

LC/MSを用いた親水性金および合金クラスターの 高分解能分離と評価

¹東理大院総合化学, ²東理大院理
○島大佑¹, 吉田佳奈², 新堀佳紀¹, 根岸雄一^{1,2}

High Resolution Separation and Evaluation of Gold and Alloy Clusters Protected by Hydrophilic Ligands Using LC/MS

○Daisuke Shima¹, Kana Yoshida², Yoshiki Niihori¹, Yuichi Negishi^{1,2}

¹ Graduate School of Chemical sciences and Technology, Tokyo University of Science, Japan

² Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Nowadays, the various thiolate-protected gold clusters ($Au_n(SR)_m$) have been reported. The properties of these clusters change depending on their chemical composition. Isolation of each cluster is quite essential to control their properties and thereby the establishment of precise separation technique of the mixture is important. Regarding $Au_n(SR)_m$ clusters protected by hydrophilic ligands, poly-acrylamide gel electrophoresis (PAGE) is the most used method for the separation. However, PAGE has problems in terms of reproducibility and contamination of residual gel. In this study, we attempted to establish new techniques to separate these clusters precisely by high-performance liquid chromatography using hydrophilic interaction. Furthermore, we also attempted to separate alloy clusters composed of gold and silver using this method, and evaluated the doping effect of silver atom into $Au_n(SR)_m$ clusters.

【序】 チオラート保護金クラスター ($Au_n(SR)_m$) は、配位子の種類や化学組成に依存したサイズ特異的な性質を示す。従って、それぞれのクラスター特有の性質や機能を理解し、それらを適切に利用するためには、これらクラスターを化学組成毎に、精密に分離することが極めて重要である。私たちは、これまでの研究において、疎水性チオラートに保護された金クラスターを高速液体クロマトグラフィー (HPLC) ^[1,2]により、サイズ毎^[3]、配位子の組み合わせ毎^[4]、位置異性体毎^[5]に精密に分離することに成功した。一方、親水性チオラートに保護された金クラスターについては、ポリアクリルアミドゲルを用いた電気泳動 (PAGE) が分離手法として一般的に用いられているが、この方法には、ゲルの混入や準安定種の観測が困難であるなどの課題が残されている。こうした背景のもと、本研究では親水性相互作用を用いた HPLC により、親水性チオラート保護 $Au_n(SR)_m$ クラスターを、構成原子数毎に分離することに取り組んだ。また、HPLC と質量分析装置を直接的に接続し (LC/MS)、PAGE では観測が困難なクラスターの観測と評価にも取り組んだ。さらに、こうした方法を一部の金原子が他の元素により置換された合金クラスターに対しても適用し、異種元素の置換がクラスターの性質に与える影響の解明にも取り組んだ。

【実験および解析方法】 本研究では、グルタチオン保護金および金銀クラスター ($Au_n(SG)_m$ 、 $(Au,Ag)_n(SG)_m$) を対象に研究を行った。これらのクラスター混合物を液相還元法によって合成した後^[6]、親水性相互作用クロマトグラフィー (HPLC) により構成原子数毎に分離した。移動相にはアセトニトリルと 100 mM 酢酸アンモニウム水溶液の混合溶媒を用いた。溶媒の混合比は、アイソクラティック溶出プログラム及びグラジエント溶出プログラムによって制御した。混合物の構成減数毎への分離は、吸光光度検出、紫外可視吸収分光および質量分析により確認した。観測されたクラスターの組成とその保持時間をもとに、金原子数もしくは配位子数とクラスターの保持比 (k) の相関を見積もった。

【結果・考察】 Fig.1 (a) に、最適な条件にて得られたクロマトグラムを示す。クロマトグラム中

には複数の明瞭なピークが現れている。Fig.1 (b)には、横軸に保持時間、縦軸に質量電荷比、さらにイオン強度を色で表したマスクロマトグラムを示す。マスクロマトグラムには、異なる保持時間にて異なる質量数のピークが現れており、各ピークにはそれぞれ、 $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ 、 $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$ 、 $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ 、 $\text{Au}_{23}(\text{SG})_{17}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$ などが含まれていることが確認された。これらの結果は、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ クラスタ混合物が本手法により、構成原子数毎に分離されたことを示している。こうした測定において、本実験では、LC/MS を用いたため、過去に報告のないクラスタを分離・観測することにも成功した (Fig.1 (b))。Fig.1 (c) に、保持比 (k) の自然対数 ($\ln k$) をクラスタの金原子数または配位子数に対してプロットした図を示す。 $\ln k$ は、金原子数および配位子数のどちらに対しても線形である様子が見て取れる。このことは、各クラスタの金原子数および配位子数のいずれが変化した場合でも、クラスタがカラム内の固定相と移動相に分配される際、分配の自由エネルギー差は比例的に増加してゆくことを示している。

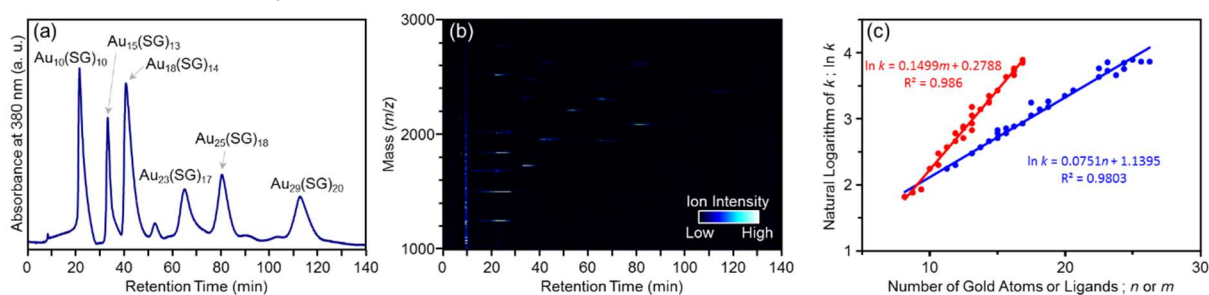


Fig.1. Results of LC/MS. (a) UV chromatogram and (b) MS chromatogram of $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ clusters. (c) Plots of the natural logarithm of capacity factor (k) against the number of gold atoms or ligands.

Fig.2 (a) には、 $(\text{Au,Ag})_n(\text{SG})_m$ 合金クラスタについて得られた結果を示す。クロマトグラムには $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ クラスタの場合と同様に、複数の明瞭なピークが現れている。これらピークにはそれぞれ、 $(\text{Au,Ag})_{10}(\text{SG})_{10}$ 、 $(\text{Au,Ag})_{15}(\text{SG})_{13}$ 、 $(\text{Au,Ag})_{18}(\text{SG})_{14}$ 、 $(\text{Au,Ag})_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $(\text{Au,Ag})_{29}(\text{SG})_{20}$ が含まれていることが質量スペクトルより確認された。このことは、本手法により、 $(\text{Au,Ag})_n(\text{SG})_m$ クラスタ混合物の分離も行えたことを示している。LC/MS にて観測された $(\text{Au,Ag})_{18}(\text{SG})_{14}$ および $(\text{Au,Ag})_{25}(\text{SG})_{18}$ のイオン量を銀置換数毎のそれらに分割し、銀原子の置換がクラスタの保持時間に与える影響を見積もった (Fig.2 (b), (c))。その結果、 $(\text{Au,Ag})_{18}(\text{SG})_{14}$ においては、銀原子の置換はクラスタの保持時間を増加させるのに対し、 $(\text{Au,Ag})_{25}(\text{SG})_{18}$ においては逆に、銀原子の置換は保持時間を減少させることが明らかになった。このことは、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ クラスタにおける銀原子置換は、クラスタの構成原子数に依存して異なる影響を与えることを示している。

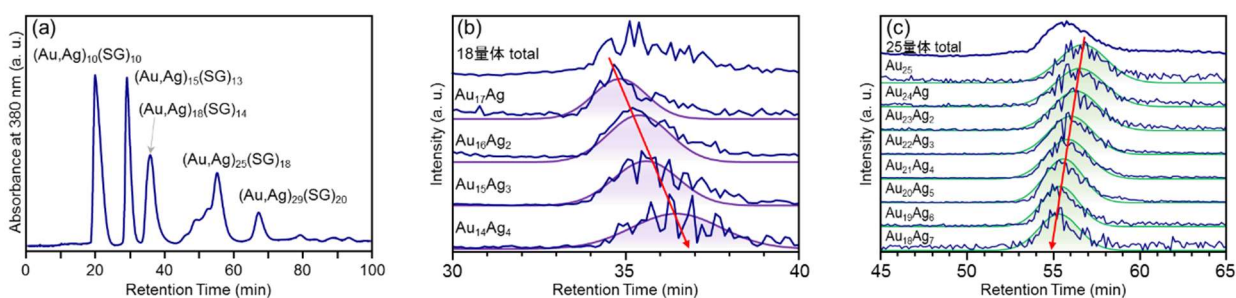


Fig.2. Results of LC/MS. (a) UV chromatogram of $(\text{Au,Ag})_n(\text{SG})_m$ clusters. MS chromatograms of (b) $(\text{Au,Ag})_{18}(\text{SG})_{14}$, (c) $(\text{Au,Ag})_{25}(\text{SG})_{18}$.

【参考文献】

- [1] Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige, Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 2016, 4251-4265.
- [2] Y. Niihori, **D. Shima**, Y. Negishi, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 2017, 1029-1035.
- [3] Y. Negishi, T. Tsukuda, H. Häkkinen, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 2015, 1206-1212.
- [4] Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep, Y. Negishi *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2013, 4946-4949.
- [5] Y. Niihori, Y. Kikuchi, A. Kato, M. Matsuzaki, Y. Negishi, *ACS Nano*, 9, 2015, 9347-9356.
- [6] Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 5261-5270.