のピークが観測され、I-III はそれぞれ、 $\text{Au}_{36}\text{Ag}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{37}\text{Ag}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に帰属できた。この結果は、合金クラスター混合物を高分解能でドーブ数毎に分離することに成功したことを示している。各ピークの帰属から、Ag 原子がドーブされるほどカラムへの保持時間が短くなることが確認できた。本分析条件を用いると、一般的に、極性が高くなるほど保持時間が短くなる傾向がある。このことから、Ag 原子がドーブされるほど、クラスターの極性が高くなることが明らかになった。次いで、各組成の合金クラスターの電子構造を評価するため、各成分の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを測定した (図 4)。Ag 原子がより多くドーブされるほど、各ピーク位置がわずかに高エネルギー側にシフトしていることが確認できた。この結果から、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。また、HOMO-LUMO ギャップについては、 $\text{Au}_{36}\text{Ag}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{37}\text{Ag}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ それぞれ、1.18 eV, 1.20 eV, 1.24 eV と見積もることができた。

また、このような高分解能分離は、 Au_{38} クラスターよりも一回り小さな Au_{25} クラスターが合金化された $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ についても成功した。このことから、本手法は他のサイズの合金クラスターも分離することができ、汎用性が高い手法であるといえる。

以上の様に、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。本手法はいくつかの合金クラスターを高分解能分離することができ、高い汎用性を有している。本手法を用いることで、所望の機能を持った合金クラスター創成への設計指針に繋がると期待される。

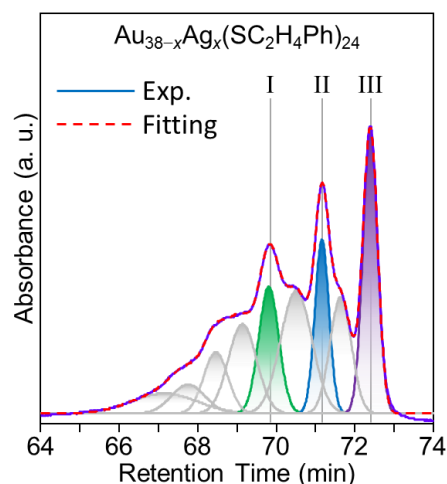


図 2. 試料のクロマトグラム

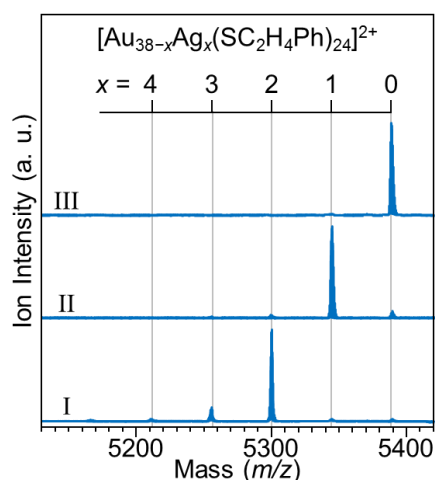


図 3. 各フラクションの質量スペクトル

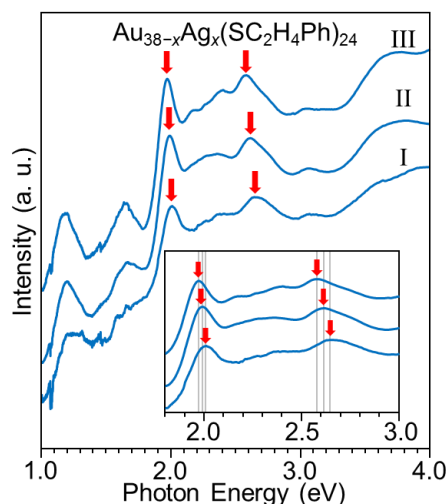


図 4. 各フラクションの吸収スペクトル

[1] Y. Negishi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett. (Perspective)*, **2014**, 5, 4134-4142

[2] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4946-4949

[3] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *ACS Nano*, **2015**, 9, 9347-9356