

高分解能分離技術に基づいたチオラート保護金属クラスターの超精密合成

(東理大院総合化学) ○新堀佳紀, 根岸雄一

Ultra-Precise Synthesis of Thiolate-Protected Metal Clusters Based on High Resolution Separation Technique

(Grad. School of Chem. Sci. and Technol., Tokyo University of Science)

○Yoshiki Niihori, and Yuichi Negishi

【背景】 粒径が 2nm 以下のクラスターは、組成を変化させるだけで様々な物性を示すことから、機能性ナノ材料の構成単位として注目されている。チオラート保護金属クラスターについての種々の物性を評価するためには、単一の組成を有するクラスターを対象にする必要がある。しかし、一般的に化学的手法によって調製された生成物中には、様々な組成を有するクラスターが混在しているため、目的物質の真の物性を評価することはできない。したがって、調製された混合物を原子 1 つレベルの分解能で高分解能分離する必要がある。私たちはこのような課題に対し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を駆使した高分解能分離技術の開発に着手している。これまで、疎水性配位子で保護された金属クラスターに対し、クラスターのサイズ毎^[1]、電荷状態毎^[2]、二種類の配位子の組合せ毎^[3]、二種類の配位子の位置関係による位置異性体毎^[4]への高分解能分離技術を確立してきた。^[5]

一方、金クラスターの一部を銀などの他のヘテロ金属原子で合金化した合金クラスターをその組成毎に分離することは長年困難であった。また、これまで用いてきた単純な逆相クロマトグラフィー (RPC) では、極性が高すぎる親水性配位子で保護されたクラスターをサイズ毎に分離することはできない。そのため、HPLC を用いた親水性配位子保護の金クラスターの高分解能分離に関する研究は、疎水性クラスターに比べて研究例が非常に少ない。

【本研究】 本研究では、最近私たちが取り組んでいる、1) 逆相クロマトグラフィー (RPC) による疎水性配位子に保護された合金クラスターの組成毎への分離、2) 逆相イオンペアクロマトグラフィー (RP-IPC) および親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) による親水性配位子であるグルタチオン (SG) に保護された金クラスターのサイズ毎への分離について最近得られた成果を紹介する。

1) RPC による合金クラスターの組成毎への分離

まずは、合金クラスターの高分解能分離について得られた結果を示す。分離の高分解能化を実現するため、移動相には粘性が低いアセトニトリルとジエチルエーテル混合溶媒を用いた。カラムはこれまでの多孔質粒子充填型カラムではなく、試料の拡散を防ぐためコアシェル型カラムと呼ばれるカラムを用いた。図 1(a) は、調製した合金クラスター $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{18}$ 混合物の RPC で得られたクロマトグラムである。複数の明瞭なピークが観測されており、各ピークの質量スペクト

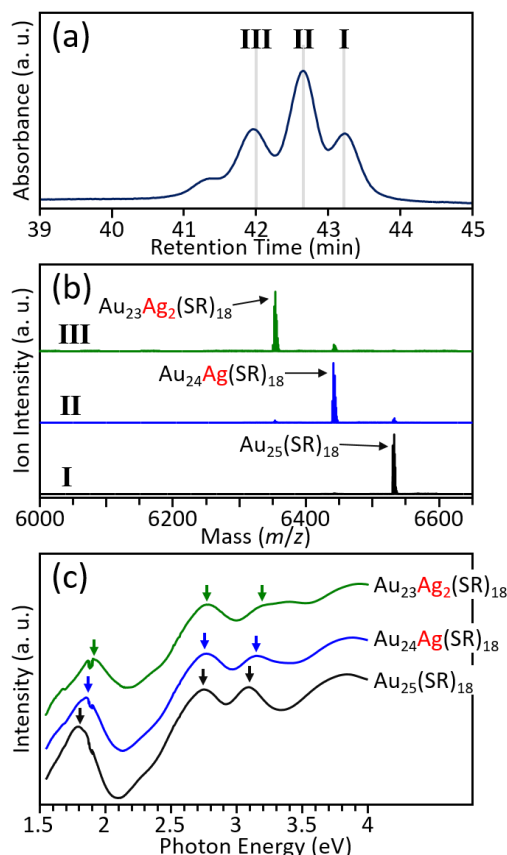


図 1. (a) 合金クラスター $\text{Au}_{25-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{18}$ 混合物のクロマトグラム. (b) 分取成分の質量スペクトル, (c) 各合金クラスターの UV-Vis 吸収スペクトル.

ル中には、 $\text{Au}_{23}\text{Ag}_2(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{24}\text{Ag}(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に帰属される単一な化学組成のクラスターの存在が確認できた (図 1(b)). また、このように精密分離されたクラスターについて評価することにより、各合金クラスターの電子構造を評価することにも初めて成功した。図 1(c) は各合金クラスターの紫外可視 (UV-Vis) 吸収スペクトルである。Ag 一原子当たりがクラスターの電子構造にどの程度影響を与えるのかが明らかとなった。

2) 親水性金クラスターのサイズ毎への分離

次に、逆相イオンペアクロマトグラフィーにより得られた結果について記述する。カラムは通常の逆相カラムを用いた。移動相には $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ のメタノール溶液とリン酸緩衝液の混合溶液を用いた。この分離モードでは、クラスターのグルタチオン配位子 (SG) 中に含まれる COO^- と移動相に添加した $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ をイオンペア形成させることにより、各試料の疎水性を上げ、逆相カラムとの相互作用の増大を目指した。図 2(a) は RP-IPC で得られた $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ 混合物のクロマトグラムである。明瞭なピークが得られ、各ピークの UV-Vis 吸収スペクトルから、各サイズの金クラスターが高分解能で分離されていることが明らかとなった。

最後に、親水性相互作用クロマトグラフィーにより得られた結果を示す。カラムには親水性相互作用カラムの一つである Amide カラムを用いた。移動相には酢酸アンモニウム緩衝液とアセトニトリルの混合溶液を用いた。この分離モードでは、極性の高い試料と同じく極性が高い固定相間での分配平衡を利用して分離を行う。図 3(a) は HILIC で得られた $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ 混合物のクロマトグラムである。RP-IPC と同様複数のピークが観測された。本手法では揮発性緩衝液を使用しているため、クロマトグラフと質量分析装置を直接つなげた LC/MS によるクラスターのオンライン評価が可能であると期待できる。図 3(b) に LC/MS により得られた全質量数におけるマスクロマトグラムを示す。各保持時間のピークにどのような化学組成のクラスターが存在するかを評価することが可能になった。また、本手法により、これまで観測されなかった新たな化学種を発見することにも成功した。

このように、親水性のクラスターであっても、適切な分離モードを選択することにより、HPLC での高分解能分離が可能であることが明らかとなった。

以上のように、クラスターの高分解能分離の実現により、様々な金属クラスターを精密に取り扱い、評価することが可能となった。今後は本手法を用いることにより多種多様な金属クラスターを創生されることが期待できる。

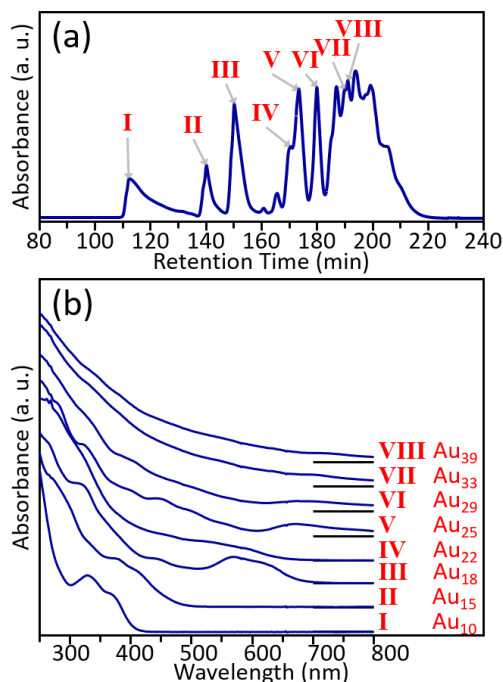


図 2. 逆相イオンペアクロマトグラフィーによる $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ の (a) クロマトグラム. (b) 各ピークの UV-Vis 吸収スペクトル.

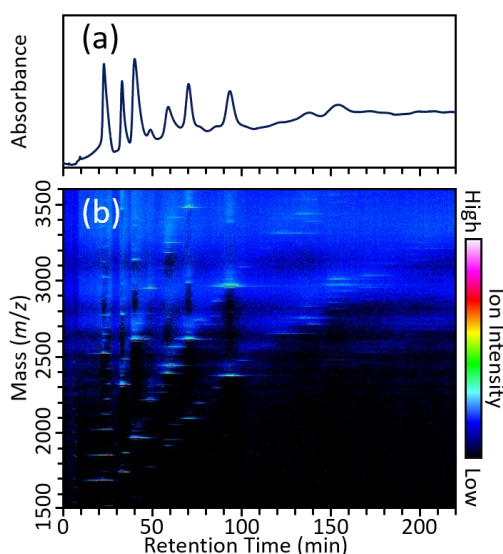


図 3. 親水性相互作用クロマトグラフィーによる $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ の (a) UV-クロマトグラム, (b) マスクロマトグラム.

- [1] Y. Negishi, T. Tsukuda, H. Häkkinen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1206-1212, (2015).
- [2] Y. Negishi, K. Nobusada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6219-6225, (2011).
- [3] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc. (communication)*, 135, 4946-4949, (2013).
- [4] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *ACS Nano*, 9, 9347-9356, (2015).
- [5] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective)*, 18, 4251-4265, (2016).