

博士論文

金属クラスターに対する
高次の精密合成技術の確立

平成 25 年度

東京理科大学大学院 総合化学研究科 総合化学専攻

新堀 佳紀

目次

第 1 章 序章	1
1.1 研究背景	2
1.1.1 はじめに	2
1.1.2 金属クラスター	2
1.1.3 液相中の金属クラスター	3
1.1.4 チオラート保護金クラスターの精密合成	5
1.2 課題	8
1.3 目的	9
1.4 論文構成	9
参考文献	11
第 2 章 二成分チオラート保護金属クラスターの精密かつ系統的合成法の確立	13
2.1 背景	14
2.1.1 配位子の二成分化	14
2.1.2 クラスターの精密分離	16
2.2 目的	18
2.3 実験	18
2.3.1 試薬および実験装置	18
2.3.2 チオラート保護金属クラスターの合成	20
2.3.3 二成分チオラート保護金属クラスターの調製	24
2.3.4 二成分チオラート保護金属クラスターの精密分離	24
2.4 結果と考察	25
2.4.1 チオラート保護金属クラスターの合成	25
2.4.2 アイソクラティックモードによる分離の検討	27
2.4.3 直線グラディエントモードによる精密分離の確立	29
2.4.4 汎用性の検討	36
2.4.5 チオラート/セレノラートの分離	39
2.4.6 様々な金属コアにおけるクラスターの精密分離	42
2.4.7 グラディエントプログラムの検討	45
2.4.8 クロマトグラフィーを用いた化学組成評価法への応用	52
2.4.9 電子構造変遷の追跡	54
2.4.10 カラム・溶媒・温度の選択	56
2.4.11 分取成分の安定性	61

2.5	まとめ	63
	参考文献	64
第 3 章	配位子交換反応におけるパラジウムドーブの効果	65
3.1	背景	66
3.1.1	異原子ドーピング	66
3.1.2	配位子交換反応の反応速度	67
3.2	目的	69
3.3	実験	69
3.3.1	試薬および分析装置	69
3.3.2	チオラート保護金属クラスターの合成	70
3.3.3	配位子交換反応の追跡	71
3.3.4	平均交換配位子数の算出	71
3.4	結果と考察	73
3.4.1	クラスターの精密合成と電荷状態の決定	73
3.4.2	配位子交換反応の反応速度の比較	75
3.4.3	反応速度向上の原因の考察	86
3.4.4	二体間の配位子交換反応の比較	88
3.5	まとめ	90
	参考文献	91
第 4 章	チオラート保護魔法数銀クラスターの精密合成と構造評価	93
4.1	背景	94
4.1.1	チオラート保護銀クラスター	94
4.2	目的	95
4.3	実験	95
4.3.1	試薬および分析装置	95
4.3.2	銀クラスターの合成	97
4.3.3	銀クラスターの過剰チオールとの反応	97
4.4	結果と考察	99
4.4.1	銀クラスターの過剰チオールとの反応	99
4.4.2	銀クラスターの安定性	105
4.4.3	魔法数銀クラスターの化学組成決定	109
4.4.4	魔法数銀クラスターの光学吸収特性	112

4.4.5 魔法数銀クラスターの幾何構造	112
4.5 まとめ	115
参考文献	116
第5章 総括	117
総括	118
今後の研究	119
謝辞	120
研究業績	121

第 1 章

序章

1.1 研究背景

1.1.1 はじめに

時代の発展とともに、人々の生活に要求される科学技術は、その複雑性を増して行った。今日、我々の身の回りのコンピューター機器などはどんどん小型化され、かつ高性能になってきており、目覚ましい発展を遂げた。その背景には、物質を nm オーダーの領域で自在に制御するナノテクノロジーの発展が大きく貢献している。ナノサイズの物質や材料を作成する際、従来の半導体加工技術などのように、大きなものを削り微細な構造体を作る方式をトップダウン方式といい、現在のエレクトロニクスを支える基盤技術となっている。一方、原子や分子など、小さなものを積み上げて微細構造体を作成する方式はボトムアップ方式と呼ばれており、従来よりもさらに微細な構造体を作成することのできる方法の一つとして注目されている。両者を利用すれば、未来社会が要求する、より複雑かつ精巧な科学技術が実現されると期待できる。そのためにはボトムアップ手法の今後の更なる研究進展が望まれる。

1.1.2 金属クラスター

ボトムアップ手法によって作られた素材の一例として、炭素を主成分とするフラーレンやカーボンナノチューブあるいは金属ナノ粒子などが挙げられる。前者二つは真空中のアーク放電などによって、炭素原子が積み上がっていくことで作られる。金属ナノ粒子は金属原子が集合することで成り立っている。フラーレンや金属ナノ粒子などといった 0 次元の微細構造を持つ物質はクラスターとも呼ばれる。クラスターという総称の定義は研究者によって異なるが、ここでは、構成原子が数個～数百個の原子の集団を「クラスター」として定義する。フラーレンは炭素原子が数十個からなるクラスターであり、金属ナノ粒子も金属原子の集合体としてクラスターと呼ばれる。

クラスターはその構成原子数が数個～数百個の有限の値を取り、対応するバルク物質や原子とは違った性質を発現する。これは対応するバルク物質をナノサイズにまで縮めていくことで発現する量子サイズ効果と呼ばれている。その代表的な性質の変化は、クラスターになることで発現する結晶構造の変化、融点の低下、発光特性の発現、磁気特性の発現、触媒作用の発現などが挙げられる。

例えば金はバルクでは不活性であるが、1nm 程度まで微細化された金クラスターは様々な酸化反応に対して高い触媒活性を示すことが明らかになっている (Figure 1-1) ¹。

さらにクラスターは、その構成原子の少なさ故に、構成原子数一つの違いがクラスターの電子構

造に大きな影響を与え、構成原子数毎に全く異なった物性や構造を発現するといった、サイズ特異的な性質を有する。例えば、金クラスターの溶液は、構成原子数が僅かに変わるだけでも、その溶液の色が劇的に変化する (Figure 1-2) ²。

従ってクラスターの物性等の評価には、サイズ (化学組成) が厳密に制御されたクラスターを研究対象にする必要がある。

1.1.3 液相中の金属クラスター

金属クラスターは気相と液相の両方面から研究がおこなわれている。特に近年では、クラスターを実際に材料として活用していく意識が高まり、クラスターの液相中での合成方法に関する研究が盛んに行われるようになった。液相中で合成される金属クラスターは、チオラート、ホスフィン、ハロゲン、カルボニルといった配位子で保護されたものや、ポリマーやデンドリマーなどのポリマー保護のものがあげられるが、本研究では中でも、チオラートによって保護された金属クラスターに着目し、研究を行った。

チオラート保護金クラスターは強固な Au-S 結合を有し、他の配位子で保護された金クラスターよりも高い安定性を示す。このことも起因して、現在では安定なチオラート保護金クラスターを原子レベルの精度にて精密合成することが可能となっている。

このように、安定に生成できるチオラート保護金属クラスターは材料として高いポテンシャルを持っている。

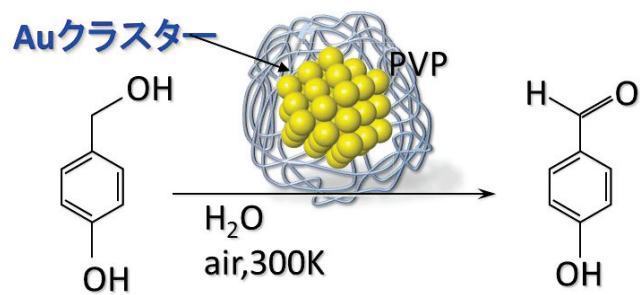


Figure 1-1. 金クラスターの触媒活性の発現. (許可を得て Ref. 1 より作成)



Figure 1-2. 精密合成された金クラスター水溶液の写真. (許可を得て Ref. 2 より作成)

1.1.4 チオラート保護金クラスターの精密合成

配位子保護金クラスターは、幅広い分野において大きな注目を集め、盛んに研究が行われている。中でも 1994 年の Brust らによるチオラート保護金クラスター $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ (R = 有機配位子部位)の合成法³ (Figure 1-3) が報告された事を期に、チオラート保護金クラスターに関する研究が爆発的に研究されるようになった。彼らの方法は、現在もなお最先端のクラスター化学で用いられている。具体的には相間移動分子で有機層に移動された金イオンにアルカンオールを加え金-チオラート錯体を形成し、ここに還元剤水溶液を加え、金原子を発生・凝集させ、チオラートに保護された金クラスターを形成する方法である。このようにして合成された金クラスターは平均粒径約 1.5nm 程度と小さなクラスターであるが、様々なサイズに分布を持つことが報告されている。クラスターはサイズが異なると物性が異なるため、クラスターのサイズ特異的な性質を理解するためには、サイズが揃ったクラスターについての知見を得る必要がある。

1996 年から Whetten らは粒径に分布を持つアルカンチオラート保護金クラスターを調製し、クラスターのサイズ分離に取り組んだ。具体的にはクラスターの溶解度のサイズ依存性を利用した溶媒抽出法を用いた (Figure 1-3)。彼らは、分離されたクラスターのレーザー脱離イオン化(LDI-)質量スペクトルを測定し、各沈殿成分にそれぞれ 8kDa、14kDa、22kDa、28kDa 付近のクラスターが含まれていることを明らかにした。⁴

2004 年 Negishi、Tsukuda らは親水性のグルタチオン保護の金クラスター $\text{Au}:\text{SG}$ を液相調製し、ポリアクリルアミドゲル電気泳動法 (PAGE)を用いてそれらをいくつかの光学吸収特性が異なるバンドに分離した。彼らは PAGE による各サイズのクラスターへの分離に続き、自作のエレクトロスプレーイオン化質量分析装置 (ESI-質量分析) によって各バンドに含まれる物質の化学組成を決定した。その結果、各バンドの質量スペクトルには $\text{Au}_{10}(\text{SG})_{10}$ 、 $\text{Au}_{15}(\text{SG})_{13}$ 、 $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{14}$ 、 $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{16}$ 、 $\text{Au}_{22}(\text{SG})_{17}$ 、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ 、 $\text{Au}_{29}(\text{SG})_{20}$ 、 $\text{Au}_{33}(\text{SG})_{22}$ 、 $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{24}$ など、一連の各化学組成のクラスター $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ に帰属されるピークが観測され、グルタチオン保護金クラスターに対して、サイズ (化学組成) 毎への精密分離と、化学組成評価に成功した (Figure 1-3)。^{5,6} このように、化学組成が精密に決められたチオラート保護金クラスターについては、その物性評価が可能となる。さらに計算化学による構造予測やスペクトル計算などの量子化学計算の結果との比較により、安定性や物性発現のメカニズムを議論することが可能となった。

さらに、液相中で合成されたチオラート保護金クラスターの中にも、特異的に安定な化学組成を有する魔法数クラスターが見出された。Tsukuda らは PAGE によって精密分離されたクラスター $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ の水溶液にグルタチオンを加えて、過酷条件下で安定種の絞込みを行った (エッチング反応)。その結果、 $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ の化学組成を持つクラスターが特異的に安定な魔法数クラスターであることを見出した。⁷ その後、疎水性チオラート保護金クラスターに対する非破壊質量分析法が発展

した。Murray らは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI-)質量分析法において、DCTB と呼ばれるマトリックスを使用することで、魔法数クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ の非破壊質量スペクトルの観測に成功した (Figure 1-3)。⁸

以上のように、クラスターの調製と各系に応じた精密分離技術の確立、そして非破壊的化学組成評価法が発展したことにより、チオラート保護金クラスターを精密合成する方法が確立された (Figure 1-3)。このように精密合成されたクラスターに関しては、物性・構造評価が可能である。

2008 年、Murray や Jin らのグループはチオラート保護魔法数金クラスターである $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の単結晶 X 線構造解析に成功し、チオラート保護金クラスターの真の姿が明らかとなった (Figure 1-4)。^{9,10} 相次ぐ精密合成技術や構造解析などからチオラート保護魔法数金クラスターは他にも $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$, $\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}$, $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$, $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$, $\text{Au}_{187}(\text{SR})_{68}$ などの化学組成を有していることが複数の研究グループにより明らかとなった (Figure 1-4)。¹¹⁻¹⁶ また、特殊なチオラート配位子を用いれば $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$ や $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ といった安定クラスターも存在することが明らかになった。^{18,19} さらに、Häkkinen や Aikens、Jiang らによるクラスターの量子化学計算により、チオラート保護金クラスターに対する安定化の起源やエネルギー状態、電子状態などが研究され、魔法数金クラスターに関する理解が深まっていった。²⁰⁻²³ 実験および計算化学の両面からチオラート保護魔法数金クラスターは、対称性の高い金コアの周囲を $\text{Au}_2(\text{SR})_3$ または $\text{Au}(\text{SR})_2$ といった金-チオラートオリゴマーが保護した構造をとっているために安定化していることが明らかにされている (Figure 1-5)。これらの魔法数金クラスターは発光特性^{11,6} や酸化還元挙動¹¹、光学活性¹⁷、触媒活性²⁴ といったバルク金では観測できないサイズ特異的な物性を示すことが明らかにされている。このような安定かつ様々な物性を示すチオラート保護魔法数金クラスターはサイズ (化学組成) を厳密に制御して合成することが可能である。このため、チオラート保護金クラスターは次世代のナノ材料として大きなポテンシャルを有している。

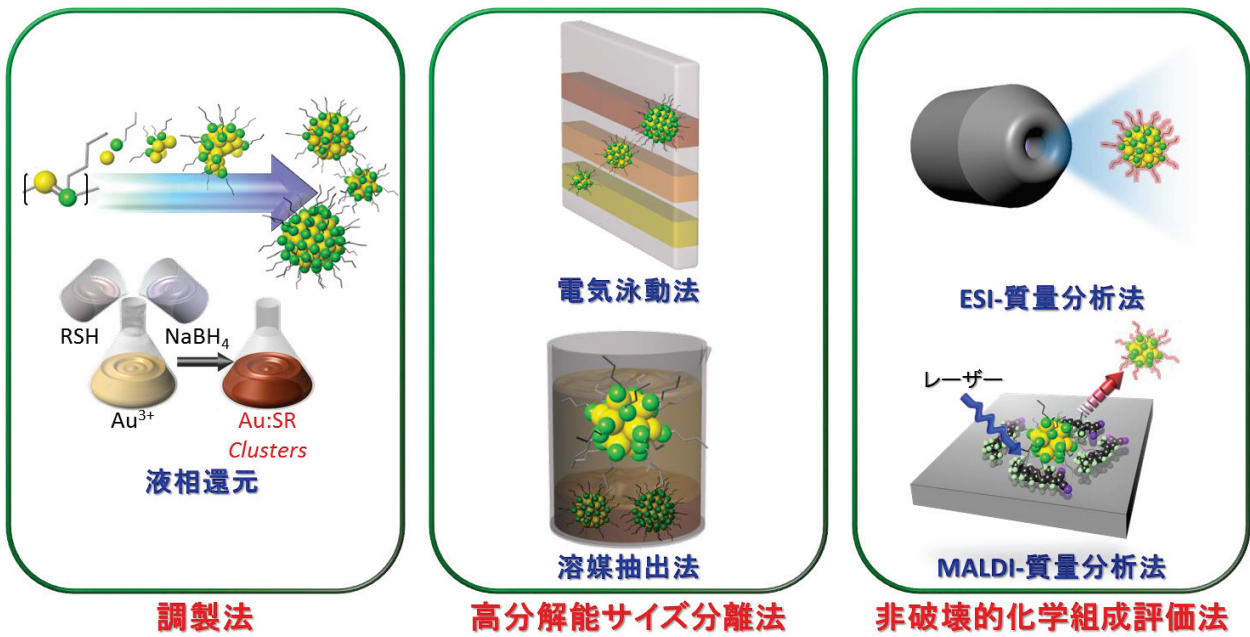


Figure 1-3. チオラート保護クラスターの精密合成法.

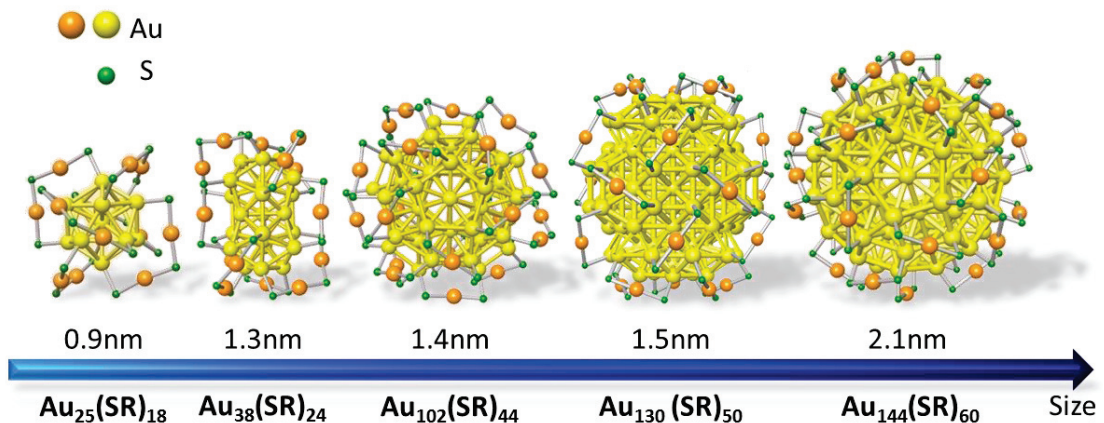


Figure 1-4. チオラート保護魔法数金クラスターの構造. (有機配位子部位 R は図から除外)

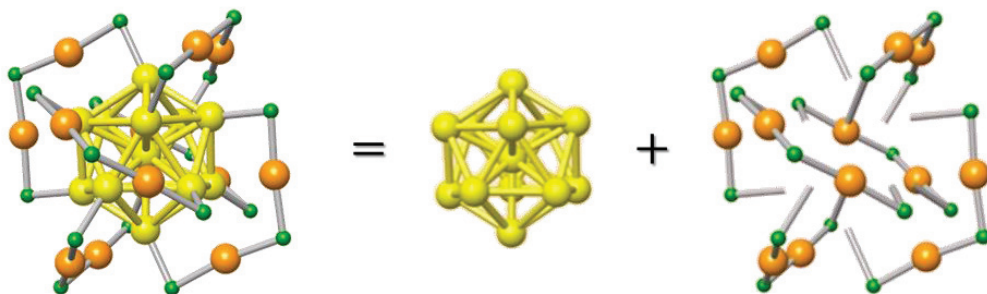


Figure 1-5. チオラート保護魔法数金クラスターの精密合成法.

1.2 課題

チオラート保護金属クラスターの性質はそのサイズによって大きく異なり、近年その精密合成技術は飛躍的に向上したため、ある程度クラスターの性質を制御することが可能となった。一方で、チオラート保護金属クラスターは、周りを覆うチオラートの種類によっても性質が変化する。クラスターの発光量子収率や、溶媒への溶解度は周りを覆うチオラートの種類に依存して変化する。また、配位子に特定の機能を持つチオラートを用いると、クラスターに触媒能や分子認識能などの性質を付与することができる。さらに、一部のチオラート配位子を別のチオラート配位子で置き換えることができれば、機能を細かく制御したり、クラスターを基板上へ規則的に配列させることも可能であると期待されている。すなわち、クラスターの更なる機能制御には、表面配位子の化学組成が厳密に規定されたクラスターを作成する必要がある。しかし、このような複数種類のチオラートによって保護された金属クラスターを合成すると、配位子の組み合わせが発生し、表面の化学組成に分布が生じてしまう。そのため、得られるクラスターは様々な化学組成を含む混合物である場合がほとんどである。従って、このような混合物から目的の化学組成を持つクラスターを精密に分離する技術が新たに必要である。

一方、クラスターの構成金属元素に着目してみると、クラスターの液相合成に関してはチオラート保護金クラスターが最も多く研究されているが、これは金が特異的に優れた元素であるためではない。銀クラスターは導電ペーストや触媒、表面増強 Raman 散乱を利用した好感度センサー等への応用が期待されている。また、白金クラスターは燃料電池の電極材料に、パラジウムクラスターは C-C クロスカップリング反応の触媒としての利用の期待が高まっている。これら金以外の他元素金属クラスターに関しても、その物性を正確に評価するためには、それらのクラスターを原子レベルにて精密に合成する必要がある。しかし、チオラート保護他元素金属クラスターの精密合成に関する研究例はそれほど多くないのが現状となっている。この最大の要因の一つとして、これまでチオラート保護金クラスターの研究で得られた精密合成技術を、そのまま他元素金属に転用するだけでは、チオラート保護他元素金属クラスターの精密合成が困難であることが挙げられる。従って、目的の系（金属元素）に応じた、新たな精密合成技術の確立が必要となる。

1.3 目的

本研究では、チオラート保護金属クラスターに対して、新たな精密合成技術の確率に取り組んだ。具体的には、二種類のチオラートで保護された金属クラスターの精密合成技術と、チオラート保護銀クラスターの精密合成技術の確立を目指した (Figure 1-4)。これらを実現することにより、クラスター化学において、従来技術では実現し得なかった一段高いレベルでの精密合成技術を確立し、高次に機能制御された性金属クラスター創生に対して、多くの手段をもたらす事を目的としている。(Figure 1-4)

1.4 論文構成

本論文は、第1章の序章、第2章から第4章までの本章、第5章の総括で構成されている。

第2章では、二種類のチオラートで保護された金属クラスター混合物に対し、高速液体クロマトグラフィーを駆使することにより、それらを化学組成ごとに精密かつ系統的に分離する方法を確立したので、その研究成果を述べた。

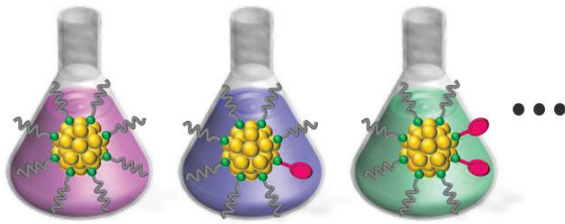
第3章では、チオラート保護金クラスターの配位子交換反応において、クラスターへの Pd ドープが配位子交換反応の反応速度に与える影響について研究を行ったのでその成果を述べた。

第4章では、熱力学的/化学的に安定な新規チオラート保護魔法数銀クラスターの精密合成とその構造評価についての研究成果を述べた。

第5章では、これまでの研究成果の総括と今後の研究について述べた。

精密合成法の確立

二成分チオラート保護金属クラスター



チオラート保護銀クラスター

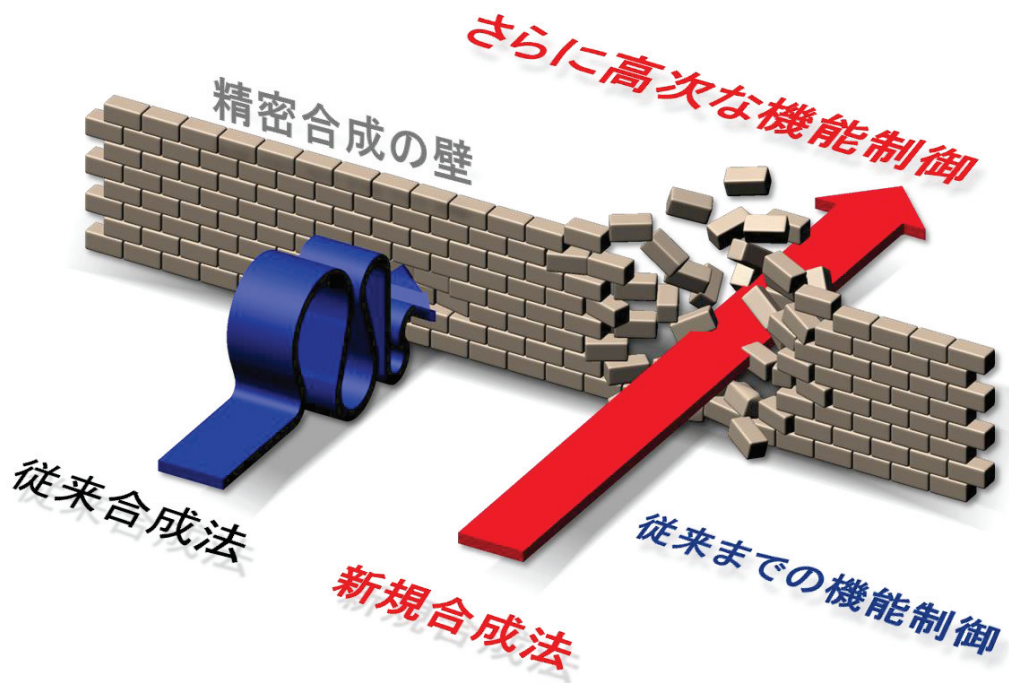
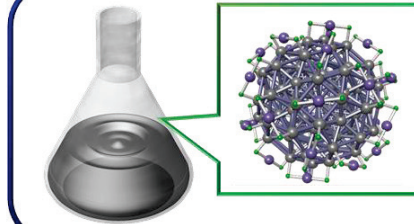


Figure 1-4. 本博士論文の研究目的とコンセプト.

参考文献

- (1) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9374.
- (2) Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 5261.
- (3) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Shaffrin, R. J. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- (4) T. G. Shaaff, M. N. Shafiqullin, J. T. Khoury, I. Vezmer, R. L. Whetten, W. G. Cullen, P. N. First, C. Gutiérrez-Wing, M. J. Jose-Yacamán, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7885.
- (5) Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6518.
- (6) Y. Negishi, K. Nobusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5261.
- (7) Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, T. Tsukuda, *Small*, **2007**, 3, 835.
- (8) A. Dass, A. Stevenson, G. R. Dubay, J. B. Tracy, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5940.
- (9) M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3754.
- (10) M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5883.
- (11) J. F. Parker, C. A. Fields-Zinna, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 1289.
- (12) R. Jin, *Nanoscale*, **2010**, 2, 343.
- (13) C. A. Fields-Zinna, R. Sardar, C. A. Beasley, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16266.
- (14) H. Qian, R. Jin, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 4083.
- (15) P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science*, **2007**, 318, 430.
- (16) Y. Negishi, C. Sakamoto, T. Ohyama, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 1624.
- (17) H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8280.
- (18) C. Zeng, T. Li, A. Das, N. L. Rosi, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 10011.
- (19) C. Zeng, H. Qian, T. Li, G. Li, N. L. Rosi, B. Yoon, R. N. Barnett, R. L. Whetten, U. Landman, R. Jin, *Angew. Chem.*, **2012**, 124, 13291.
- (20) J. Akola, M. Walter, R. L. Whetten, H. Häkkinen, H. Grönbeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3756.
- (21) C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2594.
- (22) O. Lopez-Acevedo, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen, C. M. Aikens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8210.
- (23) D.-e. Jiang, *Nanoscale*, **2013**, 5, 7149.
- (24) Y. Zhu, H. Qian, R. Jin, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 6793.

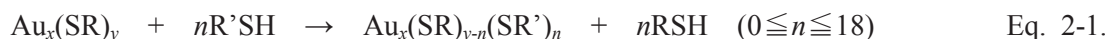
第 2 章

二成分チオラート保護金属クラスターの 精密かつ系統的合成法の確立

2.1 背景

2.1.1 配位子の二成分化

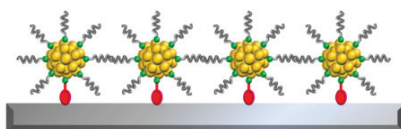
チオラート保護金クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の酸化還元電位や発光量子収率、クラスターの溶媒への溶解度などの性質は、クラスターを覆うチオラート配位子の種類と性質に応じて変化する。従って、チオラート保護金属クラスターの高機能化の手段として、クラスターを覆うチオラート配位子を二成分化する方法が有効的である。配位子の二成分化により、クラスターの物理的/化学的性質を変化させることが可能である。¹⁻⁴ さらに、周りを覆うチオラートの化学組成を厳密に制御することができれば、クラスターの基板上への規則的配列や⁹、クラスターの一次元連結による低次元ナノ構造体の作成が期待できる (Figure 2-1)。チオラート配位子の二成分化の方法としては、クラスター調製時に二種類のチオールを用いる直接合成法と、既にあるチオラート配位子を別の配位子で置き換える配位子交換法が挙げられる (Figure 2-2)。配位子交換反応^{5,6}は次式のように、溶液中で交換チオール($\text{R}'\text{SH}$)を加えることにより進行する。



このような反応の利点は、配位子交換反応を用いることにより直接的にクラスター合成が難しい配位子を後から導入することができる点である。これまでいくつかの研究グループが機能性配位子の導入に成功している。¹⁻⁴

しかし、どのような二種類の配位子および二成分化の手段を用いても、配位子の組み合わせが発生してしまうため、表面の化学組成に分布が生じてしまう^{10,11}。クラスターの機能の厳密制御には、導入配位子の数を厳密に制御する必要がある。そこで、化学組成が厳密に制御されたクラスターを精密合成するためには、一度そのような混合物を調製し、固有の化学組成をもつクラスターに分離することで、目的成分を精密合成するという一連の過程が必要となる。¹²⁻¹⁶

基板上への規則的配列



低次元構造体の構築

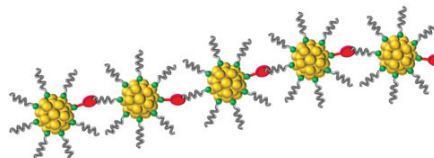


Figure 2-1. 二成分チオラート保護金属クラスターによる新たな機能制御. 新たなチオラート配位子を導入することにより様々な機能が期待できる.

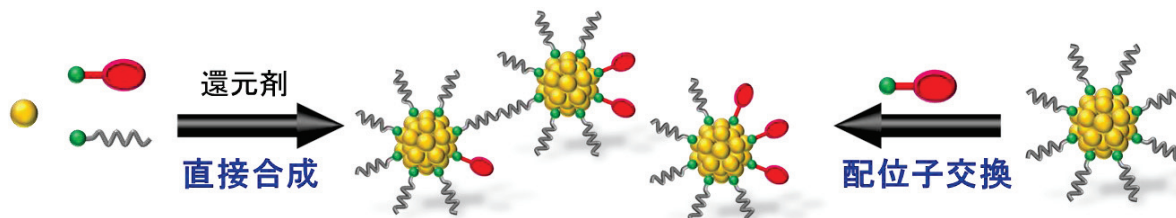


Figure 2-2. 二成分チオラート保護金属クラスターの調製方法. 調製時に二種類のチオールを用いる直接合成法 (左) と既にある配位子を別の配位子で置き換える配位子交換法 (右).

2.1.2 クラスターの精密分離

一種類のチオラート配位子に保護された金クラスター $\text{Au}_x(\text{SR})_y$ に関して、様々なサイズをもつクラスターの化学組成 (サイズ) 毎への系統的な分離には、逆相カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いる方法が有効的であることが、我々や他の研究グループの過去の報告により明らかにされている (Figure 2-3(a))。¹⁷⁻¹⁹ 逆相カラムは Figure 2-3(b)のように、ステンレスカラム内に充填剤 (固定相) と溶媒 (移動相) が満たされている。サンプルの分析時にはカラムをクロマトグラフに接続し、ポンプで送液しつつサンプルを注入する。サンプル中の各成分は、固定相と移動相との相互作用に差が存在するため、各成分に分離される。一般的に逆相カラムの固定相は、低極性な有機分子で化学修飾された球状シリカが充填されており、固定相の極性は低い。一方、移動相には高極性な溶媒 (水やアセトニトリル等) を使用する。サンプル中の低極性成分は、低極性な固定相とよく相互作用するため、溶出時間が遅れる。一方、サンプル中の高極性成分は、高極性な移動相とよく相互作用し、送液によって溶出時間が短くなる。すなわち、一般的に逆相カラムを用いると、極性が高い成分の方が短い保持時間で分離される。チオラート保護金クラスターの一般的な性質として、サイズが大きいクラスターほど表面に存在している原子の割合が低いため、極性が小さいことが言われている。そのため逆相カラムを用いた場合、サイズの異なるクラスターに対して、サイズに依存した極性の違いを利用する逆相カラムを利用することで、各成分に分離できたと解釈されている。

一方で、同じ構成金原子をもつチオラート保護金クラスターでも、クラスターの溶媒への溶解度は周りを覆うチオラートの種類に依存して変化する。例えば、フェニルエタンチオラート保護 Au_{25} クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ はアセトニトリルによく溶解する。しかし、同じ Au_{25} クラスターでもドデカンチオラート保護 Au_{25} クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ はアセトニトリルには溶解せず、より溶媒の極性が低いアセトンによく溶解する。このように、チオラート配位子が異なると溶媒への溶解度が異なるのは、チオラート配位子の極性が異なるためと考えられる。二種類の配位子に保護された金属クラスター $\text{M}_x(\text{SR})_{y-n}(\text{SR}')_n$ ($0 \leq n \leq y$) の分離において、 $y+1$ 成分の各化学組成をもつクラスターは、表面配位子の割合が異なるため、それぞれ固有の極性を有していると考えられる。そこで本研究では、逆相カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を駆使することによって、二成分チオラート保護金属クラスターの精密分離法の確立に取り組んだ。

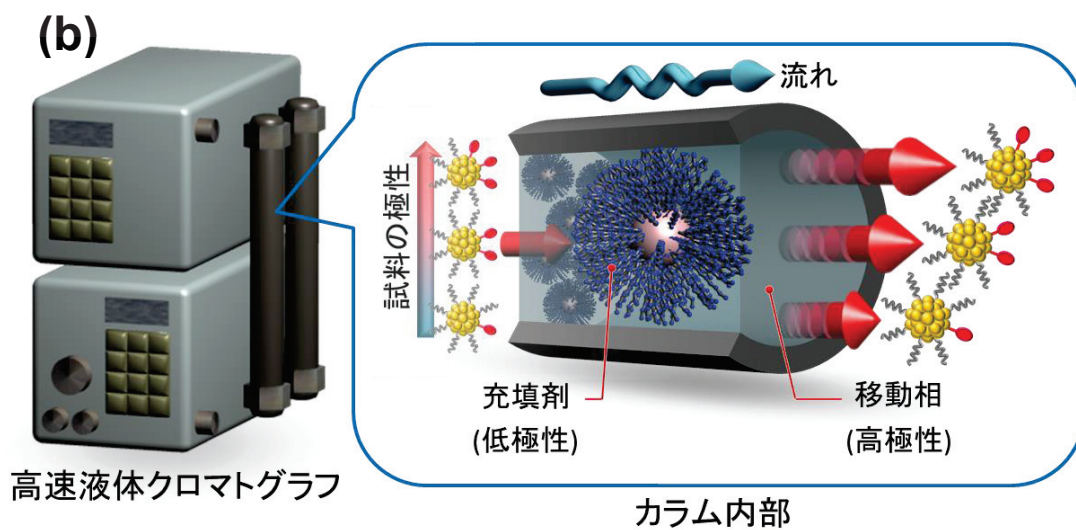
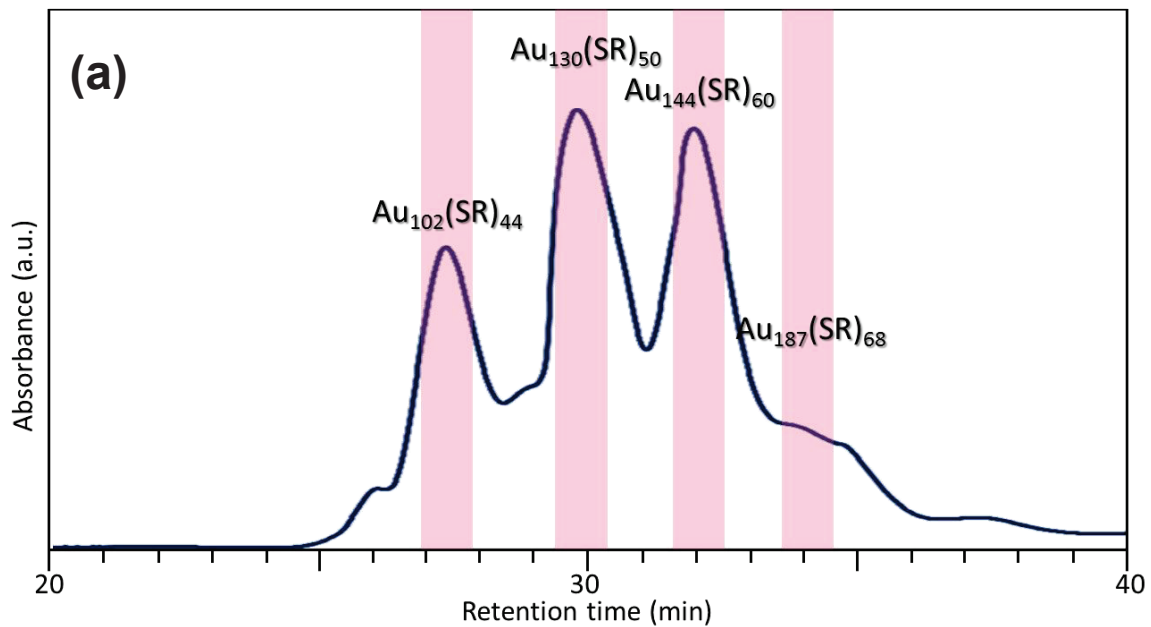


Figure 2-3. (a) 様々なサイズからなるチオラート保護金クラスターのクロマトグラム. 各ピークがそれぞれ固有の化学組成を有していることが明らかとなった. (許可を得て Ref. 19 を元に作成)
 (b) 高速液体クロマトグラフと逆相カラム内部の構造. テンレスカラム内を充填材 (固定相) と移動相が満たしている.

2.2 目的

本章では、クラスターの表面化学組成が異なる二成分配位子保護金属クラスター $M_x(SR)_y-n(SR')_n$ の様々な混合物に対し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) と極性カラムを駆使して、それらを化学組成ごとへ精密かつ系統的に分離する方法の確立に取り組んだ。

このような研究の達成により、これまでよりも一段高いレベルで機能制御された金属クラスターを合成するための設計指針に繋がると期待できる。

2.3 実験

2.3.1 試薬および実験装置

・試薬

使用した試薬および溶媒はそれ以上の精製を行わず使用した。塩化金酸・四水和物 ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$) は田中貴金属で購入した。塩化パラジウム酸ナトリウム・三水和物 ($PdCl_2 \cdot 2NaCl \cdot 3H_2O$)、臭化テトラオクチルアンモニウム ($(C_8H_{17})_4NBr = TOABr$)、水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$)、1-オクタンチオール ($C_8H_{17}SH$)、1-デカンチオール ($C_{10}H_{21}SH$)、1-ドデカンチオール ($C_{12}H_{25}SH$)、1-テトラデカンチオール ($C_{14}H_{29}SH$) (Chart 2-1(a))、*p*-Fluorothiophenol (FPhSH) (Chart 2-1(b))、アセトニトリル、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン (THF) は和光純薬で購入した。過塩素酸テトラブチルアンモニウム ($(C_4H_9)_4ClO_4$)、1-ブタンチオール、1-ヘキサンチオール (Chart 1(a))、2-フェニルエタンチオール (PhC_2H_4SH) (Chart 2-1(c))は東京化成で購入した。*trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) は Fulka で購入した。4-(*tert*-butyl)benzyl mercaptan (BBSH) (Chart 2-1(d))は Sigma Aldrich で購入した。4-Bromophenylmethanethiol (BrPhCH₂SH) (Chart 2-1(e))は Fluorochem で購入した。Didodecyl diselenide ($(C_{12}H_{25})_2Se_2$) (Chart 2-1(f))は研究室で合成した。水は $18.2M\Omega \cdot cm$ の Milli-Q water を用いた。

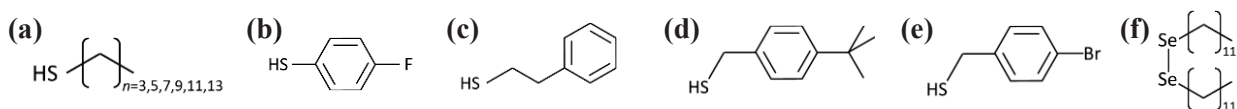


Chart 2-1. (a) 1-Alkanethiol, (b) *p*-Fluorothiophenol, (c) 2-Phenylethanethiol, (d) 4-(*tert*-butyl)benzyl mercaptan, (e) 4-bromophenylmethanethiol, (f) Didodecyl diselenide の分子構造.

・リサイクル型クロマトグラフ

配位子交換前のクラスター合成時に、クラスター精製のために使用したリサイクル型クロマトグラフ (Rec-HPLC) は Japan Analytical Industry の LC-9201 を使用した。サイズ排除カラムは Waters の Ultrastyrigel (pore size 10^3 \AA , $5 \mu\text{m}$, $19\text{mm I.D.} \times 300\text{mm}$) を使用し、溶媒はトルエンを用いた。流速は 2.4mL/min 、検出波長は 290nm に設定した。

・高速液体クロマトグラフ

二成分チオレート保護金属クラスターの精密分離の際に主として使用した高速液体クロマトグラフ (HPLC) は Shimadzu Prominence HPLC; LC-20AD (2 Pumps)、SPD-20A (Photodiode array detector)、CTO-20A (Column oven)、DGU-20A (On-line degasser)、LabSolutions (Software) を用いた。溶媒は試薬特級のものを用いた。流速は 1.00mL/min とした。溶媒混合方式は液体クロマトグラフポンプ二台とミキサーを用いた高圧グラディエントを採用した。PDA 検出器の検出波長は $190\sim 800\text{nm}$ に設定した。カラムは主として C18 カラムを用いた。分析前には十分な時間をかけてカラムを安定化させた。サンプル溶液をマイクロシリンジで採取し、 $20\mu\text{L}$ をレオダインバルブに注入した。分析終了後は使用したグラディエントでバックグラウンドを測定し、サンプル注入時に得られたクロマトグラムから差し引くことによりバックグラウンド補正されたクロマトグラムを得た。

逆相カラムは Thermo Scientific の Hypersil GOLD C18 ($4.6\text{mm I.D.} \times 250\text{mm}$, $5\mu\text{m}$)、BDS Hypersil C8 ($4.6\text{mm I.D.} \times 250\text{mm}$, $5\mu\text{m}$)、BDS Hypersil Phenyl ($4.6\text{mm I.D.} \times 150\text{mm}$, $5\mu\text{m}$) を用いた。順相カラムは TOSOH の TSKgel Silica-60 ($4.6\text{mm I.D.} \times 250$, $5\mu\text{m}$) を用いた。ゲル浸透カラム(GPC)は Waters の Styragel HR2 ($7.8\text{mm I.D.} \times 300\text{mm}$, $5\mu\text{m}$) を用いた。

・MALDI-質量分析装置

マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI-)質量分析装置は Applied Biosystem, Voyager Linear RD VDA 500 を用いた。レーザーは N_2 レーザー(337nm)を使用した。クラスターとマトリックス (DCTB)比は約 $1:1000$ とした。サンプルに $1\text{mg}/100\mu\text{L}$ の DCTB/ CH_2Cl_2 を適量加えてよく混合した。サンプルをステンレスプレートに乗せて通常の設定にて負イオンモード、リニアモードにて質量スペクトルを測定した。

2.3.2 チオラート保護金属クラスターの合成

クラスター表面のチオラート配位子の二成分化には、一種類のチオラート配位子保護の金属クラスターを合成し、これを別のチオールで配位子交換させた。ここでは、二成分化前の前駆体である一成分チオラート保護金属クラスターの合成法を記述した。合成したクラスターは紫外可視 (UV-Vis) 吸収分光と MALDI-質量分析を用いて目的のクラスターであることを確認した。

(A) PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ の合成

ドデカンチオラート保護PdAu₂₄クラスターPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ (Figure 2-4(a))は以下のように合成した (Figure 2-5)。まず、HAuCl₄とNa₂PdCl₄を物質量比18:7の割合で混合し、0.75mmolの金属イオン水溶液150mLを調製した。ここにTOABr/トルエン(0.82mmol/150mL)を加え、金属イオンをトルエン相に相間移動させた。遠心分離で水相を除去し、C₁₂H₂₅SH 9.0mmolを加えて30分間常温で攪拌し、金属チオラート錯体を形成させた。ここにNaBH₄/H₂O(7.5mmol/150mL)を加えて0°Cで3時間激しく攪拌し、クラスターを形成させた。得られた褐色溶液から溶媒を除去した後、過剰な塩とチオールを水とメタノールを用いて除去した。得られた褐色固体をトルエンに溶解させ、遠心分離で不純物を取り除き、トルエン溶液を蒸発させた。得られた金パラジウム二成分クラスターにアセトンを加え金属25量体成分を抽出した。アセトン溶液を乾燥させ、10mM TBAClO₄のジクロロメタン溶液30mL加えて常温で4時間放置した。放置後、溶媒を除去してアセトンを加え、アセトンに可溶性TBAClO₄とAu₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈を除去した。アセトン不要成分をトルエンに溶解させ、リサイクル型サイズ排除クロマトグラフ(Rec-GPC)を用いてクラスターを精製し、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈を単離した。

(B) Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ の合成

ドデカンチオラート保護Au₂₅クラスターAu₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈ (Figure 2-4(b))の合成は、TongらのReverse法²⁰を用いた (Figure 2-6)。まず、30mM HAuCl₄/H₂O 16.6mLとTOABr/トルエン(300mg/50mL)を混合させ、金イオンをトルエン相に移動させた。ここにNaBH₄/H₂O(5.0mmol/5.0mL)を加えた後、すぐにC₁₂H₂₅SH/トルエン(360μL/5.0mL)を加えて常温で1日以上攪拌した。得られたクラスターのトルエン溶液に水を加えて、過剰の塩を洗浄した。溶媒を除去し、メタノールを加えて過剰のチオールを洗浄した。得られた暗褐色の固体にトルエンを加え、遠心分離した後、不溶成分を除去した。得られたクラスターのトルエン溶液を乾固させ、アセトンを加えてAu₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈を抽出した。得られたクラスターを、リサイクル型サイズ排除クロマトグラフを用いて精製した。

(C) $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の合成

フェニルエタンチオラート保護 Au_{38} クラスタ $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ (Figure 2-4(c))はグルタチオン保護金クラスタを用いる方法²¹を用いた (Figure 2-7)。まず、30mM $\text{HAuCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 16.6mL とアセトン 20mL、グルタチオン 76.8mg を混合し、0°Cで $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$ (190mg/6mL)を加えることでグルタチオン保護金クラスタを得た。クラスタを水 6mL に溶解させ、トルエン 2mL、エタノール 0.3mL、2-フェニルエタンチオール 2mL を加え、12 時間 80°Cで加熱攪拌した。水とメタノールによりクラスタを洗浄し、リサイクル型サイズ排除クロマトグラフを用いて精製した。

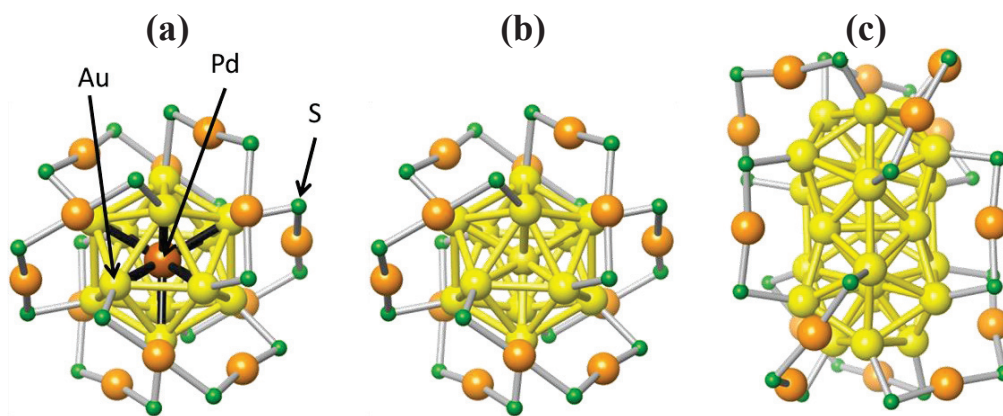


Figure 2-4. チオラート保護魔法数金属クラスターの構造. (a) $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ 、(b) $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 、(c) $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$. (有機配位子部位 R は図から除外) (許可を得て Ref. 29 を元で作成)

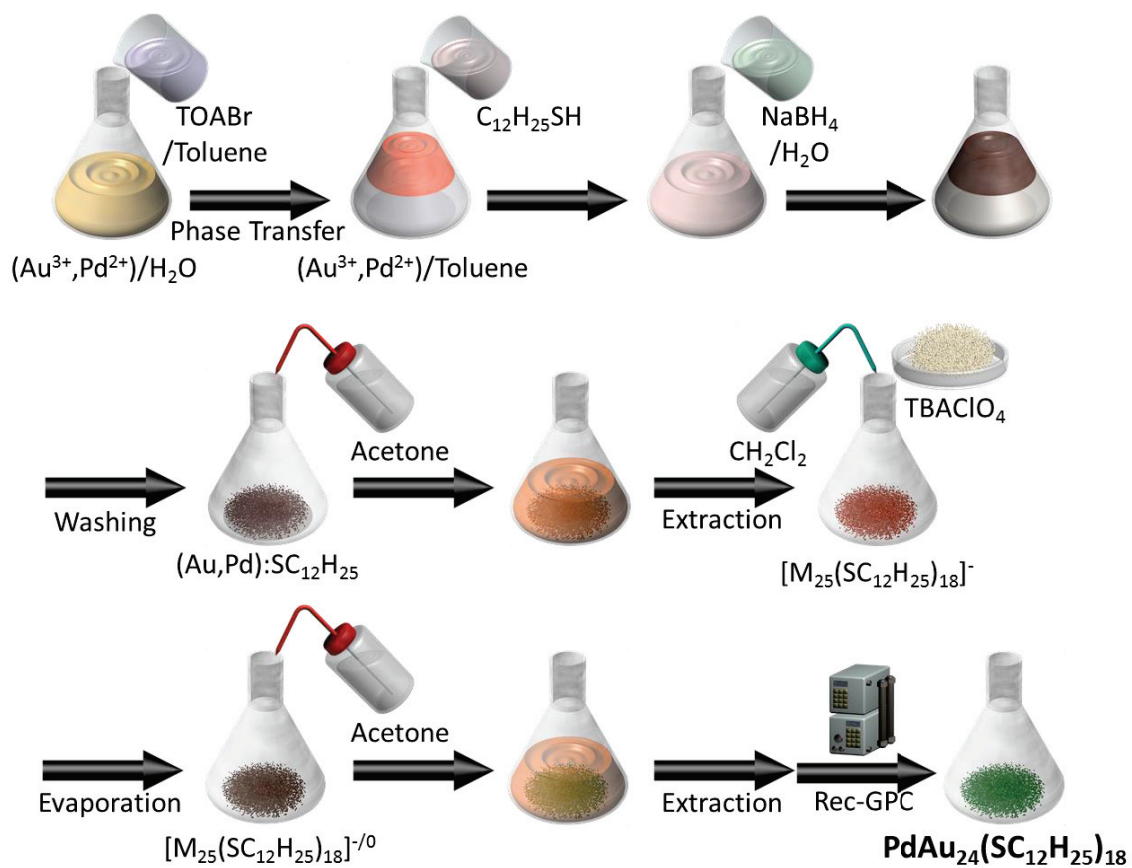


Figure 2-5. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の合成手順.

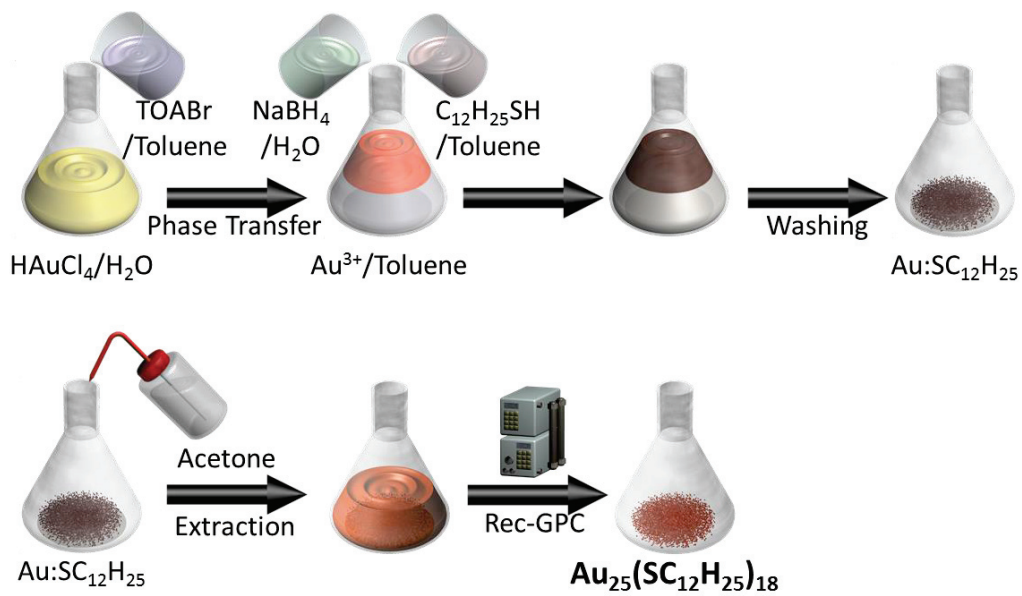


Figure 2-6. $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の合成手順.

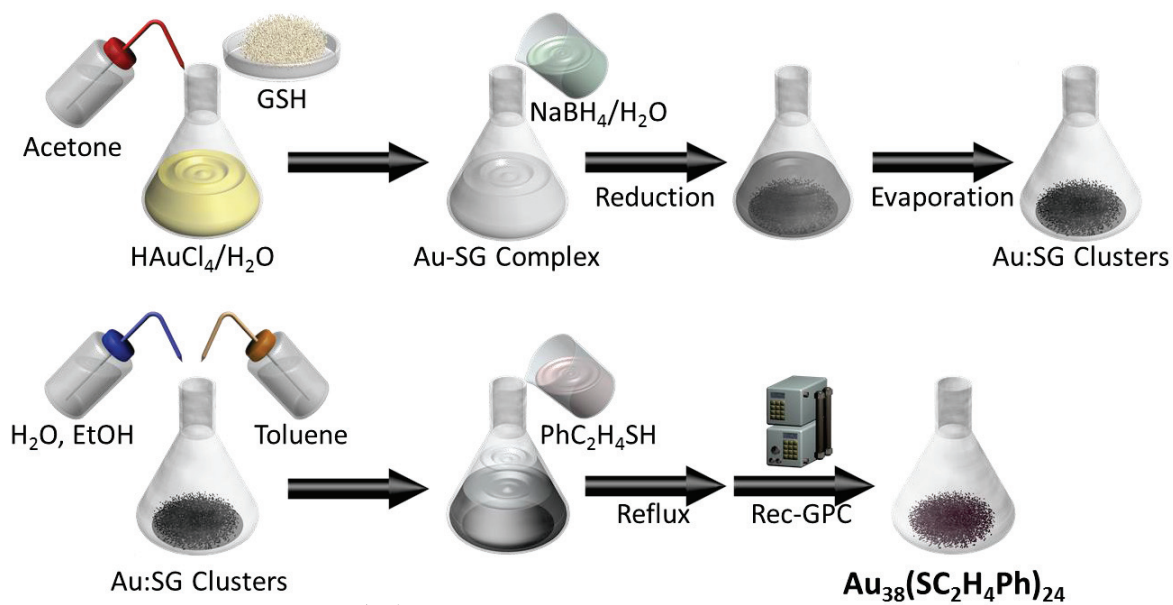


Figure 2-7. $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の合成手順.

2.3.3 二成分チオラート保護金属クラスターの調製

二成分チオラート保護金属クラスター $M_x(SR)_{y-n}(SR')_n$ は配位子交換反応を用いて調製した。前駆体 $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})$ 、 $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ または $Au_{38}(SC_2H_4Ph)_{18}$ をジクロロメタンに溶解させ、任意の割合で交換配位子; 4-(*tert*-Butyl)benzyl mercaptan (BBSH)、 C_4H_9SH 、 $C_6H_{13}SH$ 、 $C_8H_{17}SH$ 、 $C_{10}H_{21}SH$ 、 $C_{12}H_{25}SH$ 、 $C_{14}H_{29}SH$ 、 PhC_2H_4SH 、 $BrPhCH_2SH$ 、 $FPhSH$ 、 $(C_{12}H_{25})_2Se_2$ を加えて配位子交換反応を行った²²⁻²⁵。任意時間後に溶媒を除去し、過剰なチオールをメタノールにより除去した。MALDI-質量分析を用いて得られた生成物の化学組成を確認した。

2.3.4 二成分チオラート保護金属クラスターの精密分離

分離には時間に対して移動相組成が変化しないアイソクラティックと、組成が変化するグラディエントの二種類の分離モードを用いた。得られたクロマトグラフ中の各フラクションを採取し、MALDI-質量分析によってその化学組成を評価した。

(A) アイソクラティックモード

移動相は THF とメタノールを任意の割合で混合し、その混合比を時間に対して一定に流し続けた。調製した二成分チオラート保護金属クラスター混合物を、設定した混合比の THF、メタノール混合溶媒に溶解させ、HPLC 装置のレオダイナミックバルブに注入した。分析はサンプルの流路内への注入と同時に開始した。

(B) グラディエントモード

移動相は THF とメタノールを用いた。カラムは始めメタノールで安定化し、ここにクラスター懸濁液を注入し、それと同時にグラディエントプログラムを開始させて分析を開始した。クラスター懸濁液の作成は、クラスターを少量の THF に完全溶解させ、ここにクラスターが溶解しないメタノールを約 3 倍体積加えることにより作成した。

2.4 結果と考察

2.4.1 チオラート保護金属クラスターの合成

Figure 2-8に合成した前駆体 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ および $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ のUV-Vis吸収スペクトルを示す。これまで報告のある $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ および $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ の吸収スペクトルとほぼ一致した。また、Figure 2-9に合成した前駆体のMALDI-質量スペクトルを示す。鋭いピークが観測され、それぞれの質量数のピークは、目的とする前駆体 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ (8549.2Da)と $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ (8458.7Da) および $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ (10778.1Da)に帰属できた。これらのことから、目的とする前駆体クラスターを高純度で合成できた事を確認した。

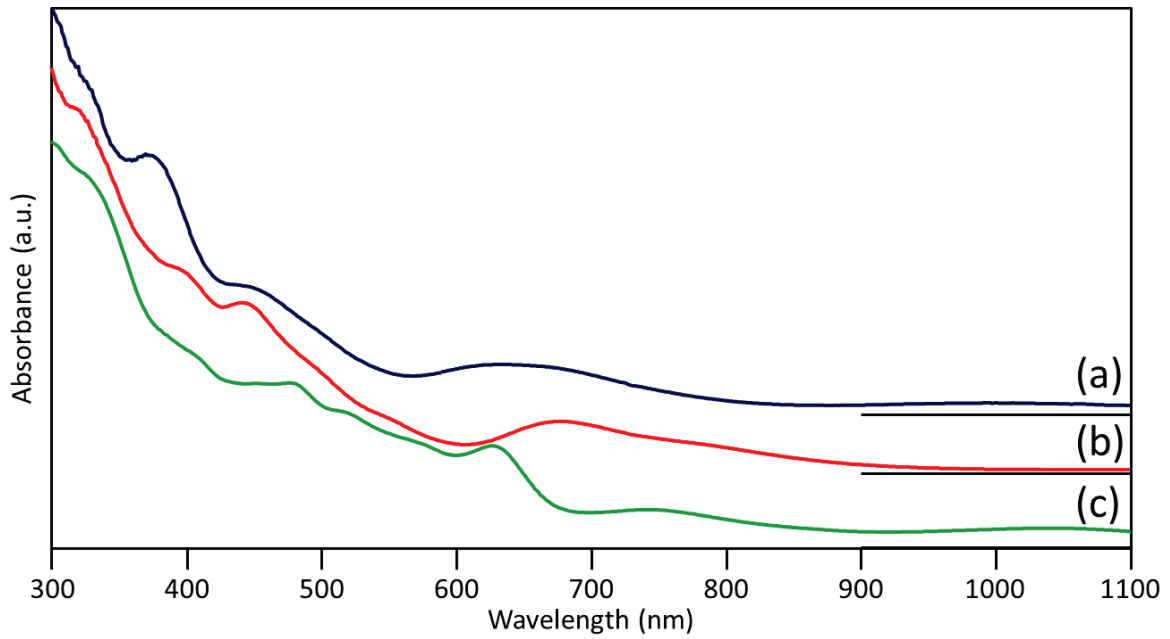


Figure 2-8. 合成したドデカンチオラート保護金属クラスターの UV-Vis 吸収スペクトル. (a) $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 、(b) $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 、(c) $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$.

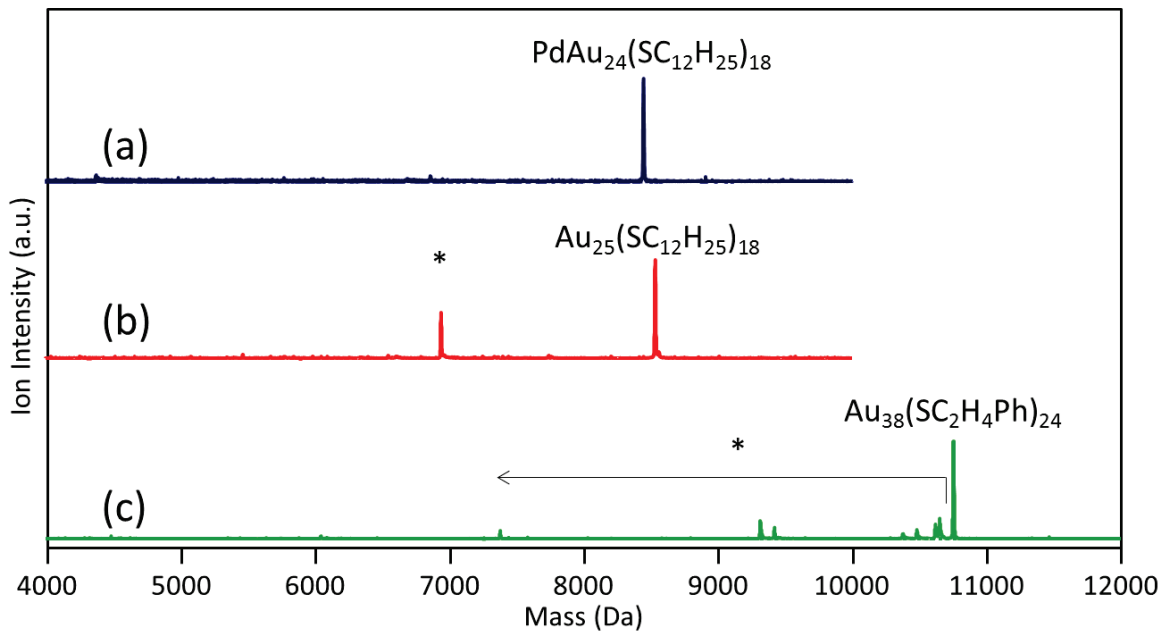


Figure 2-9. 合成したドデカンチオラート保護金属クラスターの MALDI-質量スペクトル. (a) $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 、(b) $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 、(c) $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$.

2.4.2 アイソクラティックモードによる分離の検討

Figure 2-10(a)に $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と BBSH の配位子交換反応によって調製したサンプルの MALDI-質量スペクトルを示す。各ピークは異なる表面の化学組成をもつ $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ に帰属することができた。このことから、配位子交換反応によって $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ と SBB の 2 種類のチオラートによって保護された様々な組成をもつ金属クラスターの混合物が幅広い組成分布で調製されたことを確認した。このサンプルに対し、様々な $[\text{MeOH}]:[\text{THF}]$ 比で混合された移動相溶媒を用いて、クラスターの精密分離に取り組んだ。調製したクラスター混合物は極性が低く、メタノールには溶解しないが、THF には溶解する。したがって、二つの溶媒の混合比を変化させれば、移動相溶媒の極性を変化させることができ、クラスターの分離度を向上させることができると考えられる。Figure 2-10(b)は移動相組成比を時間に対して変化させないアイソクラティックモードでの $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ のクロマトグラムである。クロマトグラム中の 2.7min の鋭いピークを採取し、UV-Vis 吸収スペクトルで評価したところ、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ に特徴的な電子構造を有していた。このことから、このフラクションはカラムで分離されずに混合物のまま溶出した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ であると考えられる。

メタノールの割合を多くすることで 2.7min 以降に非常に弱い強度のいくつかのピークが観測できた ($[\text{MeOH}] = 40, 50$)。これらのピーク群の形状はクラスターの質量スペクトルの組成分布と類似しているため、各フラクション中には固有の化学組成を有するクラスターが存在すると考えられる。しかし、強度が微弱なため、各フラクションを分取して化学組成を評価することはできなかった。メタノールの割合を多くすることでこのような分離が観測できた理由としては、メタノール添加により移動相の極性が高くなり、低極性なクラスターが低極性充填剤とよく相互作用するようになったためと考えられる。しかし、大部分のサンプルは分離されずにそのまま溶出してしまった。さらに $[\text{MeOH}]$ を高くした場合、クラスターはカラムから溶出しなくなった。これはクラスターが固定相に強く吸着し、固定相から溶出しなかったためと考えられる。これらの結果から、アイソクラティックモードでのクラスター分離は困難であることが分かった。

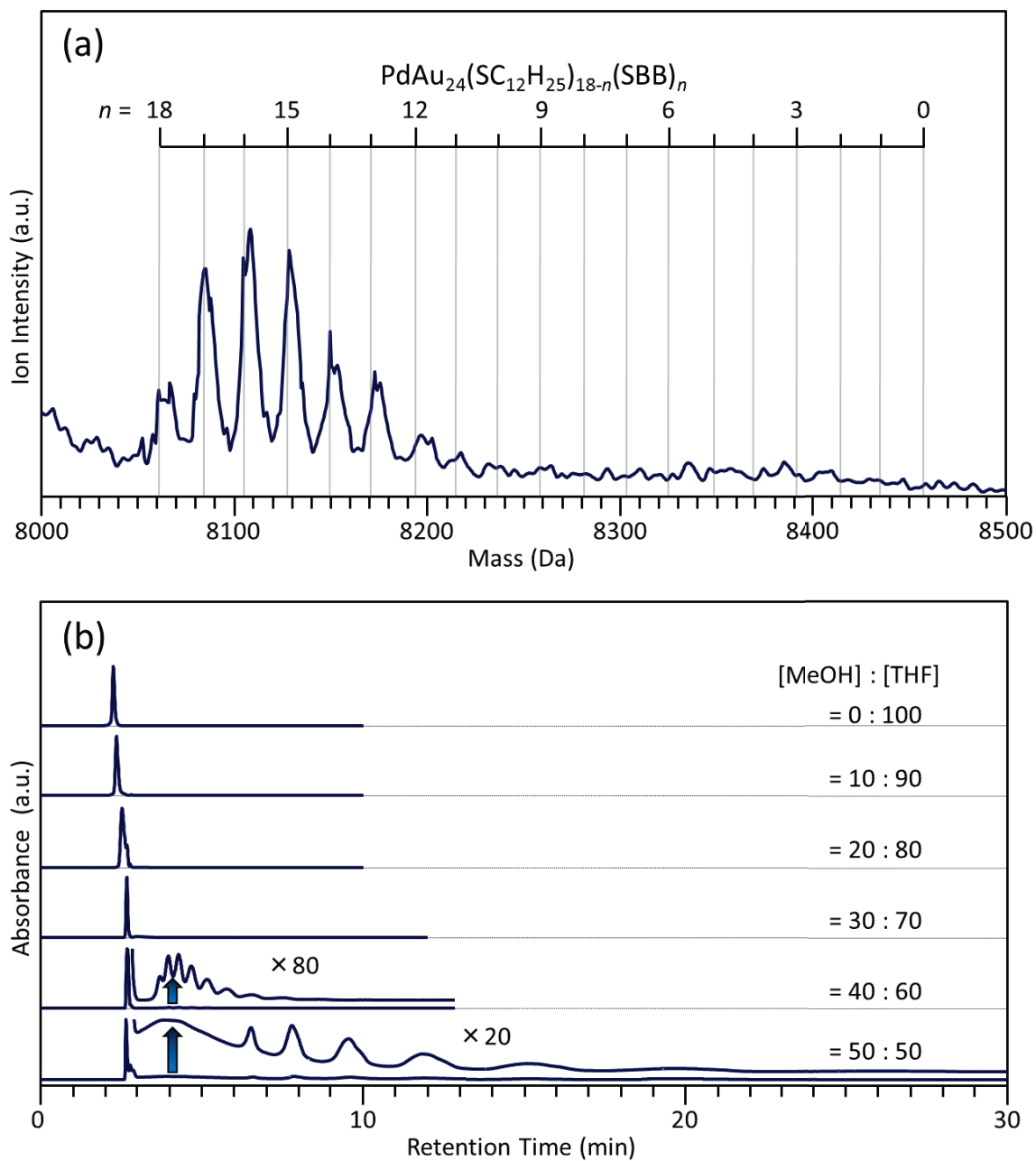


Figure 2-10. 配位子交換反応により調製した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の (a) MALDI-質量スペクトル、(b) アイソクラティッククロマトグラム。 (許可を得て Ref. 29 を元に作成)

2.4.3 直線グラディエントモードによる精密分離の確立

次に発想を変えて、全てのクラスターを一度カラムに強制的に吸着させた後、移動相の極性を徐々に変化させていくことにより、クラスターを溶出させていくプログラムを開発した (Figure 2-11)。直線グラディエントモードではまず、クラスターが溶解しない高極性なメタノールをカラムに流しておき、ここにクラスター懸濁液を注入することにより、低極性なクラスターを低極性なカラムに完全吸着させた。次にクラスターが溶解する低極性な THF を徐々に加えていき、移動相の極性を時間とともに連続的に下げていきクラスターを徐々に溶出させていった。Figure 2-11(b)の[g]の値はプログラム開始後、純メタノールから純 THF に置き換わるまでの時間を表している。Figure 2-12(a)に調製した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の MALDI-質量スペクトルを示す。8100Da 以下のピークは、クラスター表面の SBB の S-C 結合が解離したフラグメントに帰属できる。このような分布を持つ混合物に対し、直線グラディエントを用いて精密分離に取り組んだ。Figure 2-12(b)に様々な置換時間で設計した直線グラディエントプログラム[g]を用いた場合のサンプルのクロマトグラムを示す。いずれのプログラムを用いた場合においても、アイソクラティックモードのようにサンプルが分離されずそのまま溶出することはなかった。これはメタノールによるカラムへの完全吸着の過程を導入したことによる効果であると考えられる。直線グラディエント[10]を用いた場合、保持時間 11.5min にピーク群が観測されが、いずれのピークもピーク間の重なりが大きく分解能は高くない。置換時間 g を長くしていくと、ピーク群全体の保持時間は長くなっていった。それと同時に、各ピークの重なりが減少し、分解能が向上していった。Figure 2-12(c)に各置換時間のプログラムで得られたクロマトグラムの分解能の比較を示した。その結果、グラディエント[40]を用いた場合が最も良い分解能が得られることが分かった。グラディエント[40]におけるクロマトグラムの各ピークが形作る形状はこのサンプルの質量スペクトルの組成分布とほぼ同じ形状をとった。Figure 2-13(a),(b)に様々な濃度条件で調製した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の MALDI-質量スペクトルと対応するサンプルのグラディエント[40]でのクロマトグラムを示した。各サンプルのクロマトグラムは MALDI-質量スペクトルの組成分布と非常に良く似ている。各保持時間のフラクションを **1-19** とし、分取して化学組成を評価した。Figure 2-14 に各保持時間のフラクション **1-19** の MALDI-質量スペクトルを示す。質量スペクトルから、それぞれのフラクションには単一の化学組成のクラスターのみが含まれていることがわかった。また、Figure 2-15 に分取成分の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。どの吸収スペクトルも $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ に特徴的な電子構造を持つことから、いずれの成分も PdAu_{24} クラスターであることが分かる。以上の結果から、各分取成分はコアの化学組成は同一だが、表面配位子の化学組成が異なる $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の $n = 0\sim 18$ までの一連の成分であると結論づけられる。クロマトグラムの傾向を観察すると、保持時間が短い成分ほど多くの SBB を有している傾向が見て取れる。これは保護配位子の極性により議論することができる。一般的に逆相カラム

を用いた場合、高極性成分は低極性成分に比べて充填材との相互作用が小さいため、短い保持時間で溶出する。SBB は極性が高いベンゼン環を有しているため、 $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ よりも極性が高い。そのため SBB を多く含む成分はクラスター全体としての極性が高く、充填材と弱く相互作用し、保持時間が短くなると考えられる。

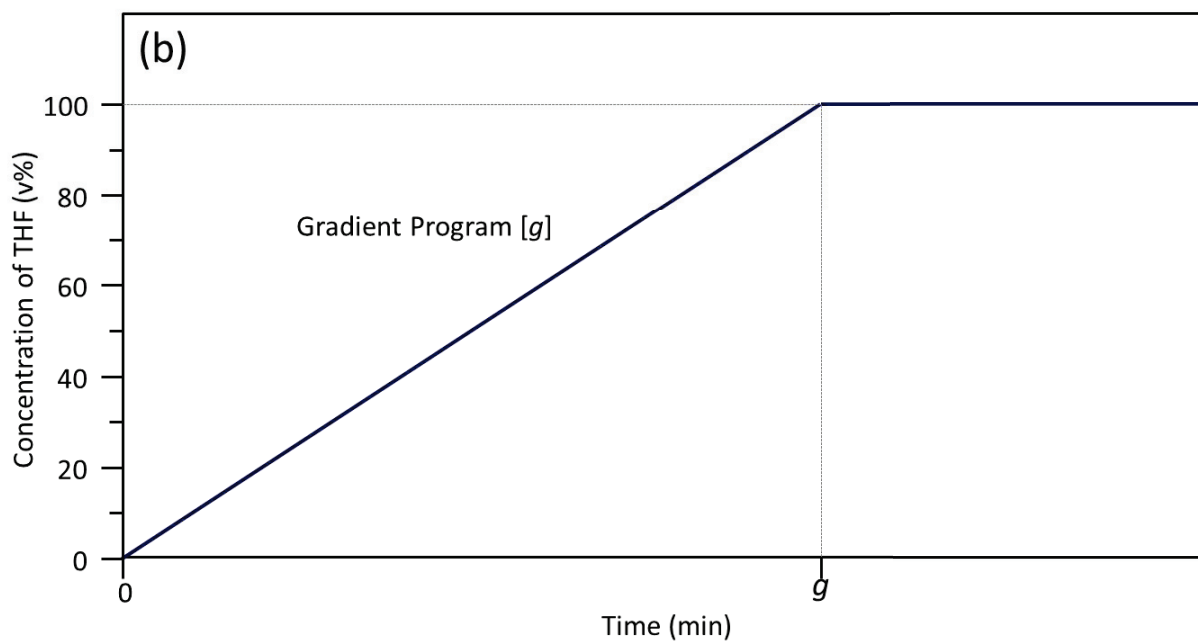
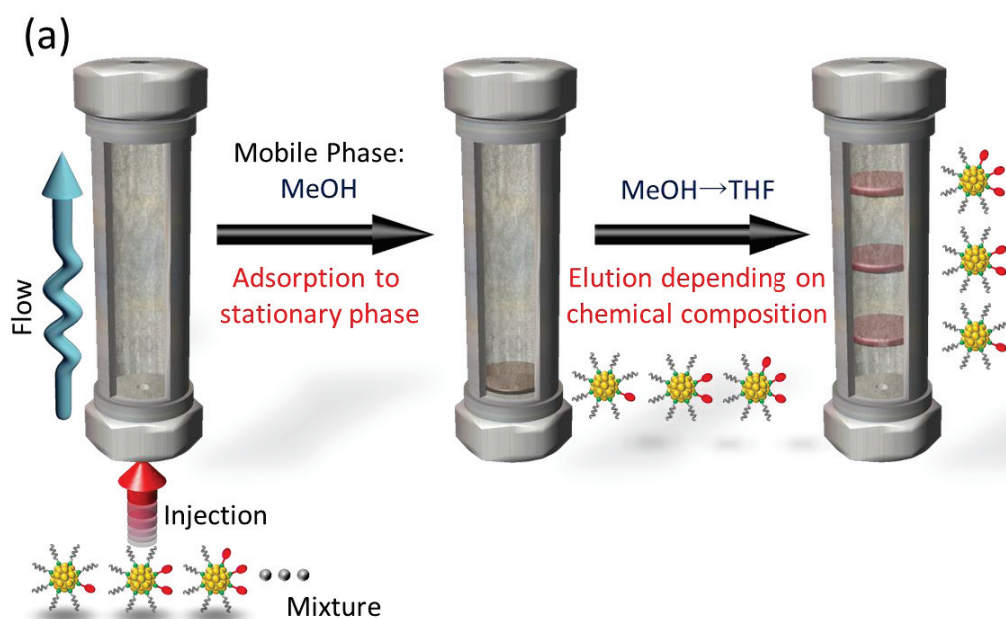


Figure 2-11. 二成分チオレート保護金属クラスターの精密分離に向けての(a) カラム内での吸着と溶出の概念図、(b) グラディエントプログラム。 g は MeOH から THF に置き換わるまでの時間を表す。(許可を得て Ref. 29 を元に作成)

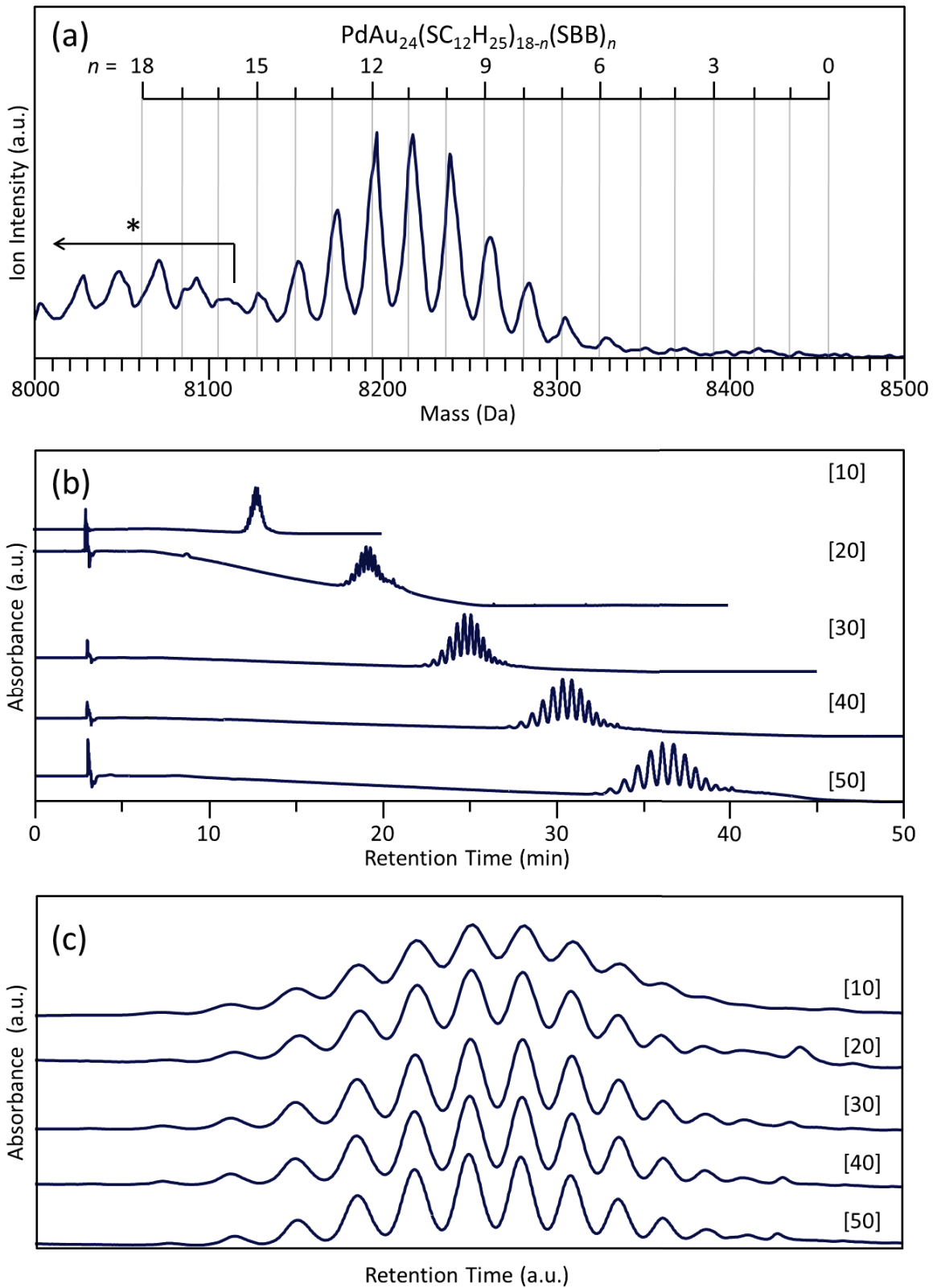


Figure 2-12. 配位子交換反応により調製した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の (a) MALDI-質量スペクトル、(b) グラディエントクロマトグラム、(c) クロマトグラムの分解能の比較。(許可を得て Ref. 29 を元に作成)

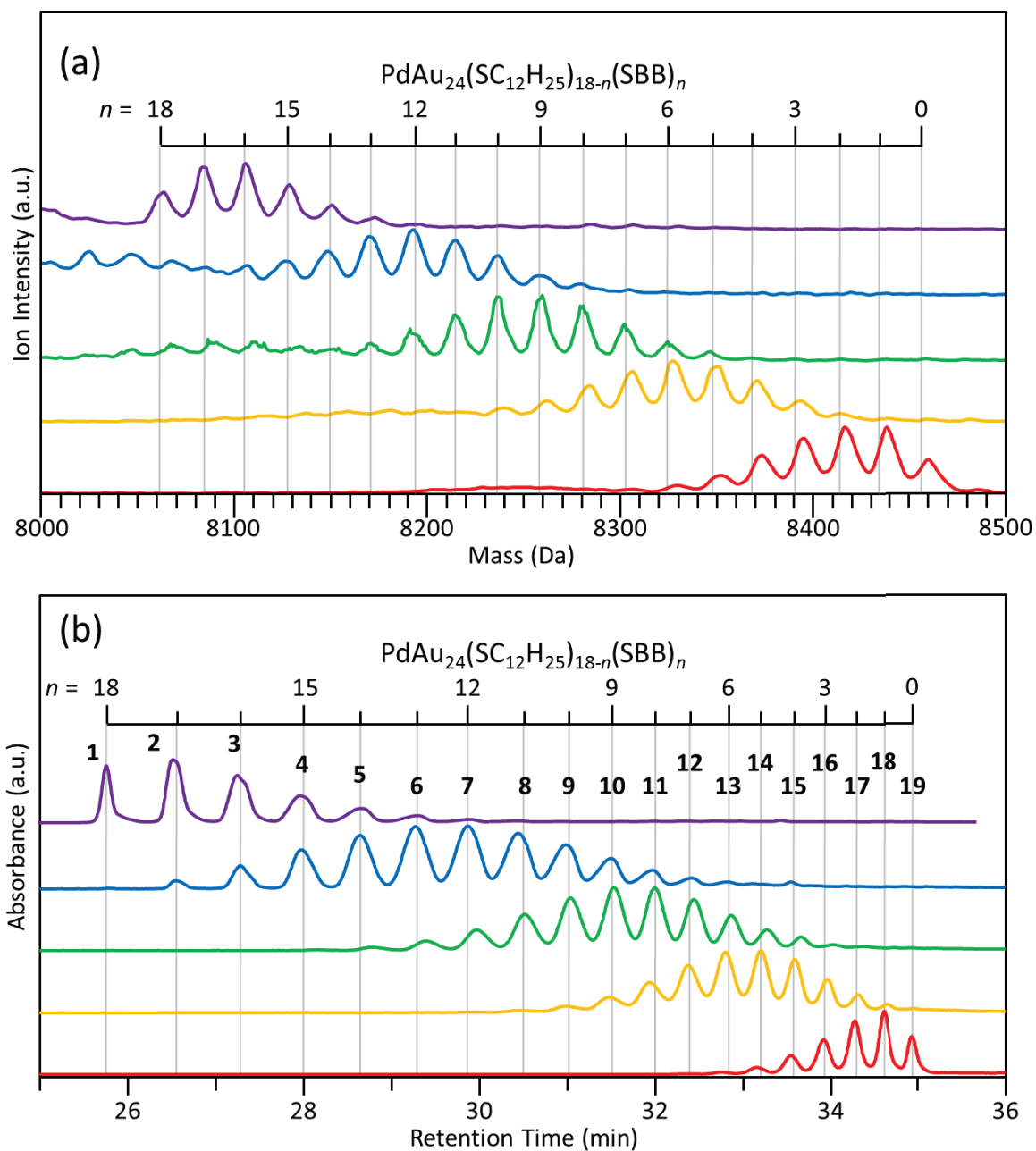


Figure 2-13. 配位子交換反応により調製した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の (a) MALDI-質量スペクトル、(b) グラディエントクロマトグラム。スペクトルとクロマトグラムの各色が対応している。(許可を得て Ref. 29 を元に作成)

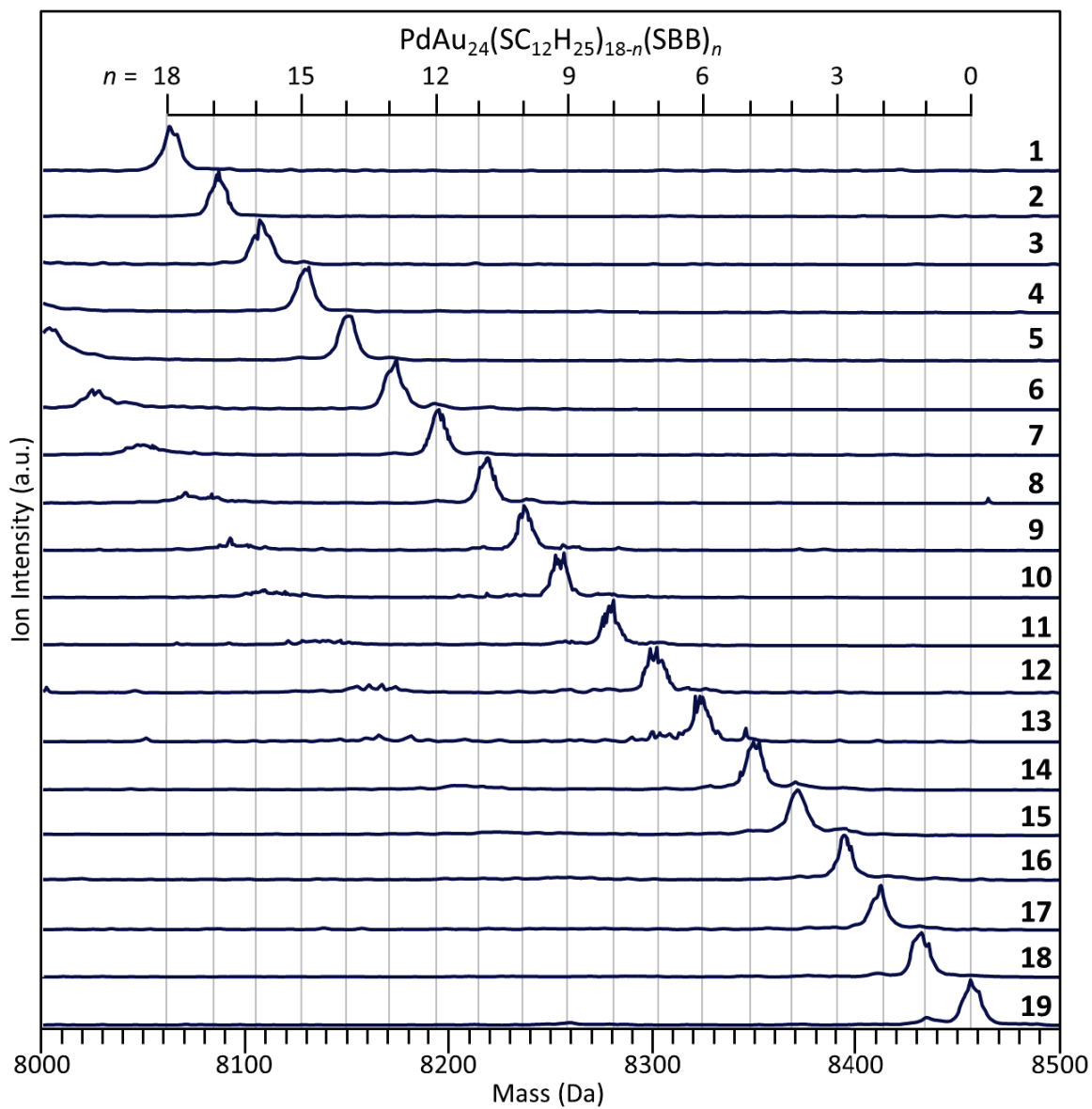


Figure 2-14. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の各分取成分 1 ~ 19 の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 29 を元に作成)

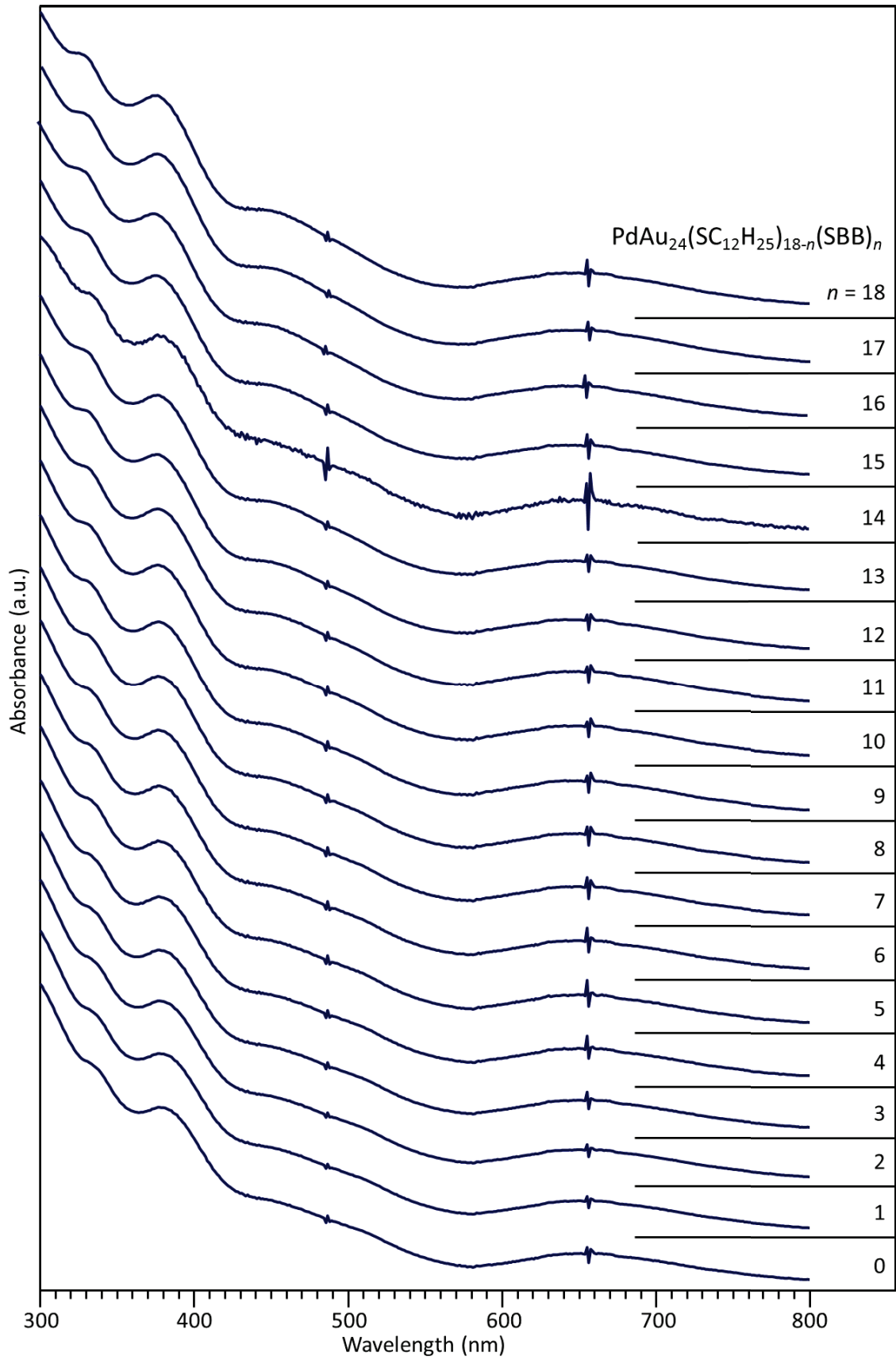


Figure 2-15. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の各分取成分の UV-Vis 吸収スペクトル. (許可を得て Ref. 29 を元に作成)

2.4.4 汎用性の検討

今回用いた手法がどのような配位子の組み合わせをもつクラスターで適応可能かを検討した。Table 2-1 に、用いた配位子の組合せを示す。PdAu₂₄(SR₁)_{18-n}(SR₂)_n の調製は、PdAu₂₄(SR₁)₁₈ に交換チオール R₂SH を加えて、配位子交換反応を用いて得た。Figure 2-16 に調製した Entry 1~9 の PdAu₂₄(SR₁)_{18-n}(SR₂)_n の MALDI-質量スペクトルを示す。いずれの組み合わせにおいても、様々な組成に分布をもった PdAu₂₄(SR₁)_{18-n}(SR₂)_n の混合物が得られた。Figure 2-17 に Entry 1~9 のクロマトグラムを示す。比較のために PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ と PdAu₂₄(SC₂H₄Ph)₁₈ のクロマトグラムも記載した。いずれの組み合わせにおいても、クロマトグラムの形状は MALDI-質量スペクトルによる分布形状とよく一致し、19 成分すべてのピークを確認できた。このことから、Entry 1~9 のいずれの配位子の組み合わせにおいても、配位子の化学組成ごとに高分解能で分離できたことが分かった。クロマトグラムの Entry 1~6 において、最も保持時間の長いピークはどれも同じ保持時間に検出された。この保持時間は PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ の保持時間とほぼ一致したため、これらのピークは PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈ 由来であると帰属できる。同様に、Entry 6~9 において、最も保持時間が速いピークは PdAu₂₄(SC₂H₄Ph)₁₈ と帰属できる。すなわち、各組み合わせにおけるクロマトグラムの両端のピークは PdAu₂₄(SR₁)₁₈ と PdAu₂₄(SR₂)₁₈ に帰属できる。PdAu₂₄(SR)₁₈ における保持時間は置換基 R が、C₂H₄Ph < CH₂PhBr < C₄H₉ < BB < C₆H₁₃ < C₈H₁₇ < C₁₀H₂₁ < C₁₂H₂₅ < C₁₄H₂₉ の順に長くなっていった。本実験条件では、極性が高いものほど保持時間が短い。これらの結果はこの順でクラスターの極性が減少していることを示している。全体的に、二種類のチオラート配位子の極性の差（保持時間の差）が大きいほど、高分解能での分離が観測された。このことから、以下のことが明らかになった。i) 高分解能分離には置換基の極性差を大きくすることが重要である。ii) 高分解能分離に効果的な置換基の組み合わせは末端ピークとなる PdAu₂₄(SR₁)₁₈ と PdAu₂₄(SR₂)₁₈ のクロマトグラムから見積もることが可能である。

Table 2-1. 分離実験で用いたクラスターの配位子 SR_1 と交換チオール R_2SH .

Entry	R_1SH	M_w	R_2SH	M_w
1	$C_{12}H_{25}SH$	202.40	$C_8H_{17}SH$	146.29
2	$C_{12}H_{25}SH$	202.40	$C_6H_{13}SH$	118.24
3	$C_{12}H_{25}SH$	202.40	C_4H_9SH	90.19
4	$C_{12}H_{25}SH$	202.40	BBSH	180.31
5	$C_{12}H_{25}SH$	202.40	BrPhCH ₂ SH	203.10
6	$C_{12}H_{25}SH$	202.40	PhC ₂ H ₄ SH	138.23
7	PhC ₂ H ₄ SH	138.23	$C_{14}H_{29}SH$	230.45
8	PhC ₂ H ₄ SH	138.23	$C_{10}H_{21}SH$	174.35
9	PhC ₂ H ₄ SH	138.23	$C_6H_{13}SH$	118.24

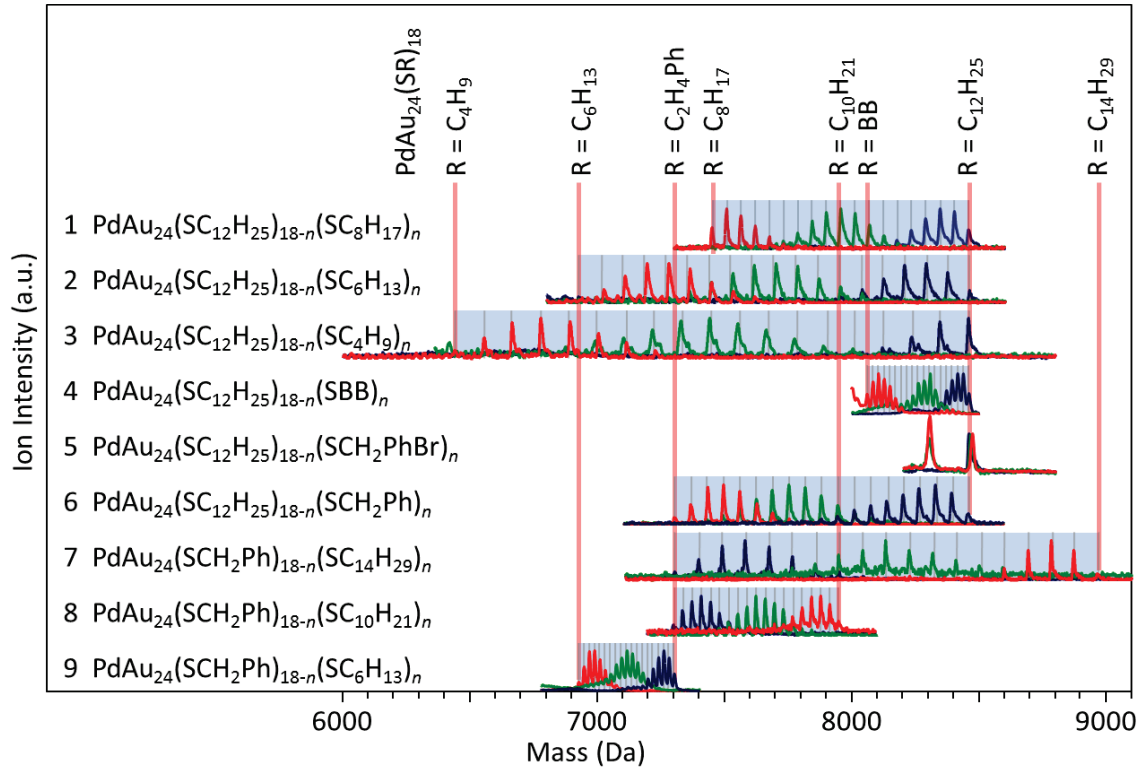


Figure 2-16. $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18-n}(\text{SR}_2)_n$ (Entry 1~9) の MALDI-質量スペクトル. 赤縦線は配位子が全て置き換わった $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ の質量数を表す. (論文投稿中(Ref. 30))

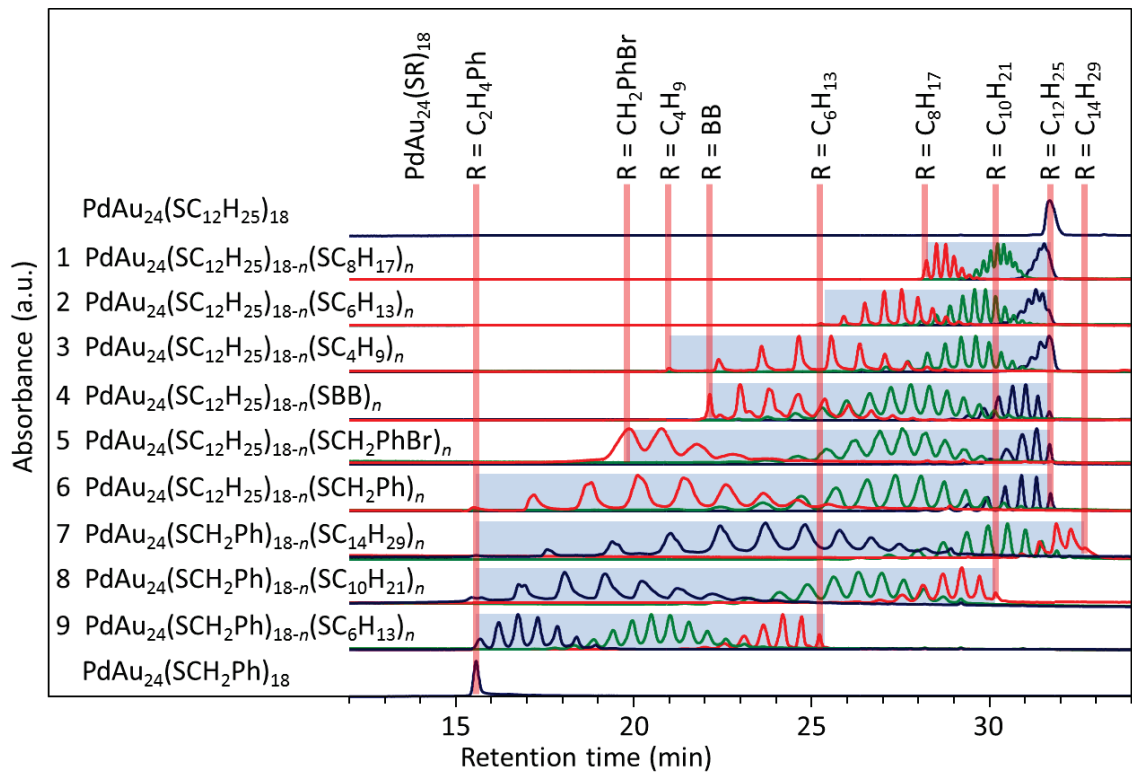


Figure 2-17. $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18-n}(\text{SR}_2)_n$ (Entry 1~9) のクロマトグラム. 赤縦線は配位子が全て置き換わった $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ の保持時間を表す. 比較のために $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ ($\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Ph}$) のクロマトグラムも記載した. (論文投稿中(Ref. 30))

2.4.5 チオラート/セレノラートの分離

適切な置換基の組み合わせを用いた場合には、S と Se の二つのカルコゲナート配位子を含む $\text{PdAu}_{24}(\text{SR}_1)_{18-n}(\text{SeR}_2)_n$ についても高分解能での分離が可能であることが明らかになった。Figure 2-18(a)(b)にそれぞれ、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ の MALDI-質量スペクトルとクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には明瞭なピークが観測された。このことは本手法により、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ が高分解能で分離されたことを示している。 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ の保持時間は $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-n}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_n$ の保持時間とよく一致した。一方、同じ置換基を持つチオラートとセレノラート間では同様な高分解能分離は難しいことが明らかになった。Figure 2-19(a)(b)に同じ置換基 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ を有する $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ の MALDI-質量スペクトルとクロマトグラムを示す。 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ の保持時間は $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ の保持時間とほぼ同じ値にピークが検出された。これは、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ については本手法では高分解能分離は困難であることを示している。カルコゲナート保護金属クラスターにおいて、Au-S 結合と Au-Se 結合間では電荷移動の大きさが異なる。これらの結果は Au-配位子間の電荷移動量の変化は、クラスター表面の極性には殆ど影響を与えていないことを示している。すなわち、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-n}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_n$ については、置換基の極性差が大きな要因となり、高分解能分離が実現できたことを示している。これらの結果より、適切な置換基 R の組み合わせを用いれば、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR}_1)_{18-n}(\text{SeR}_2)_n$ についても高純度で単離されることが期待される。このような単離技術を用いれば、クラスターの Au-配位子間の電荷移動量についても細かく制御できるようになると期待できる。

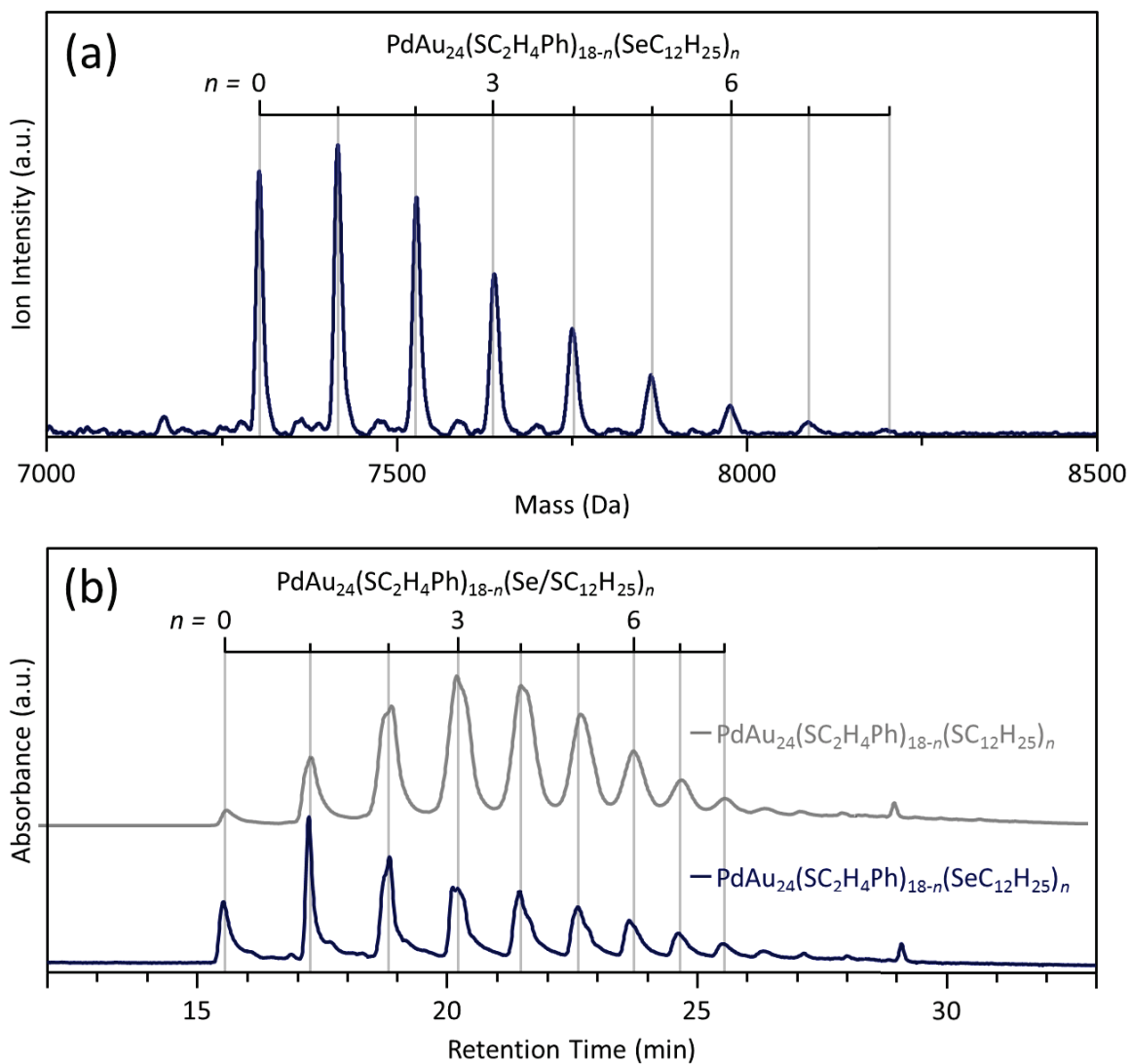


Figure 2-18. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ の(a) MALDI-質量スペクトル、(b) クロマトグラム.
(論文投稿中(Ref. 30))

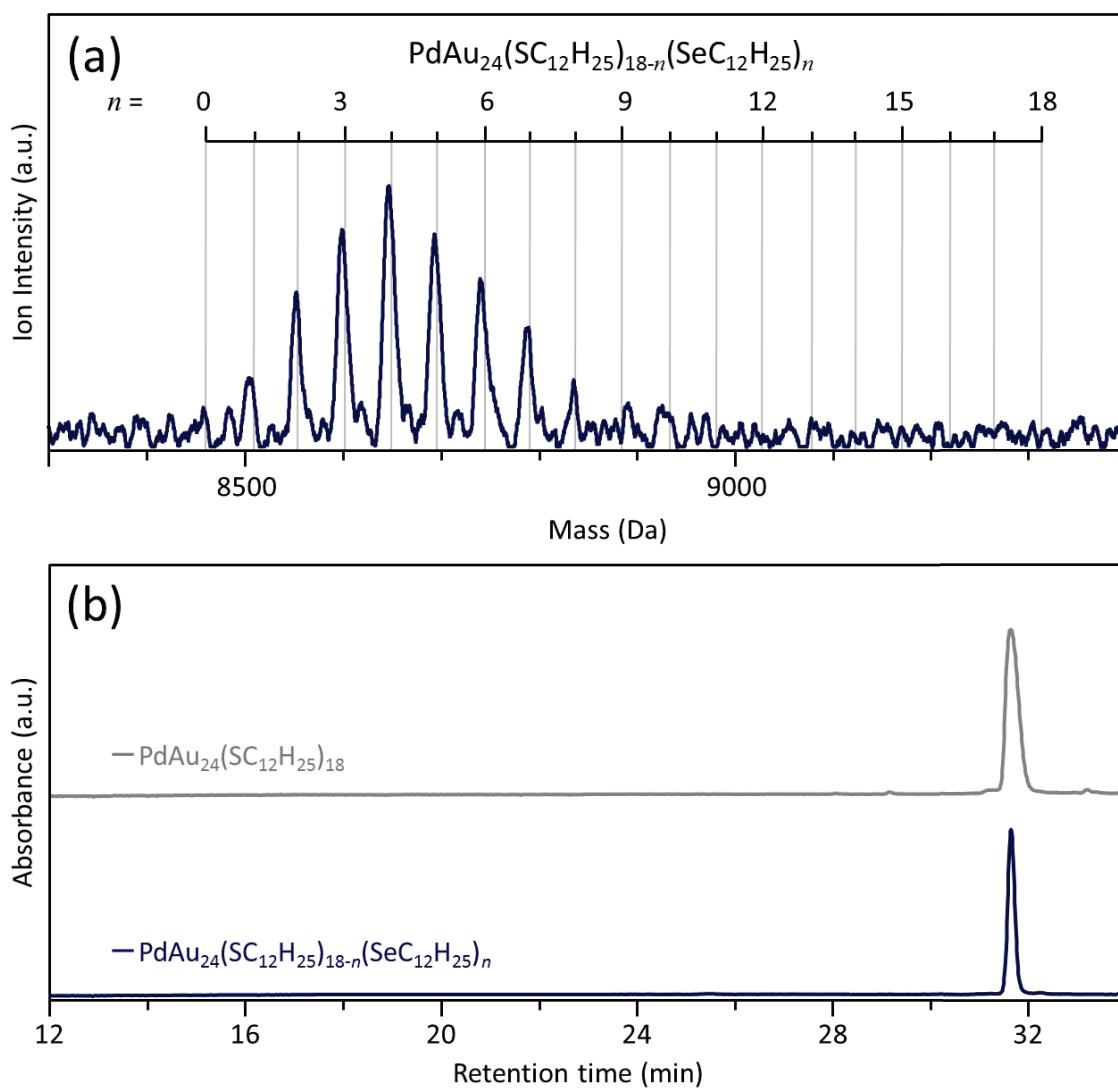


Figure 2-19. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ の(a) MALDI-質量スペクトル、(b) クロマトグラム。
(論文投稿中(Ref. 30))

2.4.6 様々な金属コアにおけるクラスターの精密分離

次にクラスターコアを形成する金属を変えた場合、同様な高分解能分離が可能かを検討した。ここではチオラート保護魔法数金クラスターである $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ について高分解能分離の検討を行った。その結果、適切な置換基の組み合わせを用いれば、 PdAu_{24} クラスターと同様な高分解能分離が可能であることが明らかになった。

Figure 2-20(a)(b)にそれぞれ $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ の MALDI-質量スペクトルとクロマトグラムを示す。質量スペクトルの分布をよく再現したクロマトグラムが得られた。 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ を多く含むサンプルにおいて、各フラクションを分離して MALDI-質量スペクトルでその化学組成を評価したところ、それぞれ異なる表面化学組成を有するクラスターであることが分かった (Figure 2-20(c))。これは、コア金属を Au_{25} に変えても、 PdAu_{24} クラスターと同様に高分解能分離が行えたことを意味している。しかし、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ のクロマトグラムにおける各ピークの分解能は $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ ほど良くはなかった。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は合成時に -1 価の負イオン状態 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ で合成される。しかし、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ は溶液中で中性の $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^0$ に酸化されてしまうことが知られている²⁶。一方、我々のこれまでの研究により PdAu_{24} クラスターは 0 価で合成され、溶液中で電荷が変化しない。^{25,27} クロマトグラフィーによる分離の際、カラム内の溶媒の存在下で $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$ の一部が酸化されてしまい、クラスターに電荷分布が生じてしまったため、 PdAu_{24} クラスターほど良い分解能が得られなかったと考えられる。さらに、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ には僅かな構造的違いも存在する。 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ の $\text{Pd}@\text{Au}_{12}$ コアは $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の $\text{Au}@\text{Au}_{12}$ コアよりも若干歪んでいることが私たちのこれまでの研究により明らかにされている²⁵。このような僅かな構造の違いが、クラスターの骨格構造の対称性に影響を与え、二成分チオラート保護金属クラスターの位置異性体の数を変化させ、 Au_{25} クラスターの分解能の低下を引き起こしたと考えられる。

Figure 2-21(a)(b)にそれぞれ $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ の MALDI-質量スペクトルとクロマトグラムを示す。 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ に比べ分解能は劣るが、コア原子数と保護配位子数がともに増加しても同様な高分解能分離が行えることがわかった (Figure 2-21(c))。

以上のように本手法は、適切な配位子の組み合わせを用いれば、 $\text{Au}_{25}(\text{SR}_1)_{18-n}(\text{SR}_2)_n$ または $\text{Au}_{38}(\text{SR}_1)_{24-n}(\text{SR}_2)_n$ の高分解能分離も可能であり、非常に汎用性の高い方法であることが分かった。

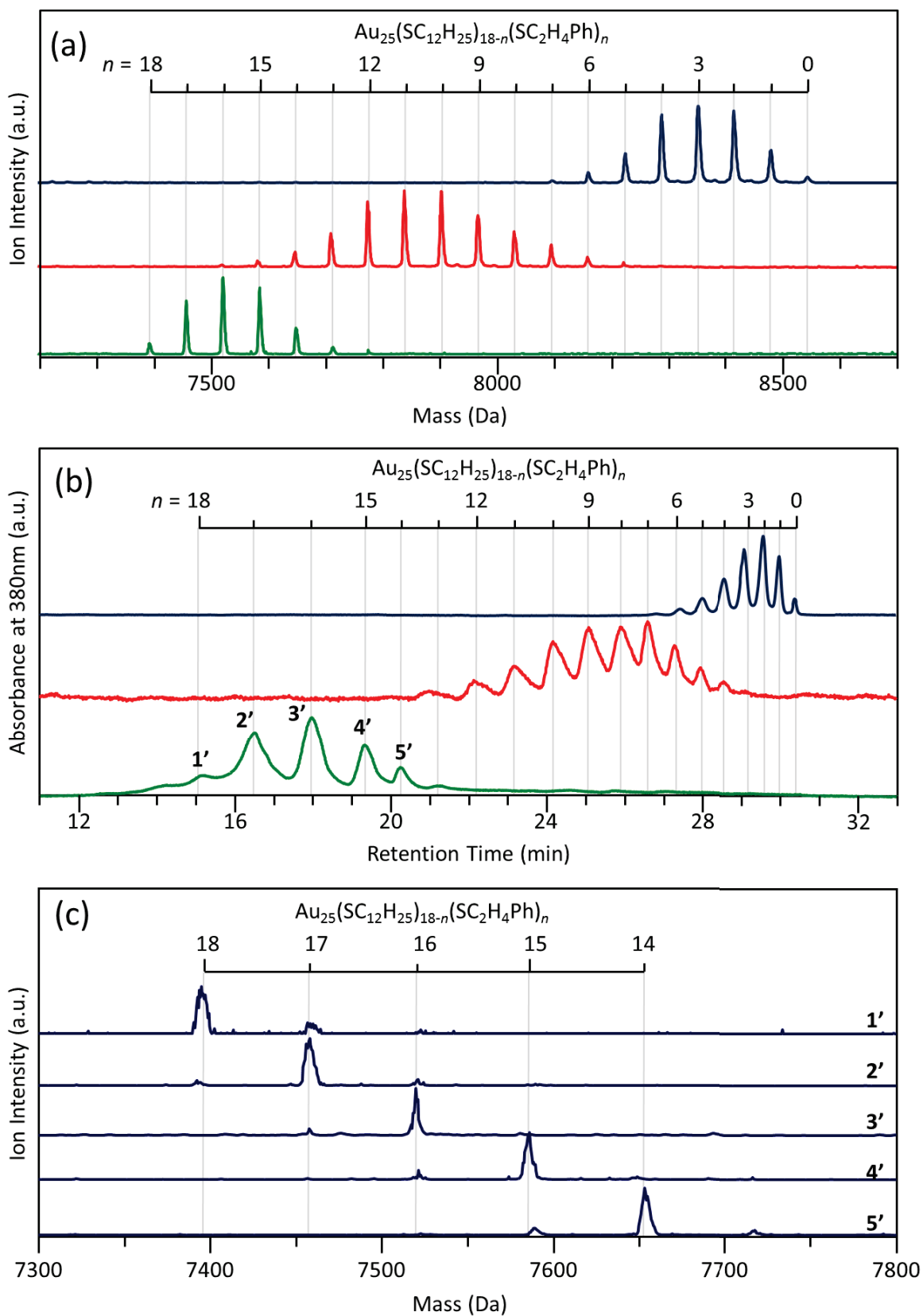


Figure 2-20. $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ の (a) MALDI-質量スペクトル、(b) クロマトグラム、(c) 分取成分 1'~5'の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 29 を元に作成)

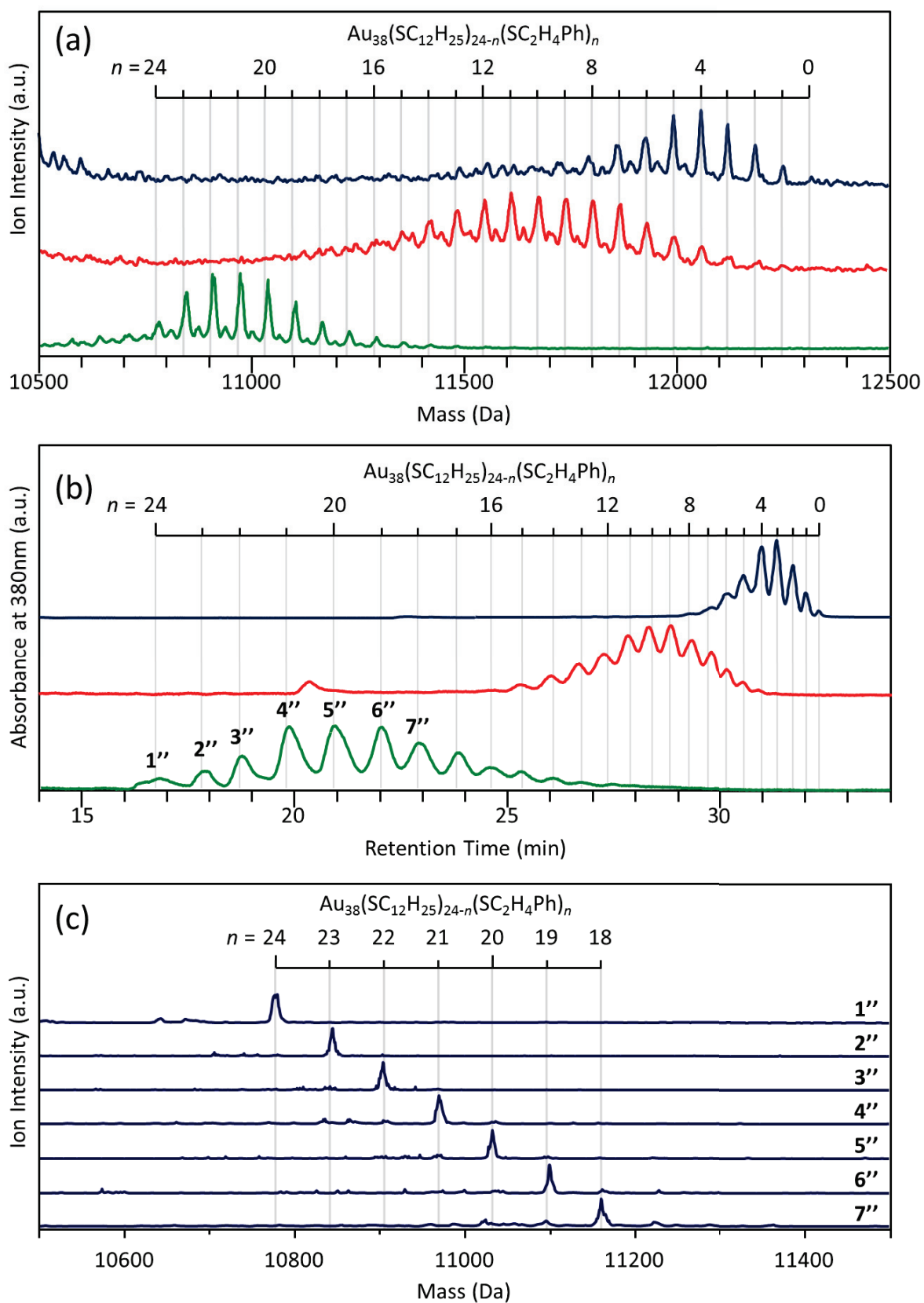


Figure 2-21. $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ の (a) MALDI-質量スペクトル、(b) クロマトグラム、(c) 分取成分 1''~7'' の MALDI-質量スペクトル。(許可を得て Ref. 29 を元に作成)

2.4.7 グラディエントプログラムの検討

これまでの実験は、移動相の置換方法として、THF の割合が時間に対して直線的に変化する直線グラディエントプログラムを用いてきた。こうした方法では、二つの配位子の極性差が極僅かなクラスターの分離は困難である。そのような極性差が極僅かなクラスターに対しては、Figure 2-22 に示したようなステップグラディエントプログラムを用いることで、高分解能分離が実現されることが明らかになった。

Figure 2-23 に $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_n$ について得られた結果を示す。直線グラディエントを用いた場合、クロマトグラムは非常にブロードで、一つ一つの成分を分離することは困難である (Figure 2-23(b))。これは、直線グラディエントを用いた場合、このような極性差が僅かなクラスターを分離することは困難であることを意味している。一方、ステップグラディエントプログラムを用いた場合には、クロマトグラム中に明瞭なピーク分裂が観測された (Figure 2-23(c))。ステップグラディエントにおいて、ステップの高さ $\{h\}$ は移動相置換後の THF 濃度を表している。この実験ではステップ高さは $\{40\}$ に設定した。ステップグラディエントにより得られたクロマトグラムは調製物の MALDI-質量スペクトルの分布形状とよく一致している。各保持時間のフラクションを分取し、その化学組成を MALDI-質量スペクトルにより評価したところ、各フラクションには固有の化学組成を持つクラスターが存在した (Figure 2-23(d))。このことは、ステップグラディエントプログラムを用いれば、極性差が僅かな置換基をもつクラスターについても、高分解能で分離できたことを示している。また、このプログラムを用いた場合でも、極性が高い配位子を多く含むクラスターが先に移動相に溶出することが明らかになった。

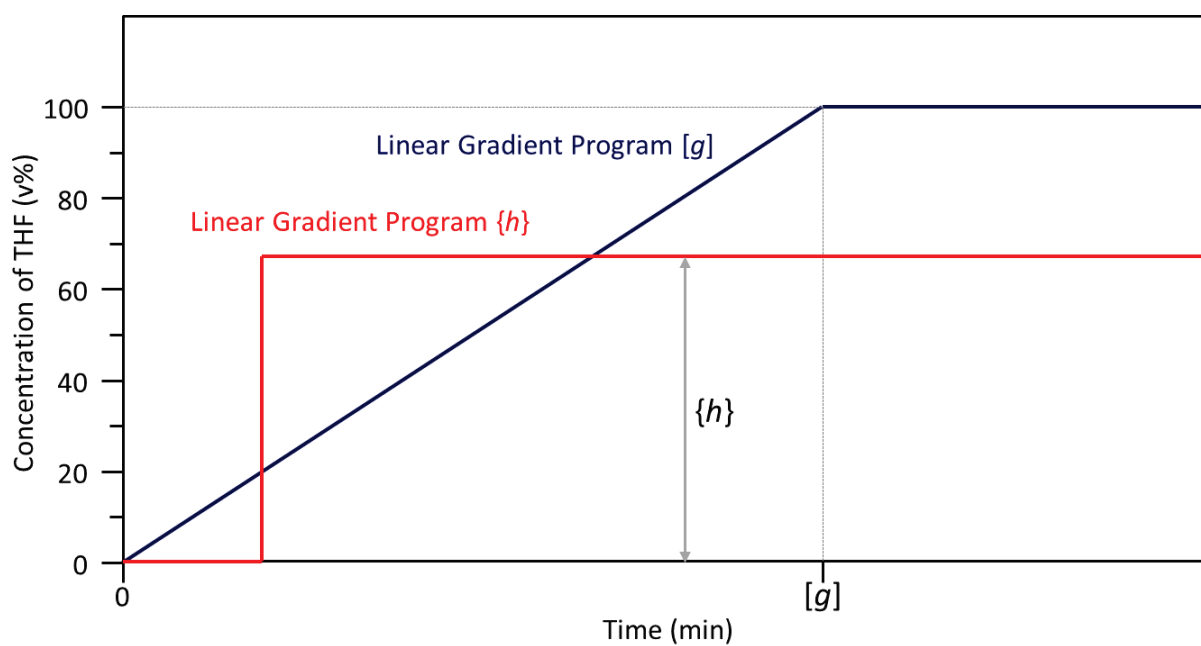


Figure 2-22. ステップグラディエントプログラム(赤)と直線グラディエントプログラム(青).
 (論文投稿中(Ref. 30))

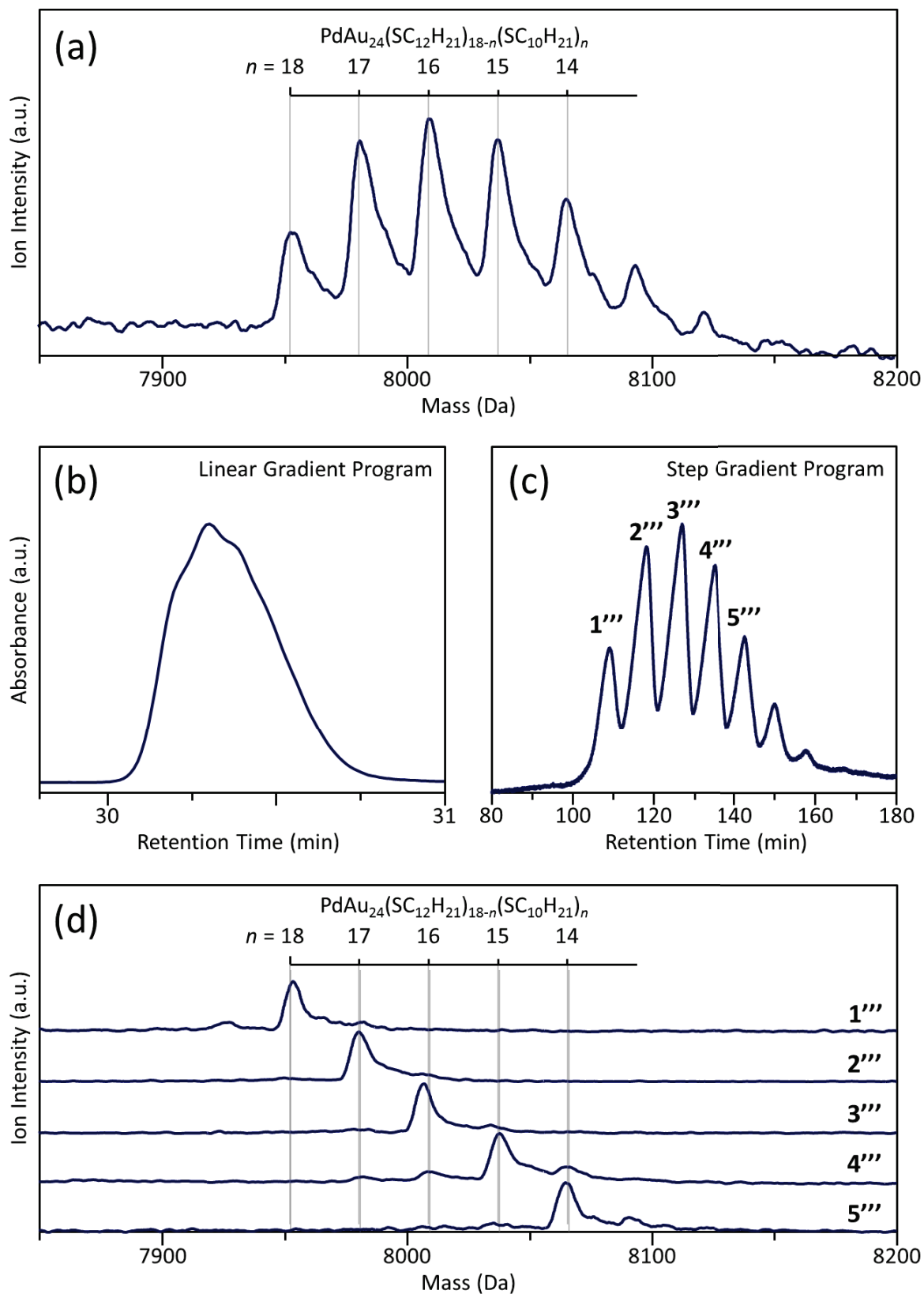


Figure 2-23. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_n$ の (a) 調製後の MALDI-質量スペクトル、(b)直線グラデーションを用いたクロマトグラム、(c) ステップグラデーションを用いたクロマトグラム、(d) 分取成分 1~5 の MALDI-質量スペクトル. (論文投稿中(Ref. 30))

ステップグラディエントを用いた場合、クラスターの分離分解能はステップの高さに依存して変化することが分かった。Figure 2-24(a) に異なるステップの高さで測定した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18-n}(\text{SeC}_{12}\text{H}_{25})_n$ のクロマトグラムを示す。ステップの高さが低くなると、全体の保持時間が長くなり、ピーク分裂が明瞭になっていった。ステップの高さを {20} まで下げると、ピーク分裂が明瞭になり、さらに各ピークの中にも複数のピーク構造が観測された (Figure 2-24(b))。このようなピーク構造は、直線グラディエントを用いた場合でも観測されたが、ステップグラディエントを用いた場合の方がより顕著に観測された。これらのピークは、化学組成は同じだが、チオレート配位子の配位サイトが異なる位置異性体に起因すると予想され、この結果はステップグラディエントプログラムを駆使すると位置異性体さえも比較的高分解能で分離できることを期待させる。

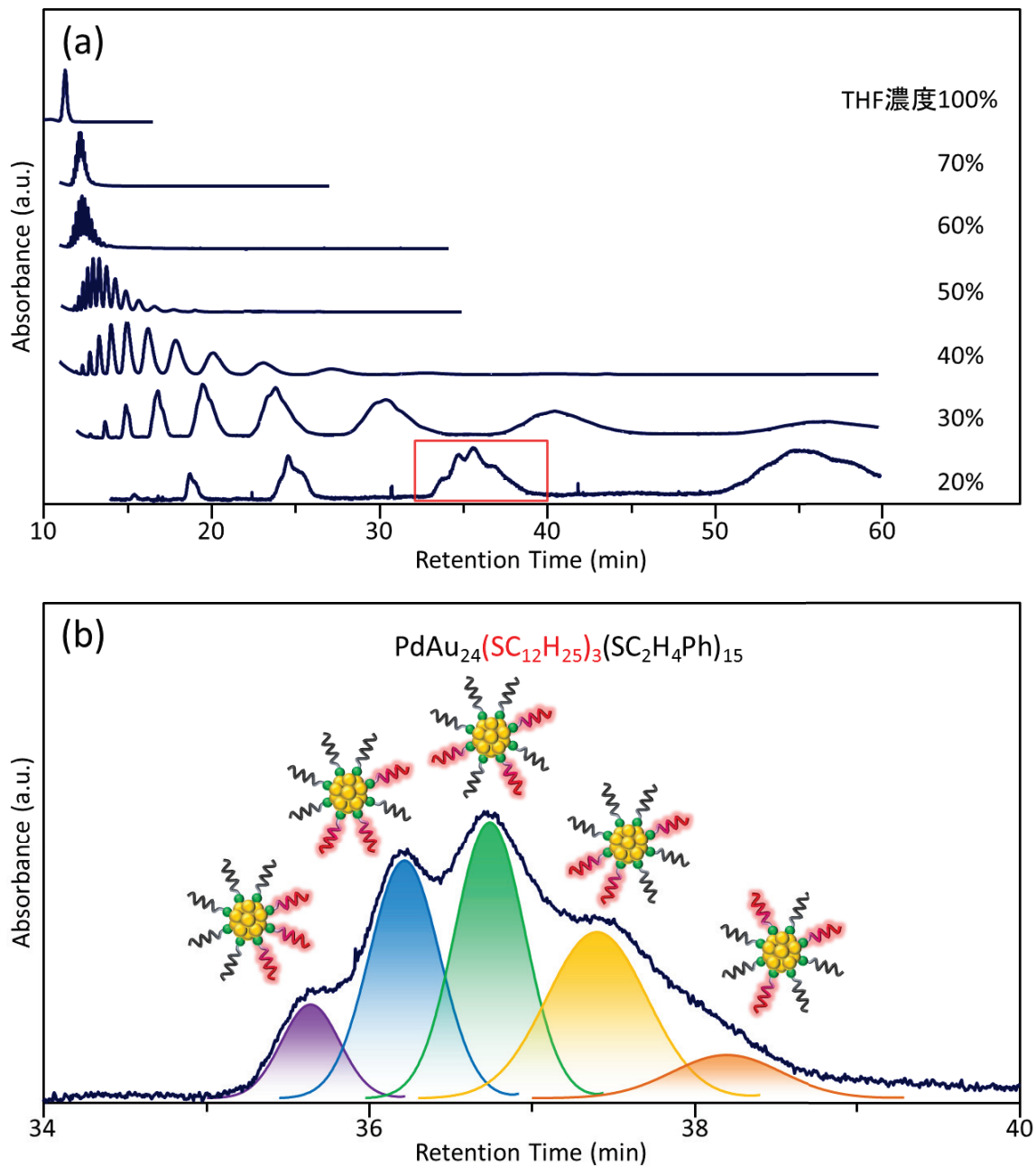


Figure 2-24. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ のステップグラディエントプログラムによる (a) ステップ高さ依存性クロマトグラム、(b) $\{h\}=20\%$ の $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{15}$ 付近の拡大クロマトグラム。(論文投稿中(Ref. 30))

こうした両者の分離分解能の違いには、移動相の置換方法が異なることで、両者の分離機構が異なることが関係していると予想される。移動相置換に直線グラディエントプログラムを用いた場合には、移動相を連続的に変化させることで、吸着物（クラスター）を極性の高い順に移動相に溶出させている。この際、固定相への吸着力が弱い（極性が高い）クラスターから順に溶出する。これは吸着クロマトグラフィーと類似した現象が主として生じていると予想される。一方、移動相置換にステップグラディエントプログラムを用いた場合、移動相はクラスターが溶解する溶媒へと突如に変化する。各クラスターには固定相-移動相間で固有の分配平衡が存在するため、各クラスターは分配平衡に従い、順に移動相に溶出する。ステップグラディエントを用いた場合、そうした分配平衡の違いによりクラスターは順に移動相に溶出されると予想される。この場合には分配クロマトグラフィーと類似した現象が主として生じていると予想される。

実際、両者のグラディエントプログラムを用いた場合、そのクロマトグラム形状は大きく異なっていた。Figure 2-25 に $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ のクロマトグラムの比較を示す。直線グラディエントプログラムを用いた場合は、保持時間の間隔は時間とともに短くなっていった (Figure 2-25(a))。一方、ステップグラディエントを用いた場合、保持時間の間隔は逆に長くなっていった (Figure 2-25(b))。このようなクロマトグラムにおける形状の違いは、両者の分離機構が異なることを示唆していると考えられる。各プログラムにおける分離機構については、今後更なる実験により明らかになることが期待される。

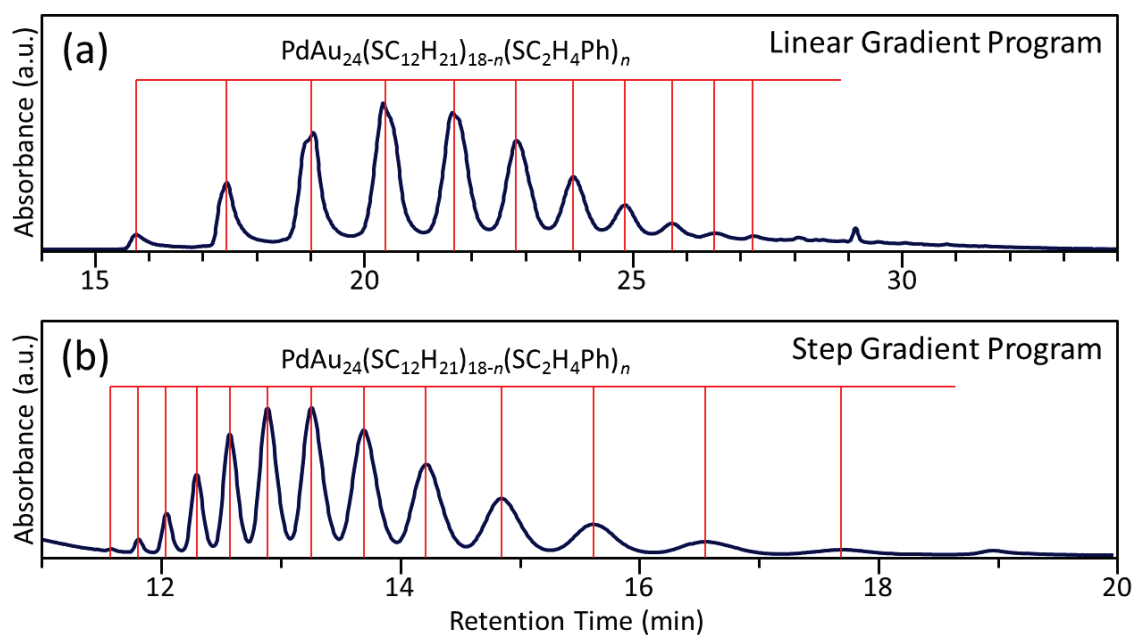


Figure 2-25. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_n$ のクロマトグラムのグラディエントプログラム依存性 (a) 直線グラディエントプログラム[40]、(b) ステップグラディエントプログラム{40}。(論文投稿中(Ref. 30))

2.4.8 クロマトグラフィーを用いた化学組成評価法への応用

ここでは、本手法の化学組成評価法としての利点について記述する。配位子交換反応は、金属クラスターに異なる配位子の導入を可能にする。こうした反応により交換された配位子数およびその分布については、一般的に質量分析によって評価されている。しかし、導入した配位子が、導入前の配位子と同程度の分子量を有している場合には、質量分析にて配位子の化学組成分布を評価することは容易ではない。一方、本手法は、金属クラスターの分子量ではなく、配位子の極性の違いにより分離している。このため、2種類の配位子に極性差があれば、そのようなクラスターについても配位子の組成分布を評価することが可能である。

一例として、Figure 2-26 に類似した分子量を有する $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ ($M_w = 201.39$)と SCH_2PhBr ($M_w = 202.09$) (Chart 2-1(e))に保護された $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$ について得られた結果を示す。いずれの反応条件で得られた $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$ についても、MALDI-質量スペクトル中 (Figure 2-26(a))にはブロードなピークのみが観測された。このようなスペクトルからは、交換された配位子の分布を評価することは困難である。各々の $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$ が同位体分布を有していることを考慮に入れると、本研究で主に使用した質量分析装置ではなく、超高分解能な質量分析装置を用いても、質量スペクトルから配位子組成分布を評価することは難しいと予想される。一方、これらの $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$ のクロマトグラム (Figure 2-26(b)) 中には明瞭なピーク構造が観測された。観測されたピークは 19 本あり、この数は $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$ ($n = 0\sim 18$) の配位子の組み合わせの数と一致している。得られたクロマトグラムにおいて、最も保持時間が長いピークは $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 由来のピークに帰属される。 SCH_2PhBr は $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ と比べ、極性の高い官能基を有しているため、 SCH_2PhBr の数の増加に伴い、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$ の保持時間は短くなっていったと解釈される。このように明瞭に分離されたクロマトグラムからは、その面積から容易に配位子組成分布を評価することができる。

以上のように本手法は、同程度の分子量を有する 2 種類の配位子で保護された金属クラスターの化学組成評価に対して、極めて高い威力を発揮することが明らかになった。

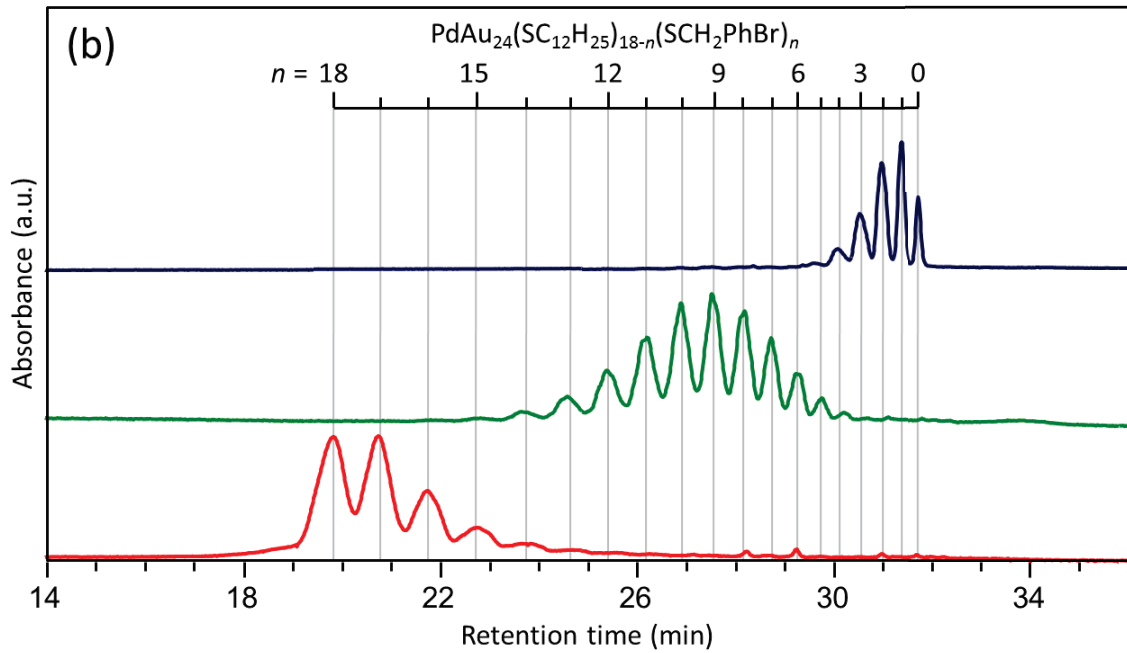
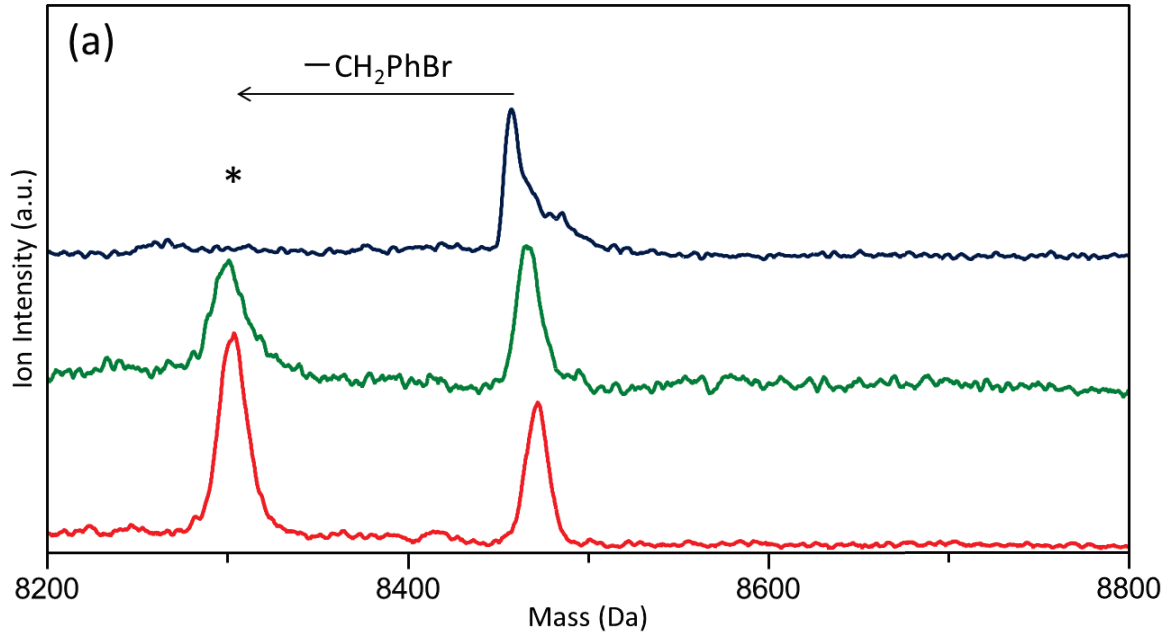


Figure 2-26. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SCH}_2\text{PhBr})_n$ の (a) MALDI-質量スペクトル、(b) クロマトグラム.
(論文投稿中(Ref. 30))

2.4.9 電子構造変遷の追跡

ここでは、配位子が一つ置き換わったことによる、クラスターの電子構造の変遷について述べる。チオラート保護金属クラスターは、別のチオラート配位子を導入することにより、クラスターの物理的/化学的性質を変化させることができる。配位子交換反応等で得られたクラスター混合物から、目的の化学組成を分離することができる本手法を用いれば、配位子一つの交換がクラスターの電子構造にどの程度影響するかを厳密に評価することができる。

Figure 2-27 に $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SPhF})_n$ について得られた結果を示す。混合物の調製は $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と FPhSH (Chart 2-1(b))による配位子交換反応を用いた (Figure 2-27(a))。得られた混合物に対して、直線グラディエントプログラムを用いてそれらを化学組成ごとに精密分離した (Figure 2-27(b)(c))。各分取成分の UV-Vis 吸収スペクトルを Figure 2-27(d)に示す。クラスター表面のチオラートが $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ から SPhF に置き換わっていくに従い、短波長側の吸収波長 (赤横線) が徐々に低エネルギー側にシフトしていく様子が見て取れる。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ において、これらの波長領域の吸収は配位子を含む軌道が関与していると解釈されている³²。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と同様な骨格構造をもつ $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ において、 SPhF のような電子吸引力性官能基の存在により、電子構造が徐々に変化していったと考えられる。

以上のように、精密合成された $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SPhF})_n$ の電子構造を評価することにより、配位子一つが交換されることによる影響を評価することができた。

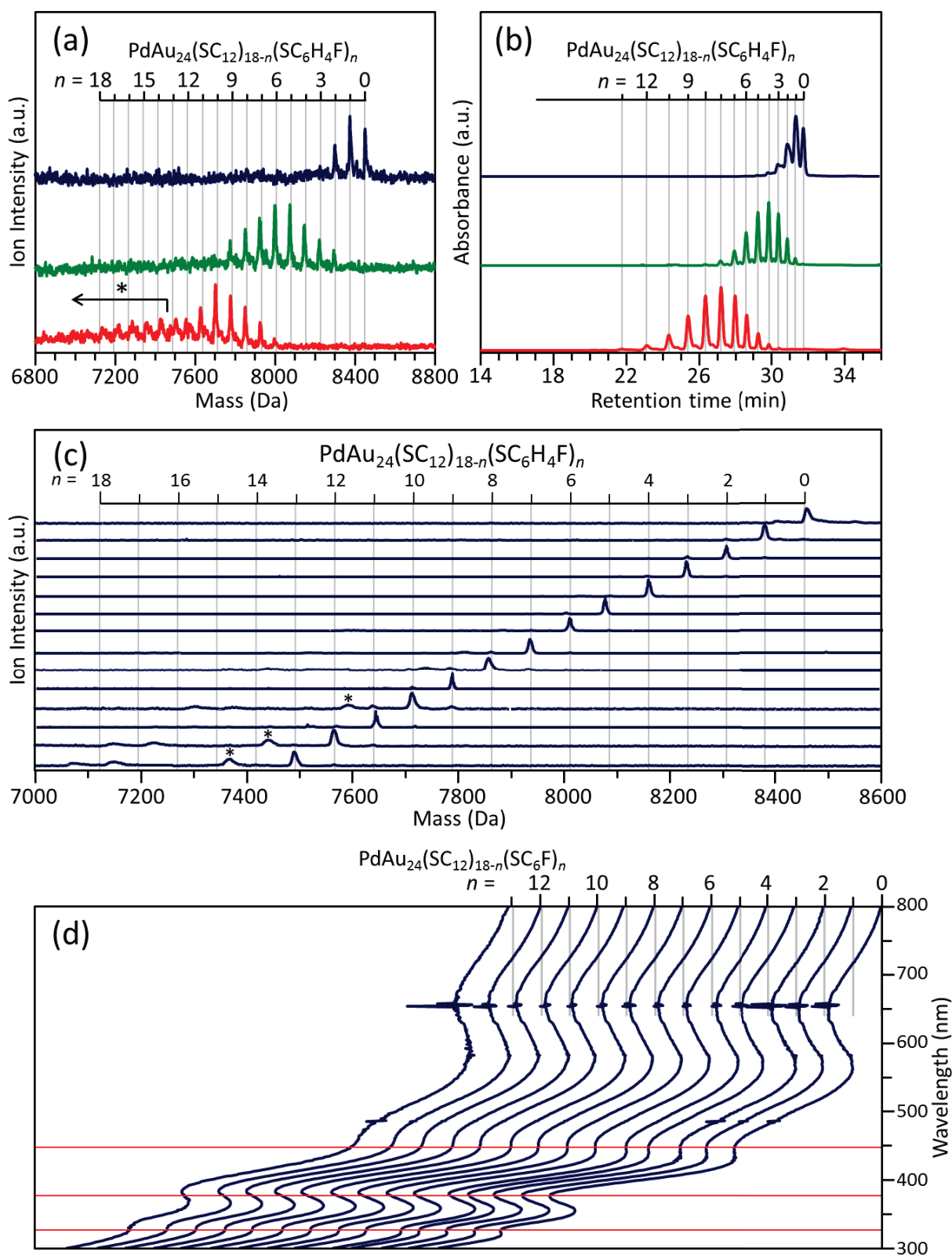


Figure 2-27. $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SPhF})_n$ の(a) 調製直後の MALDI-質量スペクトル、(b) クロマトグラム、(c) 分取成分の MALDI-質量スペクトル、(d) 分取成分の UV-Vis 吸収スペクトル. (論文投稿中(Ref. 30))

2.4.10 カラム・溶媒・温度の選択

ここでは HPLC で一般的に用いられている種々のパラメーターが、クラスターの分離能にどのような影響を与えるかについて、得られた結果を示す。分離能の評価には、以下の分離度 R_s (Eq (2-2)) を用いた (Chart 2-2)。ここで、 t_{RA} , t_{RB} はそれぞれ成分 A, B の保持時間、 W_A , W_B はそれぞれ成分 A, B のピーク幅を表す。 R_s が大きな値ほど高分解能で分離されたことを意味する。

$$R_s = 2 \frac{t_{RB} - t_{RA}}{W_B + W_A} \quad \text{Eq (2-2)}$$

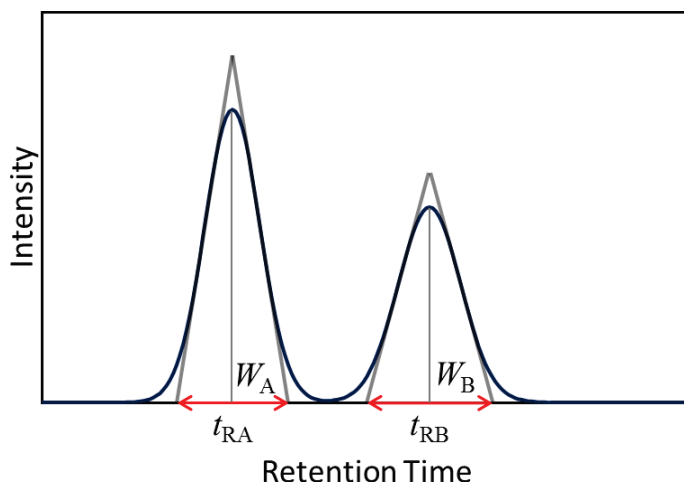


Chart 2-2. 分離度 R_s の計算.

(A) カラムについて

HPLC で一般的に使われている様々な種類のカラムについて、どのようなカラムが高分解能分離に適しているかを検討した。移動相は、極性カラムである C18、C8、Phenyl、Silica はメタノールと THF による直線グラディエントを、GPC は移動相として純トルエンを用いた。温度は 25°C に設定した。Figure 2-28 に $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ ($n=0\sim6$) のクロマトグラムのカラム依存性を示す。質量スペクトルと似たピーク形状を示すカラムは C18 と C8 のみだった。GPC カラムを用いた場合、ピークは分裂せず、高分解能分離は困難であった。GPC カラムは分子ふるい効果を利用して成分をサイズごとに分離するカラムである。GPC カラムでは表面配位子が一つ置き換わったことによるクラスターサイズの変化を利用した分離は難しいと考えられる。また、代表的な順相カラムである Silica を用いても分離は困難であった。Silica は充填材表面がアルキル鎖などで修飾されておらず、充填材表面には高い曲性を持つシラノール基などが存在する。従って、順相カラムにクラスター懸濁液を注入しても、高極性充填材は低極性クラスターを完全吸着することができない。そのため、クラスターがそのまま溶出してしまい、短い保持時間に強度が高く鋭いピークのみが観測されたと考えられる。Phenyl は逆相カラムの一種であるが、高分解能分離の実現は困難であった。この理由

は以下のように考えられる。Phenyl カラムの充填材表面には極性が高いフェニル基が存在し、これが $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の SBB 中のベンゼン環と π - π 相互作用する。しかし一方で、SBB は $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ よりも極性が高いため、移動相とも強く相互作用する。従って、全てのクラスターが移動相、充填材のどちらとも強く相互作用してしまい、各成分が溶出する順番が乱れ、結果として高分解能分離には至らなかったと考えられる。高分解能分離を示したのは C8 と C18 カラムであった。これらアルキル系逆相カラムの低極性充填材はクラスターの低極性 $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ と良く相互作用する一方、高極性 SBB は移動相とよく相互作用する。そのため、このような高分解能分離が行うことができたと考えられる。Table 2-2 にこれらのカラムを用いた際の R_s 値を示す。C8 を用いた場合のクラスターの保持時間は C18 よりも短かった。これは C8 の方が C18 よりもアルキル鎖が短く、極性が高いため、クラスターを保持しにくかったことが考えられる。そのため、 R_s は若干 C8 の方が C18 に比べ劣っている。まとめると、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ の精密分離に対して最も有効的なカラムは C18 カラムであることが分かった。

(B) 溶媒について

ここでは様々な低極性/高極性溶媒を用いた際のクロマトグラムの分解能の比較を行った。カラムは主に C18 カラムを用い、温度は 25°C とした。Figure 2-29 には、様々な高極性溶媒と低極性溶媒を用いた際の $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ ($n=0\sim 6$) のクロマトグラムを示す。また、Table 2-3 に各溶媒の組み合わせにおける R_s を記載した。いずれの溶媒の組み合わせにおいても、複数のピークが観測された。THF を固定し様々な高極性溶媒を用いた場合、メタノールを用いた際の分離度が全体的に高い値を示した。一方、メタノールを固定し様々な低極性溶媒を用いた場合は、THF を用いた際に最も高い値を示した。以上のことから、高極性/低極性溶媒の組み合わせとして、メタノールと THF を用いた場合が最も良い分離度を与えると結論した。

(C) 温度について

ここでは主にカラムオープンを用いて、カラムおよび溶媒の温度を変化させ、その分離度を各温度について比較した。移動相はメタノールと THF の直線グラディエントを用い、カラムは C18 を用いた。Figure 2-30 に様々な温度における $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-n}(\text{SBB})_n$ ($n=0\sim 6$) のクロマトグラムを示す。温度が高いほど全体の保持時間が短くなっている様子が見て取れる。Table 2-4 には各温度の R_s を記載した。高温ほど分解能が向上していた。一般的にカラムおよび溶媒の温度を上げると溶媒の粘性が低くなり、カラムの理論段高は低くなる。そのため分解能が向上したと考えられる。しかし、クラスターの安定性を考慮すると、高温ではクラスターが劣化する可能性が高い。 25°C でもクラスターを十分に分離することが可能であることから、 25°C を適切な分離条件と結論した。

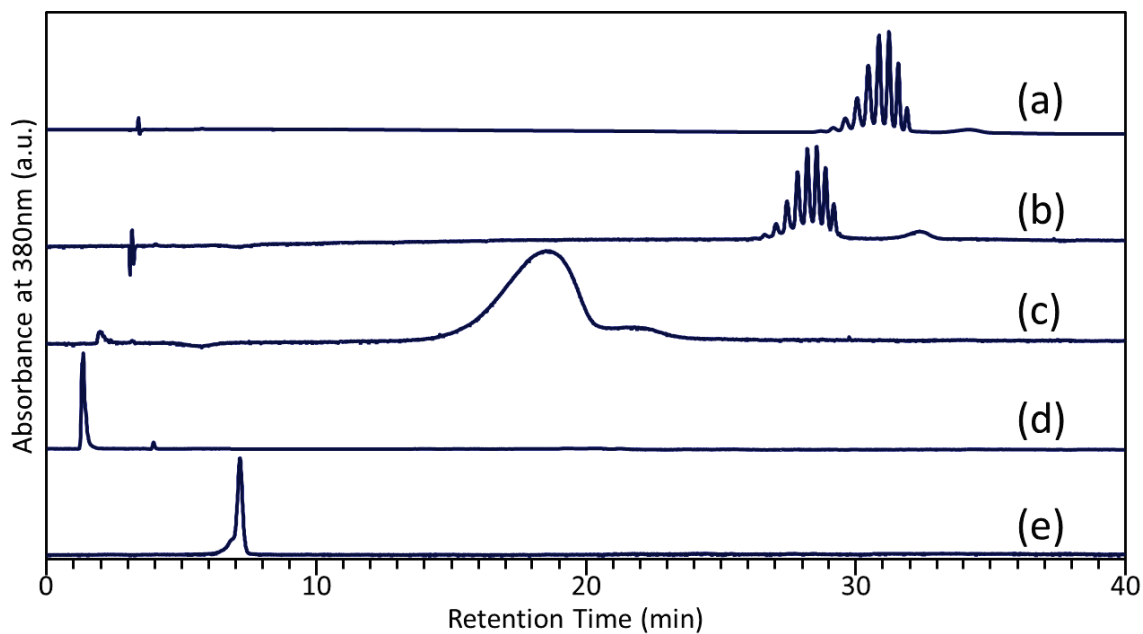


Figure 2-28. PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n ($n=0\sim6$)のクロマトグラムのカラム依存性. (a) C18、(b) C8、(c) Phenyl、(d) Silica、(e) GPC. (論文投稿中(Ref. 30))

Table 2-2. 分離度のカラム依存性.
(論文投稿中(Ref. 30))

Column	n	t_R	R_s
(a) C18	0	31.7	1.59
	1	31.4	1.59
	2	31.0	1.54
	3	30.7	1.41
	4	30.3	1.31
	5	29.8	
(b) C8	0	29.2	1.26
	1	28.9	1.29
	2	28.6	1.37
	3	28.2	1.35
	4	27.9	1.39
	5	27.5	

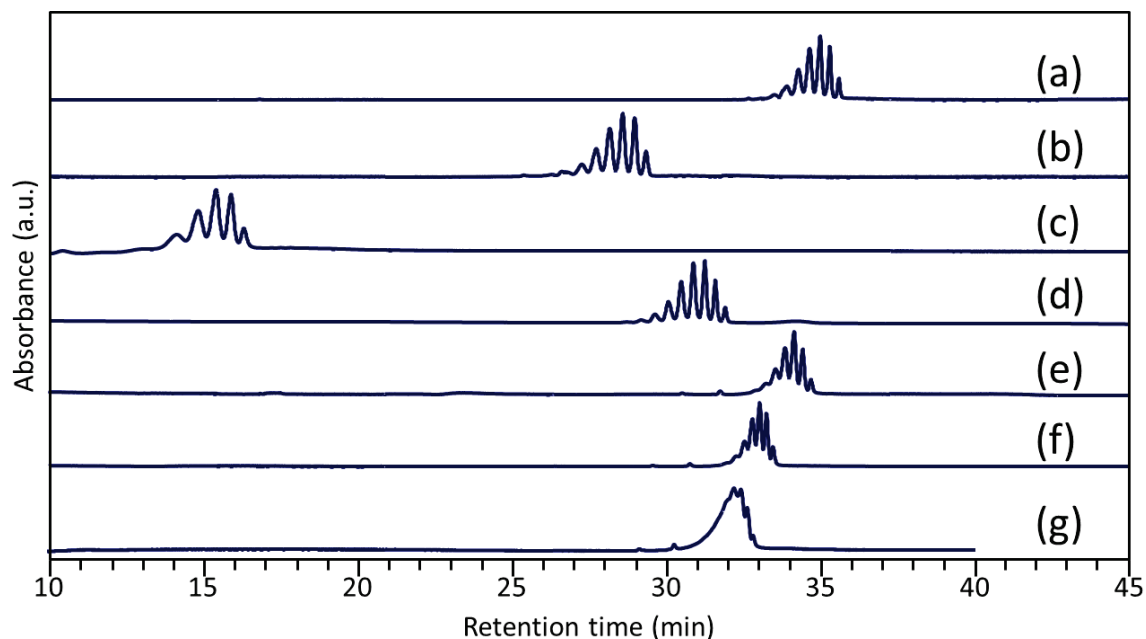


Figure 2-29. PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n ($n=0\sim6$)のクロマトグラムの溶媒依存性. (a) Acetonitrile × THF、(b) Ethanol × THF、(c) 1-Propanol × THF、(d) Methanol × THF、(e) Methanol × CH₂Cl₂、(f) Methanol × Benzene、(g) Methanol × Toluene. (論文投稿中(Ref. 30))

Table 2-3. 分離度の溶媒依存性. (論文投稿中(Ref. 30))

Solvent × THF	n	t_R	R_s	Methanol × Solvent	n	t_R	R_s
(a) Acetonitrile × THF	0	35.6	1.71	(d) Methanol × THF	0	31.7	1.59
	1	35.3	1.55		1	31.4	1.59
	2	35.0	1.43		2	31.0	1.54
	3	34.6	1.29		3	30.7	1.41
	4	34.3	1.14		4	30.3	1.31
	5	33.9			5	29.8	
(b) Ethanol × THF	0	29.3	1.55	(e) Methanol × CH ₂ Cl ₂	0	34.7	1.16
	1	29.0	1.38		1	34.4	1.08
	2	28.6	1.32		2	34.1	0.954
	3	28.2	1.22		3	33.8	0.827
	4	27.7	1.13		4	33.5	0.720
	5	27.3			5	33.2	
(c) 1-Propanol × THF	0	16.3	1.07	(f) Methanol × Benzene	0	33.5	1.04
	1	15.9	0.107		1	33.2	0.983
	2	15.4	0.958		2	33.0	0.896
	3	14.8	0.818		3	32.8	0.807
	4	14.1	0.713		4	32.5	0.715
	5	13.1			5	32.3	
(d) Methanol × THF	0	31.7	1.59	(g) Methanol × Toluene	0	32.8	0.849
	1	31.4	1.59		1	32.6	0.722
	2	31.0	1.54		2	32.4	0.592
	3	30.7	1.41		3	32.2	0.536
	4	30.3	1.31		4	31.9	0.514
	5	29.8			5	31.7	

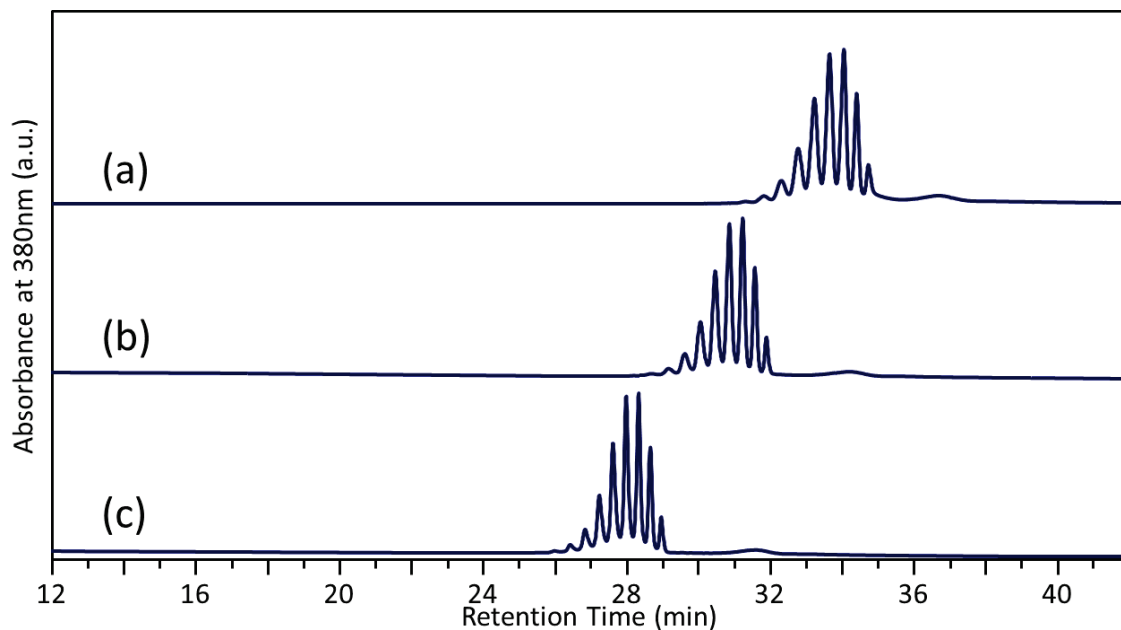


Figure 2-30. PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n ($n=0\sim6$)のクロマトグラムの温度依存性. (a) 0°C、(b) 25°C、(c) 50°C.

Table 2-4. 分離度の温度依存性.
(論文投稿中(Ref. 30))

Temperature	n	t_R	R_s
(a) 0°C	0	34.9	1.36
	1	34.6	1.34
	2	34.2	1.31
	3	33.8	1.22
	4	33.4	1.11
	5	33.0	
(b) 25°C	0	31.7	1.59
	1	31.4	1.59
	2	31.0	1.54
	3	30.7	1.41
	4	30.3	1.31
	5	29.8	
(c) 50°C	0	29.0	1.66
	1	28.7	1.65
	2	28.3	1.60
	3	28.0	1.59
	4	27.6	1.43
	5	27.2	

2.4.11 分取成分の安定性

最後に分取成分の安定性についても検討を行った。Figure 2-30 に分取成分 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_1(\text{SBB})_{17}$ のジクロロメタン溶液中での安定性を MALDI-質量スペクトルで追跡したものを示す。溶液放置後 4.0h 後においても $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_1(\text{SBB})_{17}$ という化学組成を維持している。このため、分取成分はクラスター間での配位子交換反応³¹ が起こりにくく、化学的に安定な成分であることがわかる。

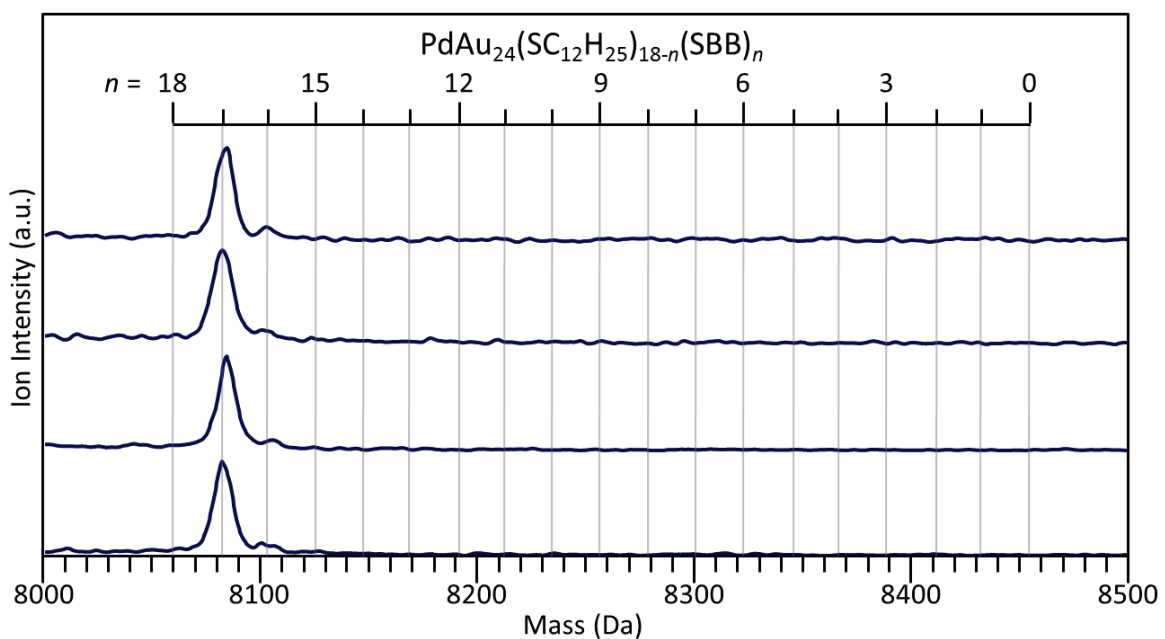


Figure 2-30. ジクロロメタン中での分取成分 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_1(\text{SBB})_{17}$ の MALDI-質量スペクトルによる安定性の追跡. (許可を得て Ref. 29 を元に作成)

2.5 まとめ

本研究では、逆相カラムとグラディエントプログラムを駆使した HPLC を用いることにより、二成分チオラートに保護された金属クラスターを、表面化学組成ごとに精密かつ系統的に分離する方法の確立に成功した。本研究で得られた方法は汎用性が高く、様々な配位子の組み合わせもしくは金属コアの種類を用いた場合においても適応可能であることが示された。クラスターの高分解能分離には二つの置換基の極性差を極力大きくする必要があることが明らかになった。さらに、高分解能化を実現する適切なグラディエントプログラムも見出した。本手法はクラスター研究における基盤技術として今後幅広く利用されると期待される。本研究により、チオラート保護金属クラスターの化学組成を厳密に制御することが実現した。将来的には物理的/化学的性質を厳密に制御されたクラスターの作成も可能となり、本研究成果はクラスターを用いた機能性材料開発への設計指針となることが期待される。

参考文献

- (1) D. Lee, R. L. Donkers, R. L. Whetten, G. Wang, A. S. Harper, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6193.
- (2) Y. Negishi, U. Kamimura, M. Ide, M. Hirayama, *Nanoscale*, **2012**, 4, 4263.
- (3) Z. Wu, R. Jin, *Nano Lett.*, **2010**, 10, 2568.
- (4) C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2594.
- (5) Y. Song, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7096.
- (6) Y. Song, T. Huang, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 116694.
- (7) Y. Kim, R. C. Johnson, J. T. Hupp, *Nano Lett.*, **2001**, 1, 165.
- (8) M.-Q. Zhu, L.-Q. Wang, G. J. Exarhos, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2656.
- (9) Y. Negishi, H. Tsunoyama, Y. Yanagimoto, T. Tsukuda, *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1638.
- (10) C. L. Heinecke, T. W. Ni, S. Malola, V. Mäkinen, O. A. Wong, H. Häkkinen, C. J. Ackerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13316.
- (11) Z. Tang, D. A. Robinson, N. Bokossa, B. Xu, S. Wang, G. J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16037.
- (12) D. Zanchet, C. M. Micheel, W. J. Parak, D. Gerion, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.*, **2001**, 1, 32.
- (13) C. J. Ackerson, P. D. Jadzinsky, G. J. Jensen, R. D. Kornberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2635.
- (14) J. G. Worden, Q. Dai, A. W. Shaffer, Q. Huo, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3746.
- (15) S. Park, K. Hamad-Schifferli, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 7611.
- (16) S. Knoppe, R. Azoulay, A. Dass, T. Burgi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 20302.
- (17) R. L. Wolfe, R. W. Murray, *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 1167.
- (18) S. Xie, M. C. Paa, Y. Zhang, S. Shuang, W. Chan, M. M. F. Choi, *Nanoscale*, **2012**, 4, 5352.
- (19) Y. Negishi, C. Sakamoto, T. Ohyama, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 1642.
- (20) Y. Li, O. Zaluzhna, B. Xu, Y. gau, L. M. Modest, Y. Y. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2092.
- (21) H. Qian, Y. Zhu, R. Jin, *ACS Nano*, **2009**, 3, 3795.
- (22) R. Guo, Y. Song, G. Wang, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2752.
- (23) V. R. Jupally, R. Kota, E. V. Dornshuld, D. L. Mattern, G. S. Tschumper, D.-e. Jiang, A. Dass, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 20258.
- (24) M. S. Devadas, K. Kwak, J.-W. Park, J.-H. Choi, C.-H. Jun, E. Sinn, G. Ramakrishna, D. J. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 1497.
- (25) Y. Niihori, W. Kurashige, W. Matsuzaki, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2013**, 5, 508.
- (26) M. Zhu, W. T. Eckenhoff, T. Pintauer, R. Jin, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 14221.
- (27) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 6219.
- (28) I. Dolamic, S. Knoppe, A. Dass, T. Bürgi, *Nat. Commun.*, **2010**, 3, 798.
- (29) Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep, Y. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4946.
- (30) Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida, Y. Negishi, Submitted.
- (31) Y. Song, T. Huang, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11694.
- (32) M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5883-5885.

第3章

配位子交換反応における パラジウムドーブの効果

3.1 背景

3.1.1 異原子ドーピング

チオラート保護金属クラスターを高機能化させる手段の一つとして、クラスターに異原子をドーピングさせるという方法が挙げられる。特に、チオラート保護金クラスター $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ に、異金属原子をドーピングする研究は盛んに行われている。2009年 Fields-Zinnaらは Au^{3+} と Pd^{2+} をチオール存在下で同時に還元して調製した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ を含む混合物中に、魔法数金クラスターにPd原子がドーピングされた $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ が合成されたことを報告した。¹ それに続いて、様々な研究グループが実験的あるいは計算的手法を用いて、異原子ドーピングされた $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ の安定性や構造、物理的性質などについて研究を行ってきた。

我々の研究室では $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にPd一原子のみをドーピングした $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ の単離に成功し、魔法数クラスターの安定性をさらに向上させることに成功した。² 同様に、魔法数クラスター $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ にはPd原子が0, 1, 2個しかドーピングされず、ドーピングされたクラスターは $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ よりも高い安定性を示すことを明らかにした。³ また我々はAuと同族のAgやCuのドーピング効果についても研究を行っており、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にAgをドーピングすると複数のAg原子が容易に混和し、Agドーピング数に応じてHOMO-LUMOギャップエネルギーが増加し、クラスターの電子構造や発光波長を連続的に変化させることに成功した。⁴ さらに、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にCuをドーピングすると、ドーピング数に応じてHOMO-LUMOギャップエネルギーを減少させることが明らかとなった (Figure 3-1)。⁵ これらの研究の他にも、他の研究グループでは、チオラート保護魔法数金クラスターへの異原子ドーピングとして、 $\text{PtAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Ag}_n\text{Au}_{38-n}(\text{SR})_{24}$ 、 $\text{Au}_{144-n}\text{Pd}_n(\text{SR})_{60}$ 、 $\text{Au}_{144-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{60}$ などの異原子ドーピングクラスター合成に成功している。⁶⁻⁹

さらに、量子化学計算の結果よりCrやMn、Feなどの磁性金属をドーピングすることにより、クラスターに磁気特性を付与することが可能であるといわれている。¹⁰ このように、異原子ドーピングは魔法数金クラスター $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ に新しい物理的/化学的性質を付与するのに有効な手段である。

3.1.2 配位子交換反応の反応速度

前章で述べた通り、一般的に配位子交換反応は、クラスター表面のチオラート配位子が導入されたチオールによって次々に置き換わっていく反応である。この際、生成物の交換された配位子数には確率論的な分布が発生しつつ、反応時間と共に交換配位子数の平均値は増加する。従って、配位子交換反応における配位子の交換のされやすさの指標として、配位子交換の反応速度の大きさが挙げられる。すなわち、ある時間の平均交換配位子数が多い程、配位子交換反応の反応速度が早く、配位子が交換されやすいといえる。チオラート保護金属クラスターにおける高機能化の手段としては、配位子の二成分化も非常に有効な手段である。そのような機能性クラスター材料の創生には、目的配位子の導入を容易にする、すなわち配位子交換反応の速度を向上させる何らかの方法が必要である。

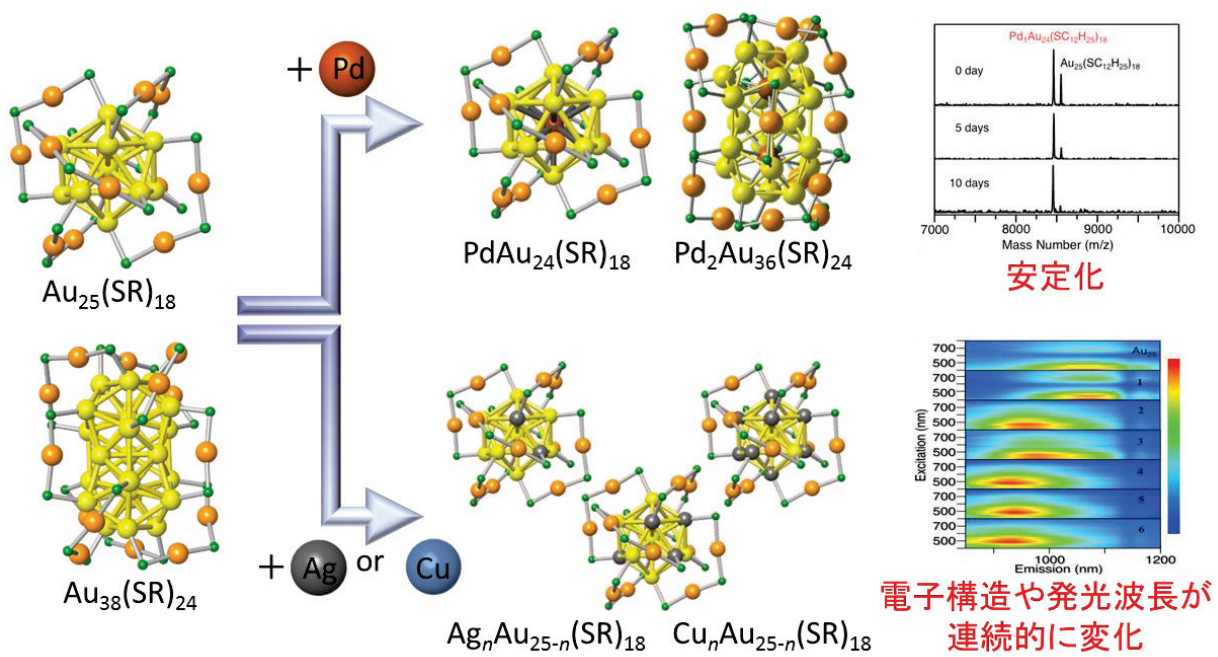


Figure 3-1. チオラート保護金クラスターの異原子ドーピングによる高機能化の例。(許可を得て Ref. 2~4 を元に作成)

3.2 目的

本章では、配位子交換反応を用いた二成分チオラート保護金属クラスターの試料調製時に偶然発見した、配位子交換反応における異原子ドーピングの効果について、その研究成果を記した。PdAu₂₄(SR)₁₈ と Au₂₅(SR)₁₈ の導入チオールとの配位子交換反応の反応速度を比較し、チオラート保護金属クラスターにおける異原子ドーピングの効果について、新たな知見を得る事を目的とした。

3.3 実験

3.3.1 試薬および分析装置

・試薬

使用した試薬および溶媒は、それ以上の処理を行わず使用した。塩化金酸・四水和物 (HAuCl₄·4H₂O) は田中貴金属で購入した。塩化パラジウム酸ナトリウム・三水和物 (Na₂PdCl₄·3H₂O)、臭化テトラオクチルアンモニウム ((C₈H₁₇)₄NBr = TOABr)、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄)、1-ヘキサチオール (C₆H₁₃SH)、1-オクタンチオール (C₈H₁₇SH)、1-デカンチオール (C₁₀H₂₁SH)、1-ドデカンチオール (C₁₂H₂₅SH)、1-ヘキサデカンチオール (C₁₆H₃₃SH)、メタノール、アセトン、トルエン、ジクロロメタンは和光純薬で購入した。過塩素酸テトラブチルアンモニウム ((C₄H₉)₄ClO₄)、2-フェニルエタンチオール (PhC₂H₄SH)は東京化成で購入した。超純水は 18.2MΩ·cm の Milli-Q water を用いた。trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile (DCTB)は Fulka で購入した。

・リサイクル型クロマトグラフ

クラスターの精製を行うためのリサイクル型クロマトグラフは Japan Analytical Industry の LC-9201 を使用した。サイズ排除カラムは Waters の Ultrastyrigel (pore size 10³Å, 5μm, 19mm I.D.×300mm)を使用し、溶媒はトルエンを用いた。流速は 2.4mL/min、検出波長は 290nm に設定した。

• ESI-質量分析装置

エレクトロスプレーイオン化(ESI-)質量分析装置は Bruker の Fourier 変換型の Solarix を用いた。トルエン:アセトニトリル=1:1 の混合溶媒にクラスターを溶解し 1mg/mL のクラスター溶液を調製した。スプレーの際の流速は 800 μ L/h とした。

• MALDI-質量分析装置

マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI-)質量分析装置は Applied Biosystem, Voyager Linear RD VDA 500 を用いた。レーザーは N₂ レーザー(337nm)を使用した。クラスターとマトリックス比は 1:1000 とした。サンプルに 1mg/100 μ L の DCTB/CH₂Cl₂ を適量加えてよく混ぜた。サンプルをステンレスプレートに乗せて通常の設定にて負イオンモード、リニアモードにて質量スペクトルを測定した。

3.3.2 チオラート保護金属クラスターの合成

配位子交換前の前駆体ドデカンチオラート保護金属 25 量体クラスターを以下の方法で精密合成した。

(A) [PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ の合成

[PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ の合成は前章の方法を用いた。

(B) [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻ の合成

[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻ の合成は前章に記述した方法を用いた。

(C) [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ の合成

0 価のドデカンチオラート保護金 25 量体クラスター[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ の合成は以下のように行った (Figure 3-2)。調製した[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻ をアセトンに溶解させて、常温で 3 日以上攪拌した。アセトンを除去し、黄褐色の沈澱が得られた。溶媒を除去し、アセトン不要成分をトルエンに溶解させ、リサイクル型サイズ排除クロマトグラフを用いてクラスターを精製することによって、高純度の 0 価の金 25 量体クラスター[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ を得た。

3.3.3 配位子交換反応の追跡

配位子交換反応の追跡は MALDI-質量分析を用いて行った (Figure 3-3)。まず、合成した前駆体 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ または $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ $0.14\mu\text{mol}$ を反応容器に分け取り、 $500\mu\text{L}$ のジクロロメタンまたはトルエンに溶かした。クラスターの物質量は正確さを期すため、紫外可視吸収スペクトルとモル吸光係数を用いて測り取った。クラスター溶液に 1000 倍の物質量 ($140\mu\text{mol}$) の交換チオールとして 1-アルカンチオール ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$, $n = 6, 8, 10, 16$) または 2-フェニルエタンチオール ($\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$) を加え、配位子交換反応を開始させた。反応開始後、10 分ごとに $5\mu\text{L}$ の溶液を採取し、過剰のチオールをメタノールで洗浄した。各反応時間で得られたサンプルに対して、その化学組成を MALDI-質量分析を用いて評価し、交換されたチオラート配位子数の平均値を算出した。

3.3.4 平均交換配位子数の算出

前駆体 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ または $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と交換チオール RSH との反応で得られた反応物に対して、その交換されたチオラート配位子数の平均を算出した。配位子交換反応開始後、任意の反応時間 t (min) で採取したサンプルの MALDI-質量スペクトルにおける各成分 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-x}(\text{SR})_x$ または $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-x}(\text{SR})_x$ の強度を $I(x,t)$ で表す。ここで、 x はクラスター表面の交換チオラートの数である。反応時間 t (min) における交換されたチオラート配位子の平均交換配位子数 x_{ave} は以下の式(Eq. 3-1)を用いて計算した。

$$x_{\text{ave}} = \sum_{x=0}^{18} x \left(\frac{I(x,t)}{\sum_{y=0}^{18} I(y,t)} \right) \quad \text{Eq. 3-1.}$$

得られた x_{ave} を反応時間 t (min) に対しプロットし、配位子交換反応速度を PdAu_{24} と Au_{25} について比較した。比較は各種交換チオールや溶媒の種類などの実験条件をそろえて比較した。

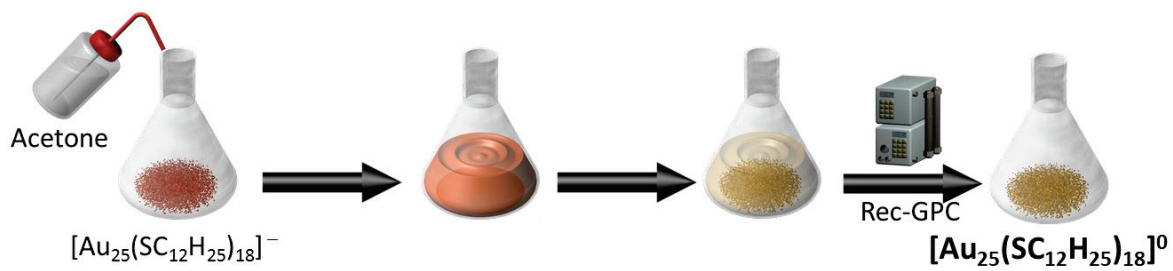


Figure 3-2. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ の合成手順.

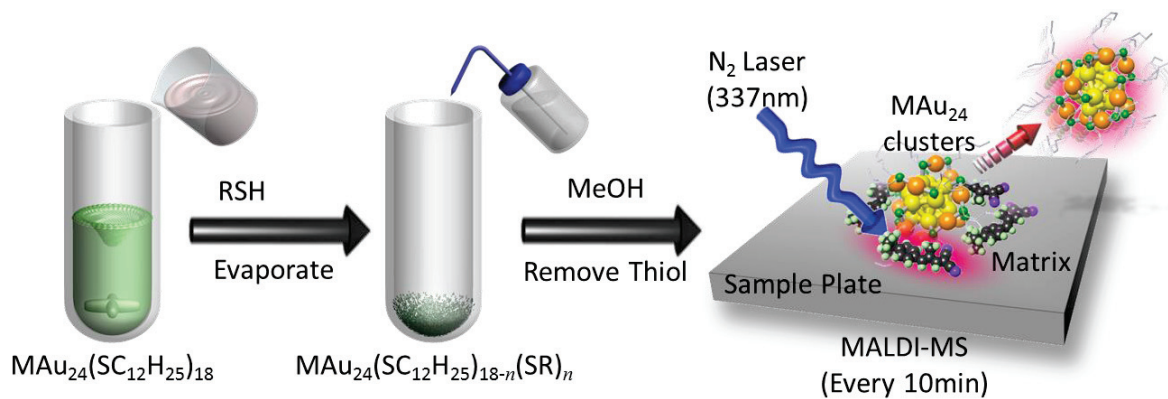


Figure 3-3. 配位子交換反応の追跡手順. M = Pd⁰, Au⁻, Au⁰ を用いた.

3.4 結果と考察

3.4.1 クラスターの精密合成と電荷状態の決定

Figure 3-4(a),(b)にそれぞれ合成した $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のESI-質量スペクトルを示す。これまでの報告により、合成直後の $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ は-1価の電荷状態であることが実験的に報告されている。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のESI-質量スペクトルは負イオンモードにて-1価の電荷で観測されたことから、合成した金クラスターは負イオンであり、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$ であることを確認した。一方、我々は以前、合成した $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は0価の電荷状態であることを報告した。² これを実証するため $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ のESI-質量スペクトルを測定した。ESI-質量スペクトル測定において、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ を溶解させた溶液に対しエレクトロスプレーを行っても、正/負どちらのイオンモードにおいても、イオンは観測できなかった。そこで少量の過塩素酸テトラブチルアンモニウム $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ を溶液に溶かし、エレクトロスプレーしたところ、正イオンモードにて+1価の $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}][(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{+}$ の質量電荷比に帰属されるピークが観測された。この結果から、Pdドーピングされたクラスターは中性であり、 $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ で合成されると決定した。

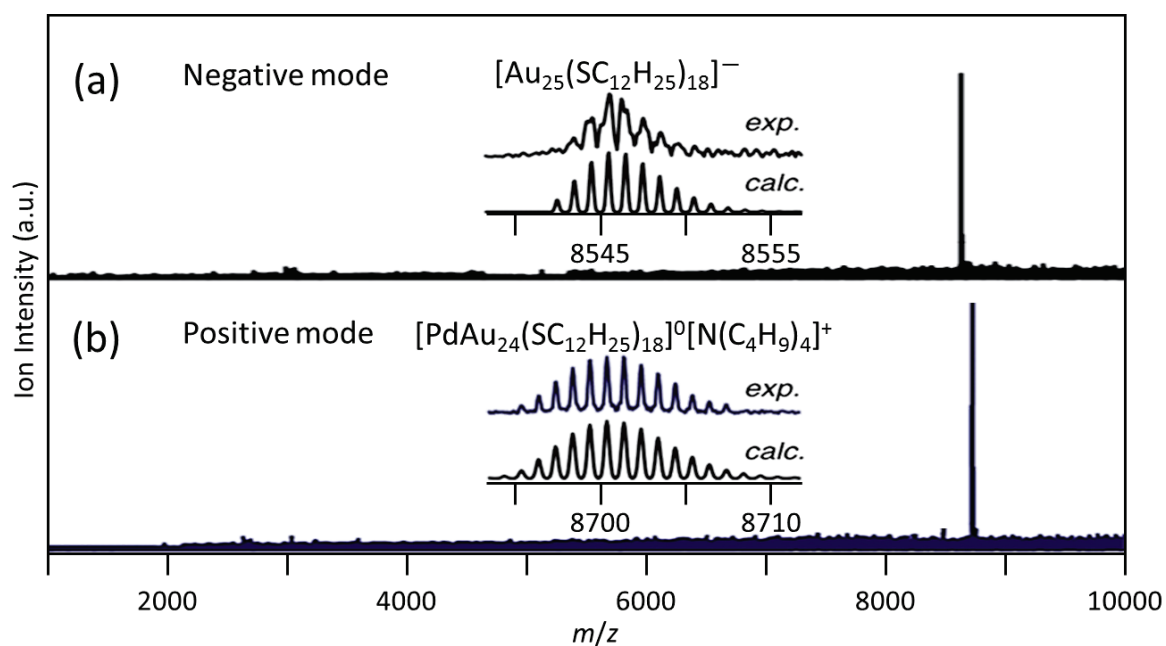


Figure 3-4. 合成したクラスターの ESI-質量スペクトルと同位体分布計算結果の比較 (a) $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ と (b) $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

3.4.2 配位子交換反応の反応速度の比較

Figure 3-5に $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ をジクロロメタン中で反応させた時の各反応時間における生成物のMALDI-質量スペクトルを示す。各ピークは $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-x}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_x$ に帰属された。また、反応時間の経過と共に、交換チオラート(SC_6H_{13})の数 x が増加していき、平均の交換配位子数が時間とともに増加していく様子も見て取れる。このことは、時間とともに目的とする配位子交換反応が進行し、クラスター表面の $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ が徐々に SC_6H_{13} に置き換わっていく事を示している。また、Figure 3-6に $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ をジクロロメタン中で反応させた時の各反応時間における生成物のMALDI-質量スペクトルを示す。各ピークは $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-x}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_x$ に帰属でき、 PdAu_{24} と同様に時間の経過と共に配位子交換反応が進行している事を確認した。同様な配位子交換反応は他の交換チオールや溶媒を用いた場合でも観測された (Figure 3-7~3-20)。

各反応時間における平均の交換配位子数 x_{ave} をEq. 3-1によって算出した。Tab. 3-1には、各反応条件での反応時間100分における $x_{\text{ave}}(100)$ をまとめた。Figure 3-21 (a)-(f)に各交換チオールと反応溶媒を用いた場合の反応時間に対する平均交換配位子数 x_{ave} のプロットを示す。各反応条件において、どの反応時間においても $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ は $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ よりも約1.5~4.2倍程度の x_{ave} の値を持つことが分かる。これはすなわち、金25量体クラスターにPd一原子がドーピングされたことにより、交換チオールとの配位子交換反応速度が向上したことを意味する。

なお、今回用いた配位子交換反応では反応速度だけが異なり、最終的に置き換わる平均交換配位子数はクラスターの種類で変わらない事を確認しておく。Figure 3-22に各クラスターと C_8SH をジクロロメタン中で反応させ、十分な時間が経過した後の生成物のMALDI-質量スペクトルを示す。実験条件 $[\text{RSH}]:[\text{cluster}]=1000:1$ の条件では、交換チオールが大過剰量存在するため、クラスター表面のほぼ全ての配位子が SC_8H_{17} で置き換えられていることが分かる。このことから、Pdドーピングにより反応速度のみが向上し、最終生成物の表面化学組成はPdドーピングの有無に関係ないことが言える。

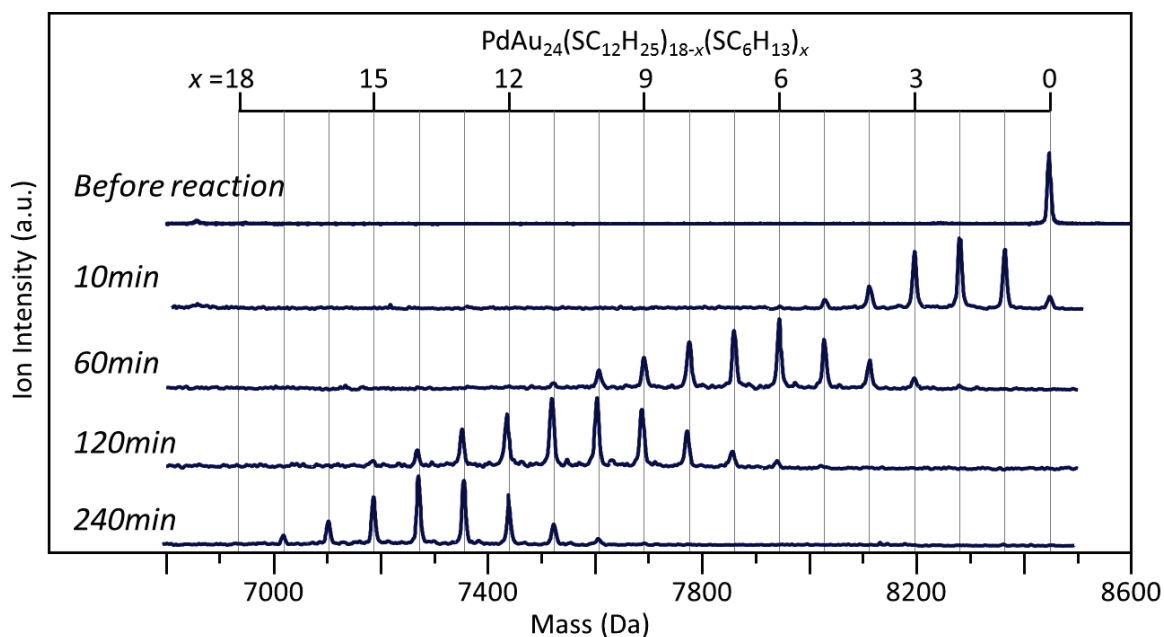


Figure 3-5. $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

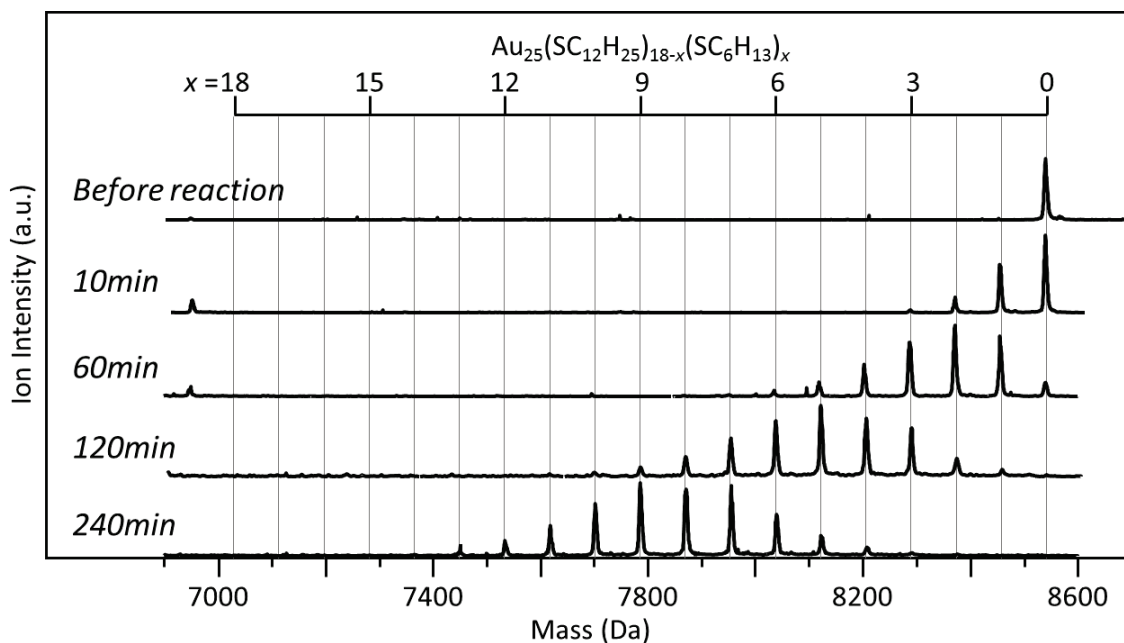


Figure 3-6. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

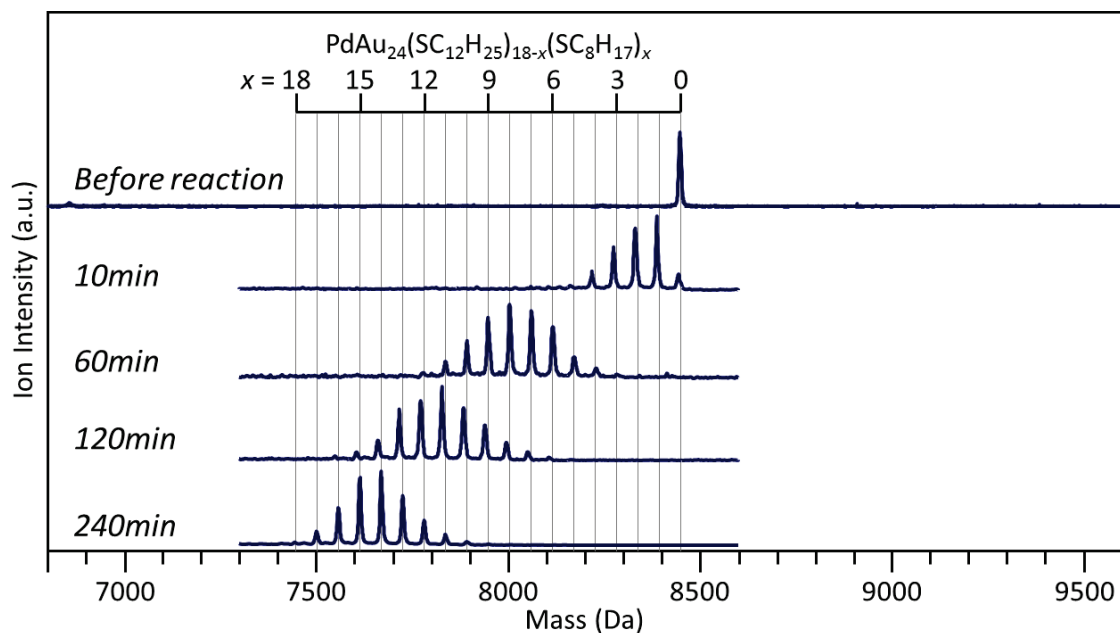


Figure 3-7. $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

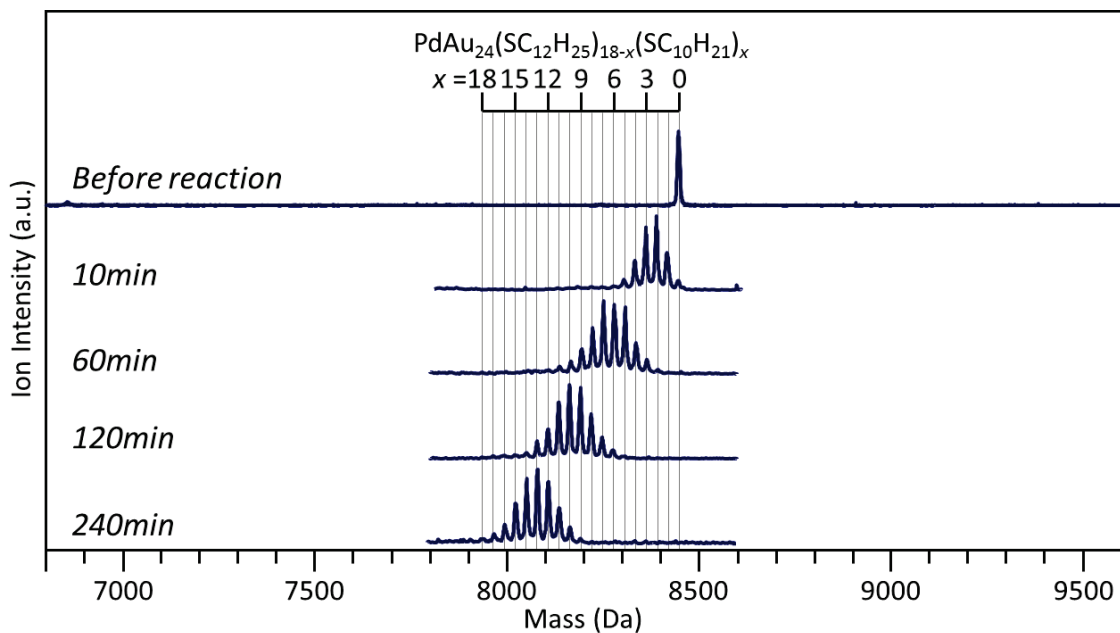


Figure 3-8. $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

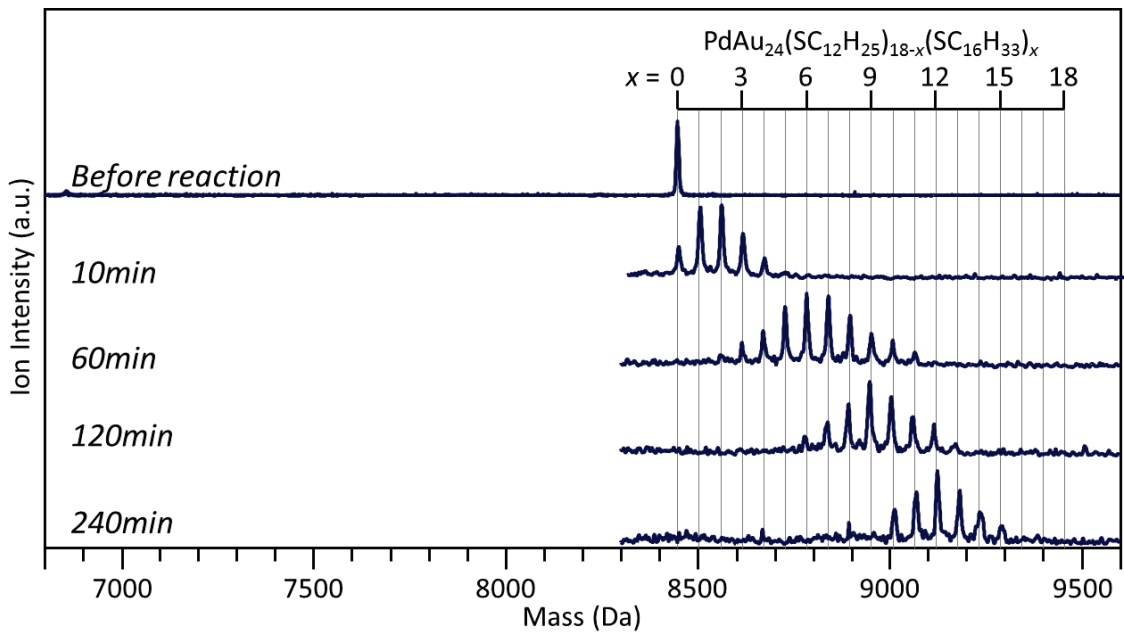


Figure 3-9. $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

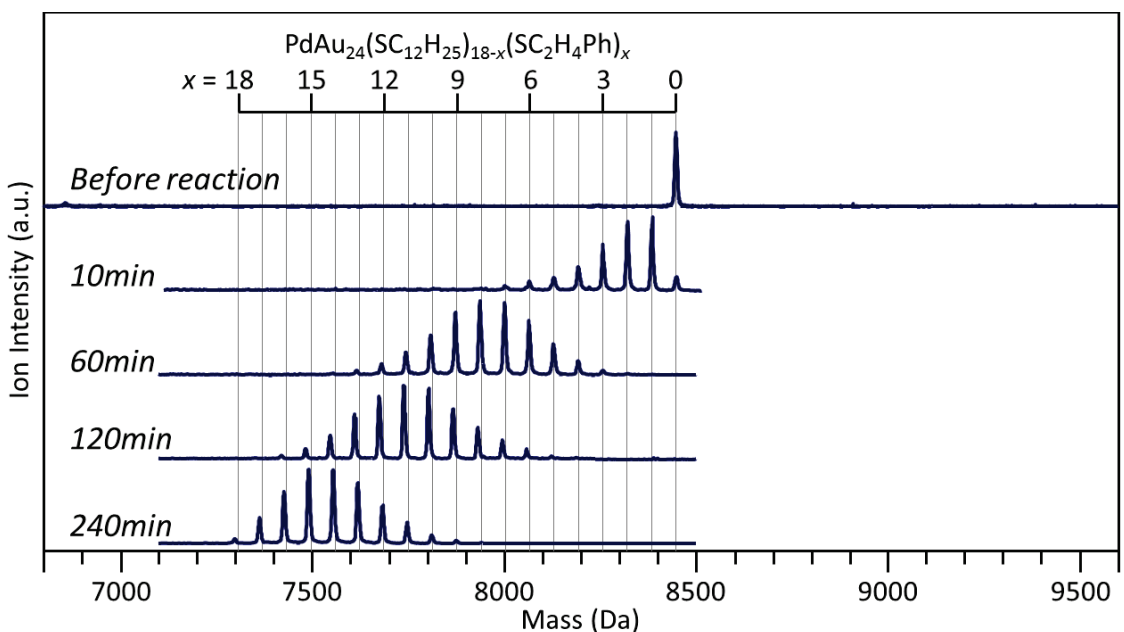


Figure 3-10. $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

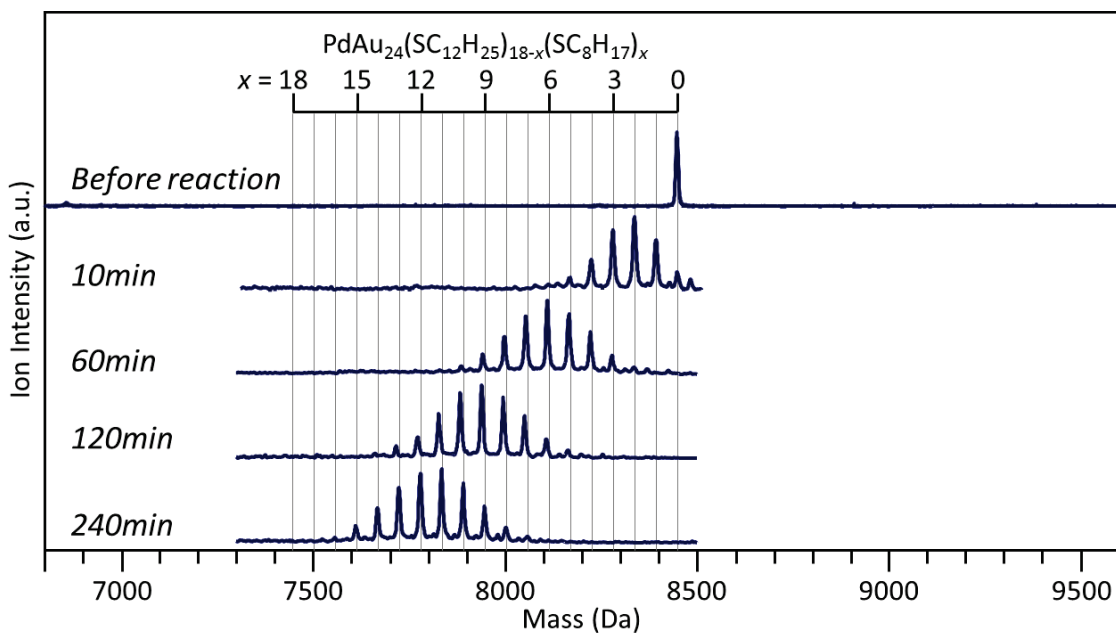


Figure 3-11. $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のトルエン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

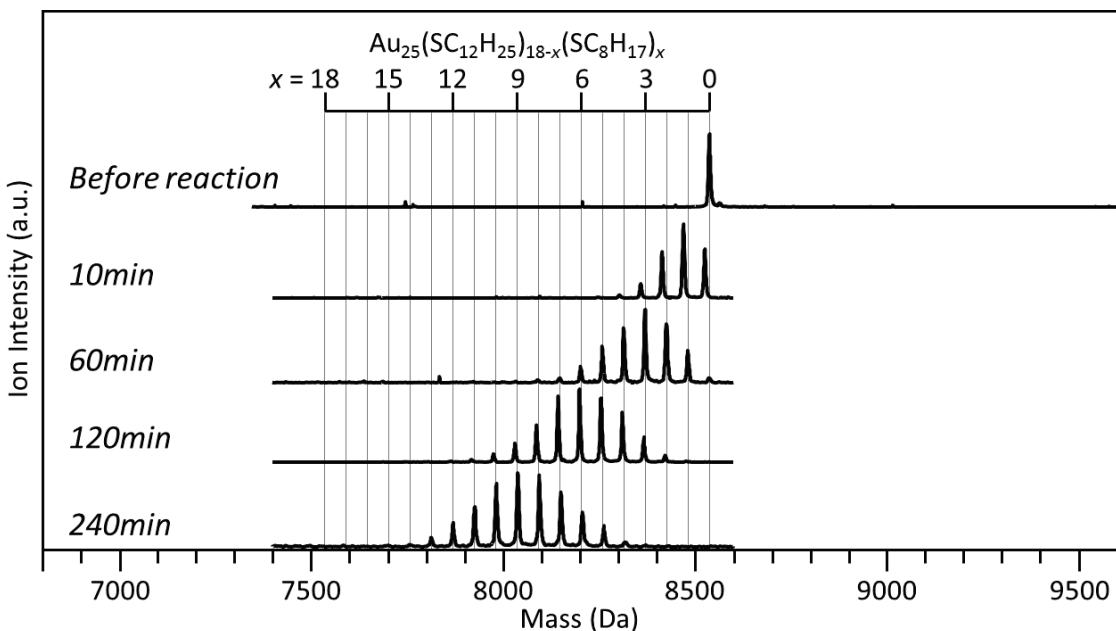


Figure 3-12. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

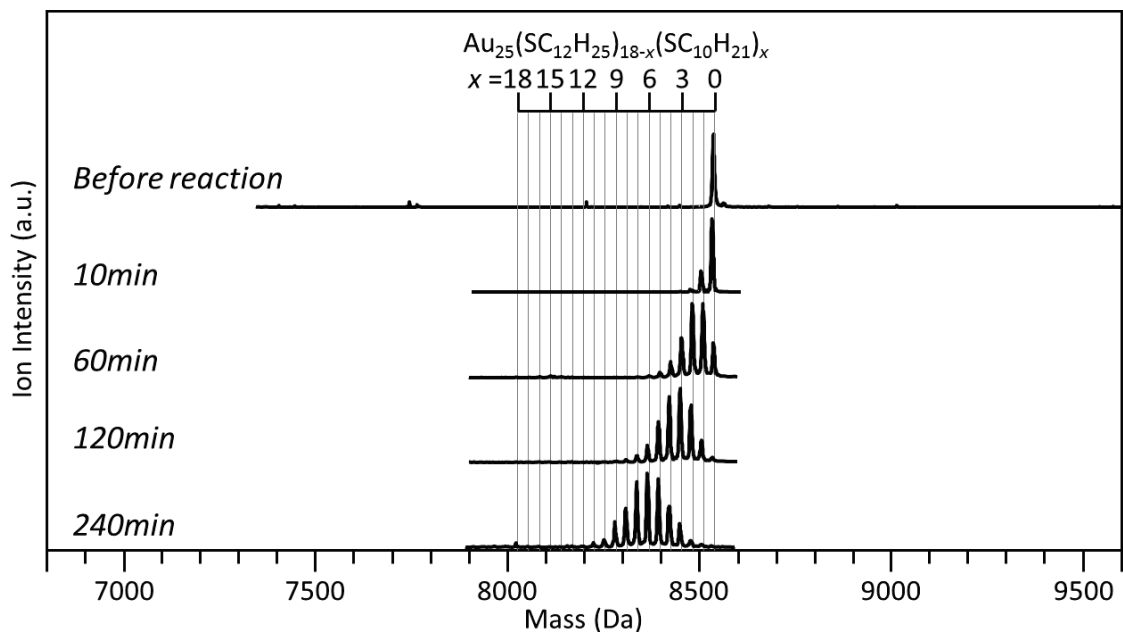


Figure 3-13. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

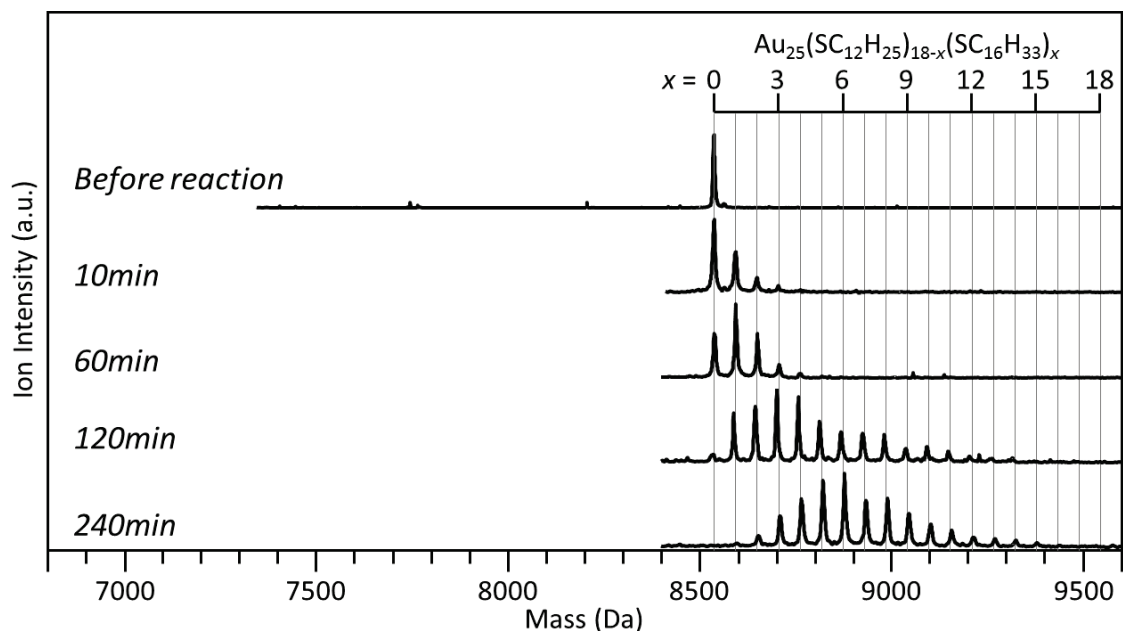


Figure 3-14. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

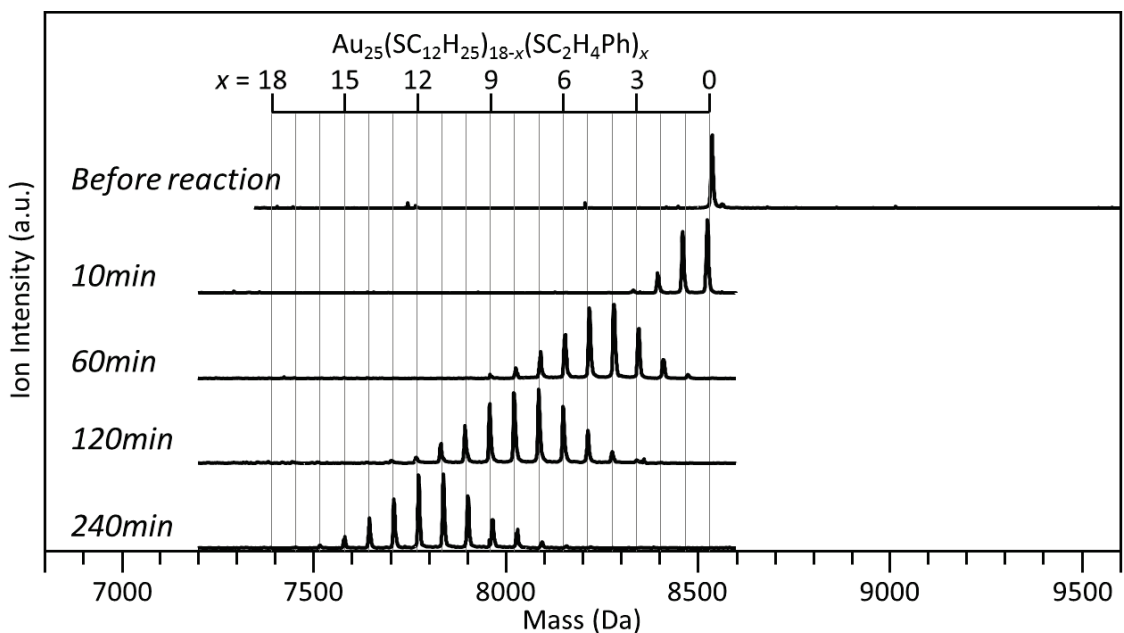


Figure 3-15. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル。(許可を得て Ref. 14 を元に作成)

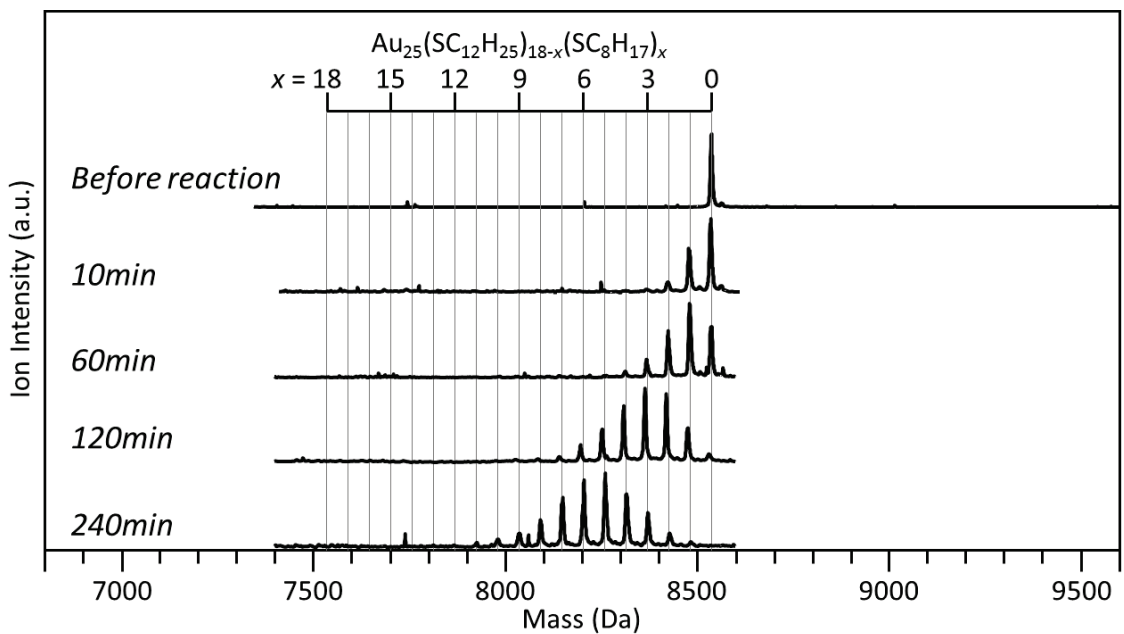


Figure 3-16. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のトルエン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル。(許可を得て Ref. 14 を元に作成)

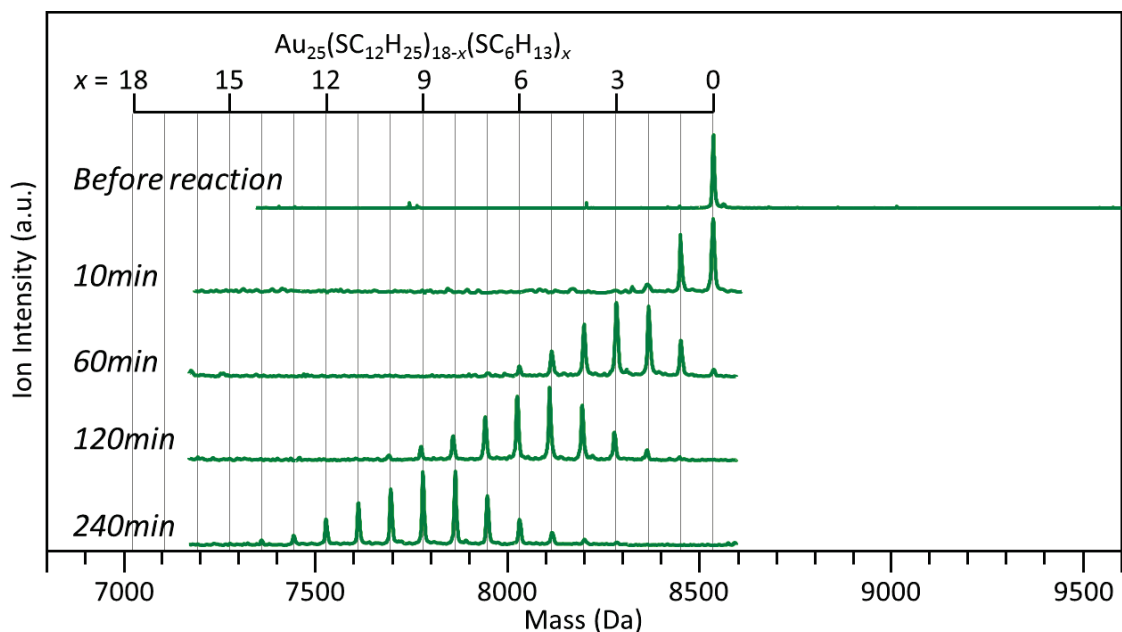


Figure 3-17. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

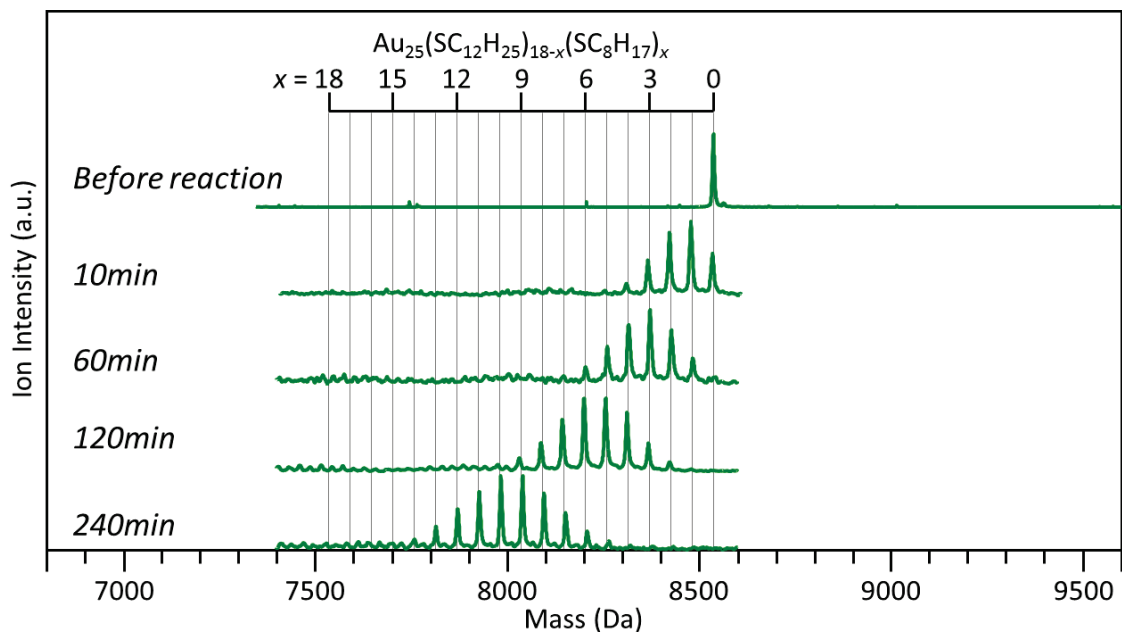


Figure 3-18. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

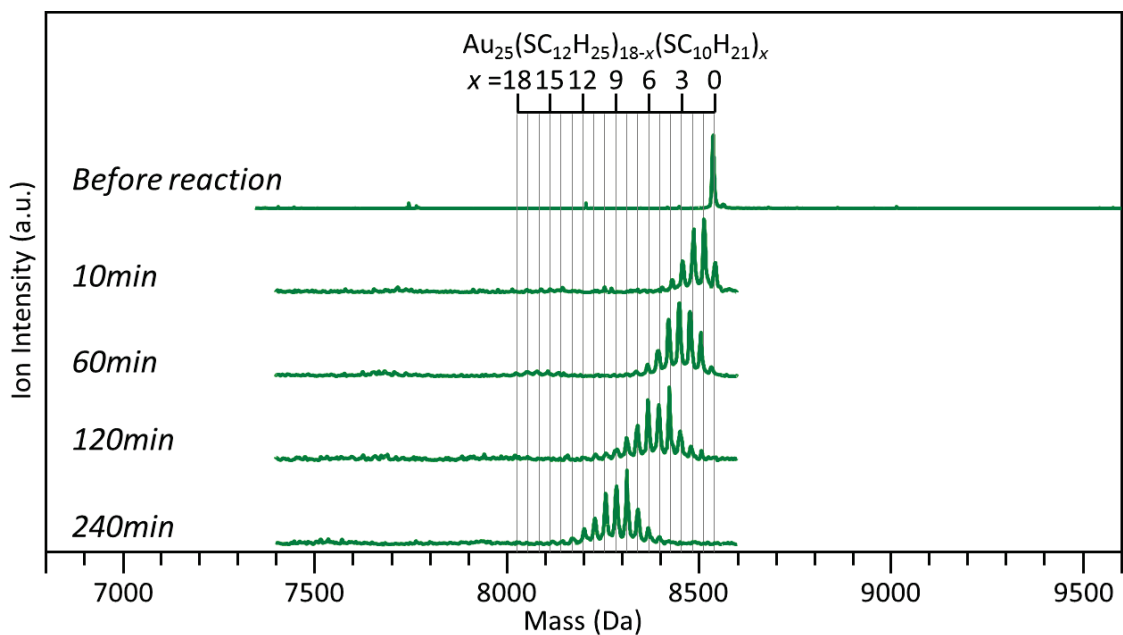


Figure 3-19. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$ のジクロロメタン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

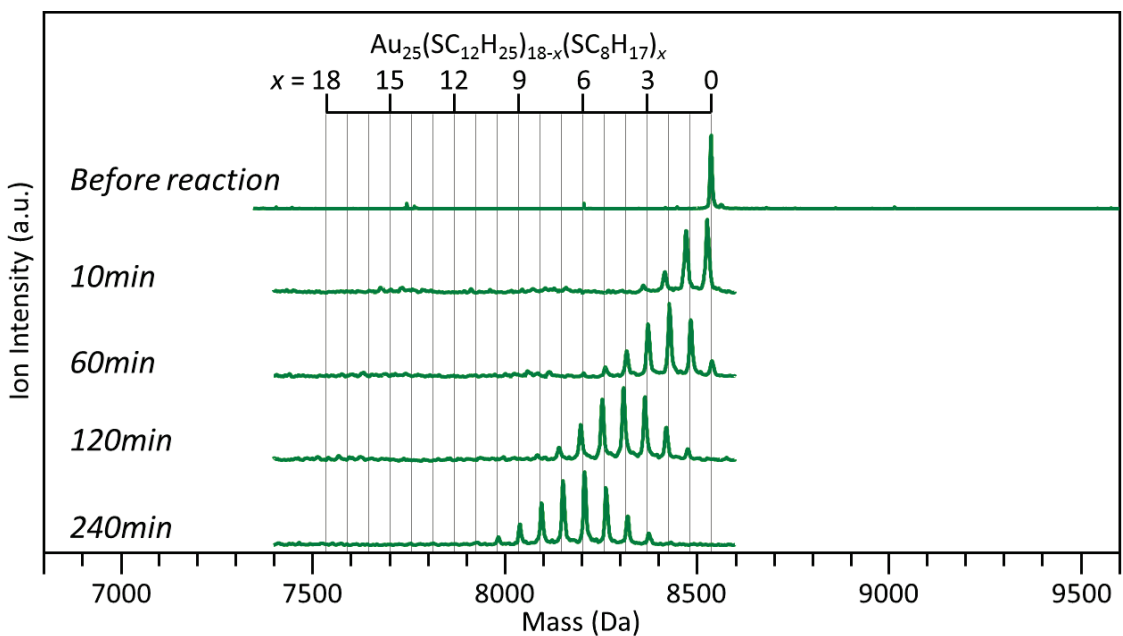


Figure 3-20. $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$ のトルエン中での配位子交換反応における各反応時間の MALDI-質量スペクトル. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

Tab. 3-1. 各反応の条件と反応時間 100min における平均交換配位子数 x_{ave} .
(許可を得て Ref. 14 を元に作成)

Entry	Cluster	RSH	Solvent	$x_{ave}(100)$
1	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	CH_2Cl_2	4.1
2	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	CH_2Cl_2	4.9
3	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	CH_2Cl_2	2.8
4	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	CH_2Cl_2	2.1
5	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$	$\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$	CH_2Cl_2	6.5
6	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	Toluene	1.4
7	$[\text{PdAu}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	CH_2Cl_2	9.3
8	$[\text{PdAu}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	CH_2Cl_2	9.9
9	$[\text{PdAu}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	CH_2Cl_2	10.0
10	$[\text{PdAu}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$	CH_2Cl_2	8.9
11	$[\text{PdAu}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$	CH_2Cl_2	10.3
12	$[\text{PdAu}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	Toluene	2.1
13	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	CH_2Cl_2	4.4
14	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	CH_2Cl_2	5.3
15	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$	CH_2Cl_2	5.2
16	$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$	Toluene	1.7

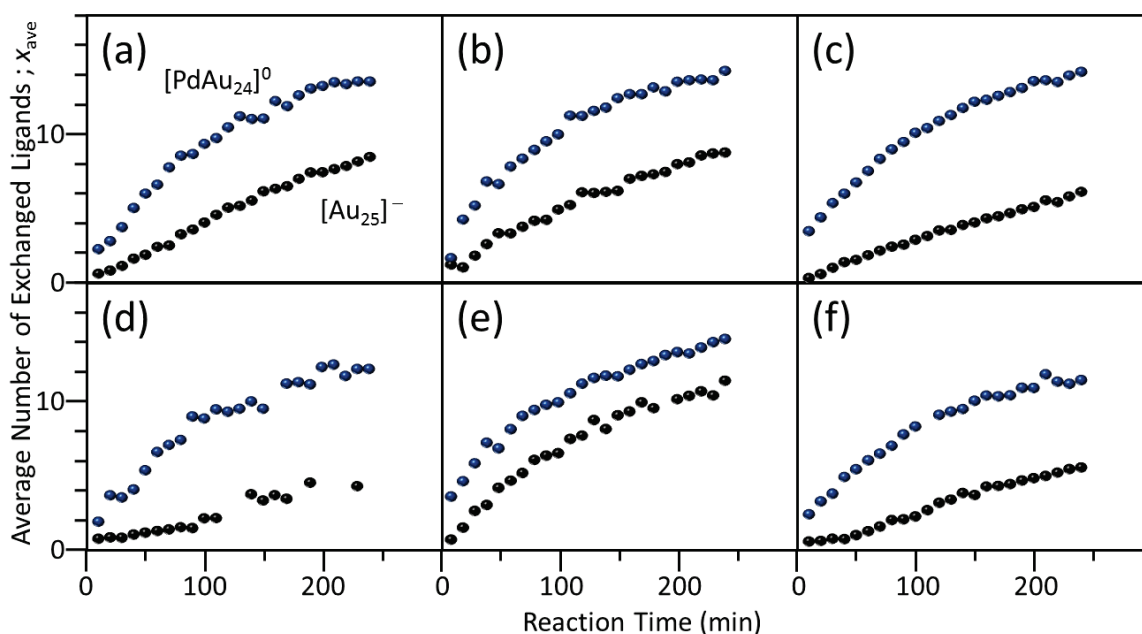


Figure 3-21. 平均交換配位子数の反応時間依存性のプロット. (a) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$, ジクロロメタン、(b) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$, ジクロロメタン、(c) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SH}$, ジクロロメタン、(d) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$, ジクロロメタン、(e) $\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SH}$, ジクロロメタン、(f) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$, トルエン. 青; $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})]_0$ 、黒; $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})]^{-}$. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

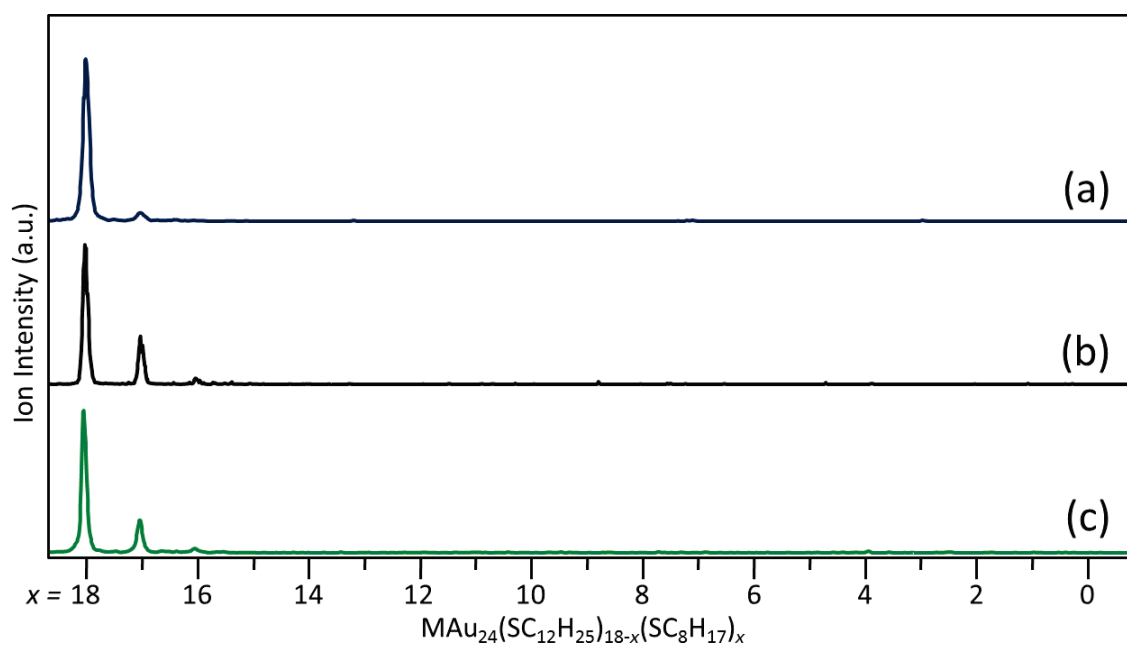


Figure 3-22. 各クラスターと $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SH}$ のジクロロメタン中での長時間経過後の反応生成物の MALDI-質量スペクトル. (a) $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$, 50h 後、(b) $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$, 93h 後、(c) $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$, 72h 後. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

3.4.3 反応速度向上の原因の考察

(A) 電子的要因

SongとMurrayは、チオラート保護金クラスターと交換チオールとの配位子交換反応において、 $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ はその電荷状態 (価電子総数) に依存して配位子交換反応速度が変化することを報告している。¹¹ 彼らは+3価のクラスターは0価のクラスターよりも約2倍程度の配位子交換反応速度定数を持つことを明らかにした。Häkkinenらの報告によると、チオラート保護金クラスター $\text{Au}_n(\text{SR})_m^{z-}$ の価電子総数 n^* は次の式 Eq. 3-2で計算することができる。¹²

$$n^* = n - m + z \quad \text{Eq. 3-2.}$$

ここで、Pdは $[\text{Kr}]\text{d}^{10}$ の電子配置を持つため、価電子総数に寄与しない。 $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ をこの式に当てはめて、各クラスターの価電子総数 n^* を計算すると、 $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ は $n^* = 24 - 18 + 0 = 6$ 、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ は $n^* = 25 - 18 + 1 = 8$ と計算することができる。すなわちPdがドーピングされたことにより価電子総数が減少し、配位子交換反応速度の向上に繋がったと考えられる。

そこで、これを確認するために、価電子総数7をもつ0価の $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ について、その配位子交換反応速度を同様な質量スペクトルの経時変化 (Figure 3-17~3-20)を追跡し、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と比較した。Figure 3-23には $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{0-}$ と $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ をジクロロメタン中で反応させた場合の各反応時間における平均交換配位子数 x_{ave} のプロットを示した。プロットを見ると確かに価電子総数の減少に伴い、交換反応速度が増加した様子が見て取れる。

(B) 幾何的要因

一方で、Heineckeらは $\text{Au}_{102}(p\text{-MBA})_{44}$ ($p\text{-MBA} = p\text{-mercaptobenzoic acid}$)の配位子交換反応において、その幾何構造が交換速度に大きく関係することを報告している。彼らは、クラスター表面の配位子が覆っていない露出した金原子に交換チオールが攻撃することで配位子交換反応が進行すると報告した。¹³ 私たちのこれまでの報告で、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の Au_{13} コアの中心にPd原子がドーピングされることにより、ドーピングされた $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ の Pd@Au_{12} コアが大きく歪むことを明らかにしている。² これらの結果に基づくと、Figure 3-24に示したように、Pdドーピングによるコア構造の歪みがクラスター表面まで達し、交換チオールが攻撃しやすいサイトを増加させたために、配位子交換反応速度が向上したとも考えられる。

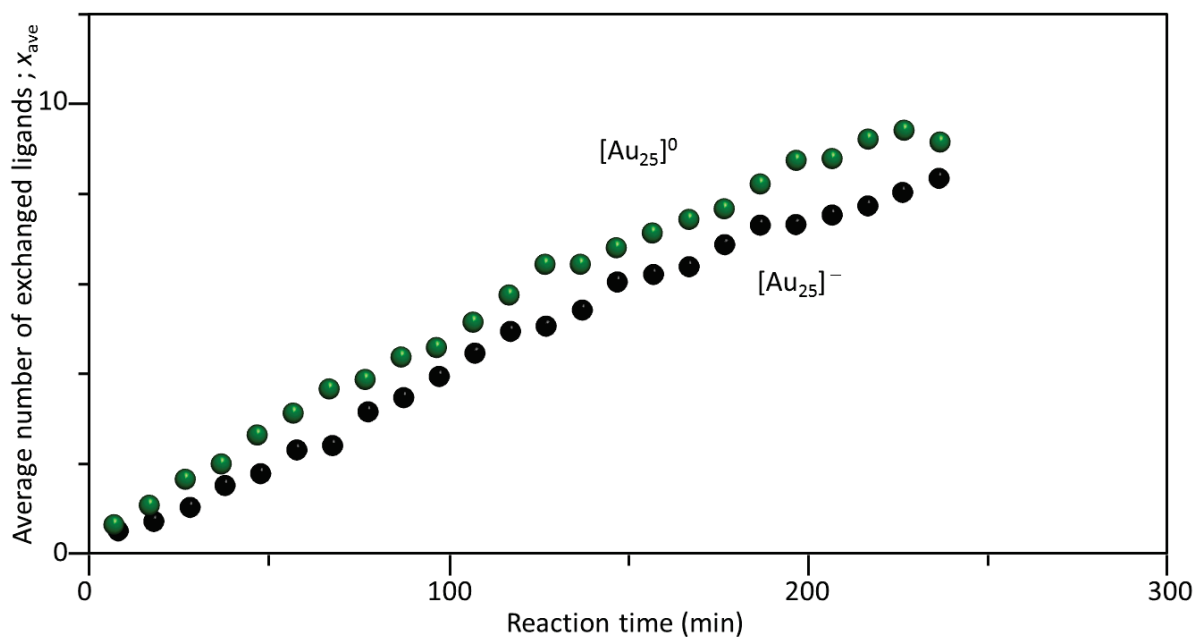


Figure 3-23. 電荷状態が異なる二つのクラスターと $C_8H_{17}SH$ とのジクロロメタン中での配位子交換反応における平均交換配位子数の反応時間依存性のプロット. 緑: $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})]^0$ 、黒: $[Au_{25}(SC_{12}H_{25})]^-$. (許可を得て Ref. 14 を元に作成)

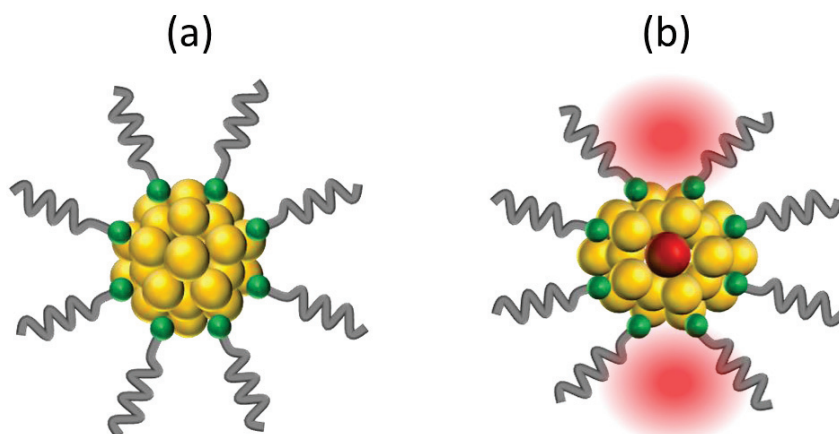


Figure 3-24. コアの歪みが引き起こすチオール攻撃サイトの比較. (a)歪みが小さい $Au_{25}(SR)_{18}$ と、(b)歪みが大きい $PdAu_{45}(SR)_{18}$. 赤い部分はチオールが攻撃しやすいサイトを示している.

3.4.4 二体間の配位子交換反応の比較

これまでの記述により、Pd一原子ドーブはクラスターの配位子交換反応の反応速度を向上させることが明らかになった。しかしこれは、Pdドーブによりクラスターの単分子解離¹⁵が誘起され、安定性が減少したわけではないことを言及しておく。Figure 3-25(a)に $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_{18}]^-$ と $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ をジクロロメタン中で放置した際の10分後の反応生成物のMALDI-質量スペクトルを示した。各ピークは $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_{18-y}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_y$ と $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18-z}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_z$ に帰属でき、これは異なる配位子を持つクラスター間で配位子交換反応が起こっており、単分子解離が進行していることを意味している。同様な配位子交換反応は $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_{18}]^0$ と $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ についても見られるが (Figure 3-25(b))、 $[\text{Au}_{25}]^-$ クラスターほど配位子交換反応が進行しておらず、 Au_{25} クラスターに比べ単分子解離しにくいことが分かる。この結果は、 $\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ は $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ に比べて溶液中での劣化に対し高い安定性を示すという、私たちが以前報告した結果と矛盾しない。

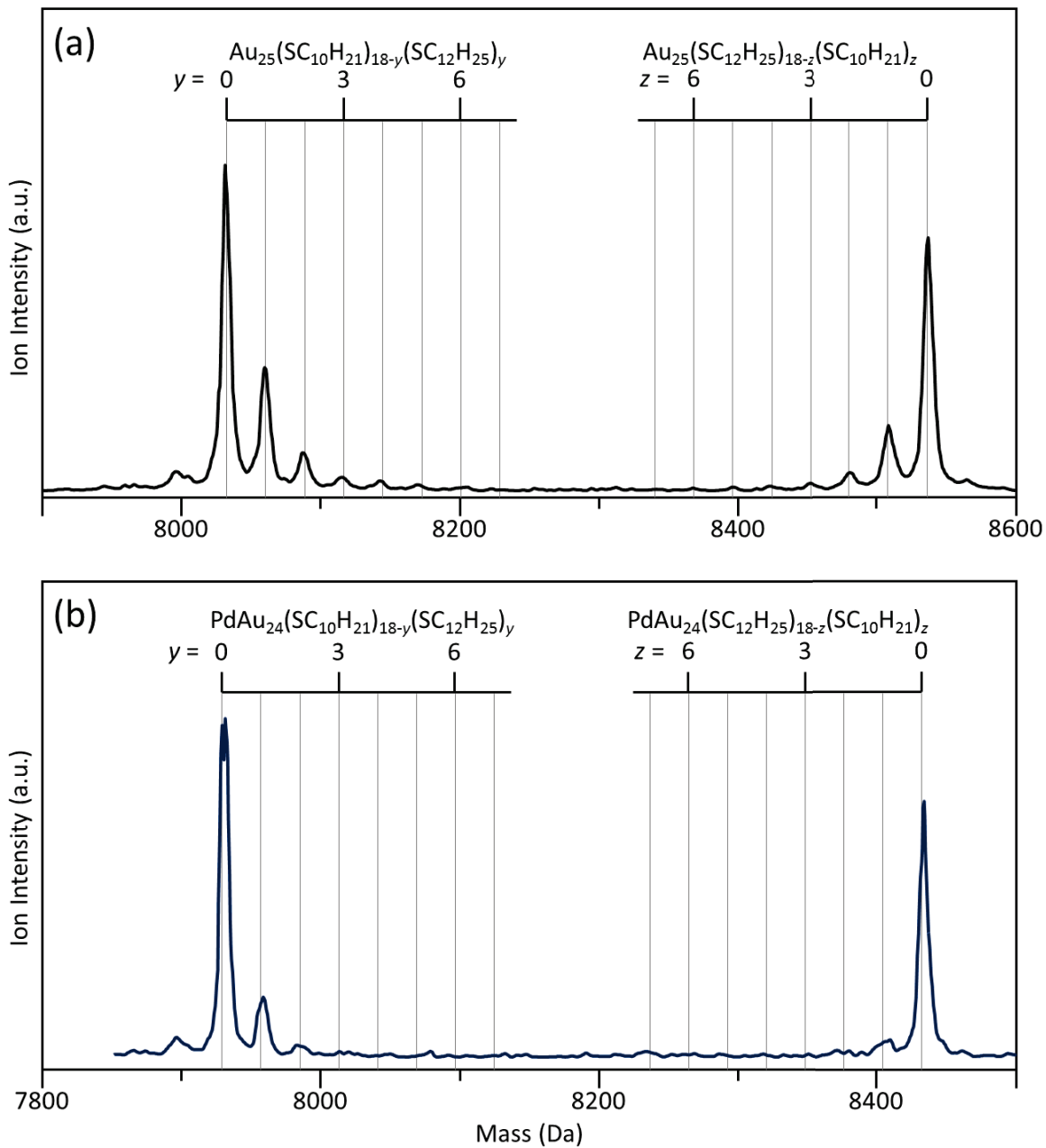


Figure 3-25. (a) $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ と $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_{18}]^-$ 、(a) $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ と $[\text{PdAu}_{24}(\text{SC}_{10}\text{H}_{21})_{18}]^0$ をジクロロメタン中で 10 分間混合して得られた生成物の MALDI-質量スペクトル。(許可を得て Ref. 14 を元に作成)

3.5 まとめ

本章では、Pdの一原子ドーブが、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ と交換チオール($\text{R}'\text{SH}$)の配位子交換反応の反応速度に与える影響を調べた。その結果、Pdドーブは $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の配位子交換反応の反応速度を大きく向上させる効果を持つことが明らかになった。今回そしてこれまでの研究により、Pdドーブは、溶液中での単分子解離やレーザー解離などに対しての高い安定性の付与と、容易に交換チオールを導入することができるという二つの効果をもたらすことがわかった。このように物質として安定であり、さらに配位子交換反応により高機能化が容易な $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ は、チオラート保護金クラスターと同様に、基礎化学から材料化学まで幅広い分野で研究が行われることが期待される。さらに配位子交換反応で得られた高機能化された PdAu_{24} クラスターに対して、前章の二成分チオラート保護金属クラスターの高分解能分離技術を組み合わせることにより物性の厳密制御も可能となり、クラスターの材料としての応用に大きな期待が寄せられる。

参考文献

- (1) C. A. Fields-Zinna, M. C. Crowe, A. Dass, J. E. F. Weaver, R. W. Murray, *Langmuir*, **2009**, 25, 7704.
- (2) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 6219.
- (3) Y. Negishi, K. Igarashi, K. Munakata, W. Ohgake, K. Nobusada, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 660.
- (4) Y. Negishi, T. Iwai, M. Ide, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4713.
- (5) Y. Negishi, K. Munakata, W. Ohgake, K. Nobusada, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 2209.
- (6) H. Qian, D.-e. Jiang, G. Li, C. Gayathri, A. Das, R. R. Gil, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 16159.
- (7) C. Kumara, A. Dass, *Nanoscale*, **2012**, 4, 4084.
- (8) N. Kothalawala, C. Kumara, R. Ferrando, A. Dass, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 10850.
- (9) C. Kumara, A. Dass, *Nanoscale*, **2011**, 3, 3064.
- (10) D.-e. Jiang, R. L. Whetten, *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, 115402.
- (11) Y. Song, R. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7096.
- (12) M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. J. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2008**, 105, 9157.
- (13) C. L. Heinecke, T. W. Ni, S. Malola, V. Mäkinen, O. A. Wong, H. Häkkinen, C. J. Ackerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13316.
- (14) Y. Niihori, W. Kurashige, W. Matsuzaki, Y. Negishi, *Nanoscale*, **2013**, 5, 508.
- (15) Y. Song, T. Huangand, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 11694.

第4章

チオラート保護魔法数銀クラスターの 精密合成と構造評価

4.1 背景

4.1.1 チオラート保護銀クラスター

チオラート保護銀クラスターAg:SRは表面増強 Raman 散乱を利用した好感度センサーや触媒、導電ペーストなどの応用が期待されている。このような銀クラスターの物性に対して深い理解を得るには、化学組成が規定された銀クラスターを精密合成し、得られたクラスターに対して評価を行う必要がある。しかし、チオラート保護銀クラスターの精密合成に関する研究例は数少ない。この要因の一つは、チオラート保護金クラスターで得られた精密合成技術を、そのまま銀の系で転用することができないためである。すなわち、機能が厳密に制御された銀クラスターを作成するためには、その系に対して新しい精密合成技術の確立が必要である。

これまで銀クラスターに関しては、5nm程度の比較的大きなサイズのナノ粒子が研究されてきた。^{1,2} 一方で、小さなクラスターサイズ領域における安定な Ag:SR クラスターに関しては、Ag₇(DMSA)₄ や Ag₉(MSA)₈ など、その研究例^{3,4} の数は非常に限られている (DMSA = *meso* 2,3-dimercaptosuccinic acid, MSA = mercaptosuccinic acid)。このように Au:SR に比べて Ag:SR の研究例が少ないのは、Ag:SR クラスターは調製しても容易に酸化してしまうという、取り扱いの不便さが原因の一つである。そのため、安定な Ag:SR クラスターに対して知見を得るためには、酸化されない Ag:SR を研究対象とする必要がある。Murray らは、BBSH (4-(*tert*-butyl)benzyl mercaptan) と呼ばれるチオラート配位子を用いて、Ag₁₄₀(SBB)₅₃ に帰属されるクラスターを合成した。彼らは、このクラスターが他のチオラート保護銀クラスターに比べ、酸化に対して高い安定性を示す事を発見した。⁵ チオラート保護銀クラスターの物性発現メカニズムの解明や材料としての応用のためには、このような酸化されない安定な銀クラスターに対し、更なる研究の進展が望まれる。

4.2 目的

本研究では、これまであまり先行研究例が少なかった安定なチオラート保護銀クラスターに焦点をあて、研究を行った。これまで銀クラスターの研究進展を妨げてきた銀クラスターの酸化を抑制すべく、酸化されにくいチオラート配位子を用いた。また、チオラート保護金クラスターの系とは異なる新たな精密合成技術を銀の系に対して確立し、機能性金属クラスターの創生に対して新たな手段をもたらす事を目的とした。

4.3 実験

4.3.1 試薬および分析装置

・試薬と溶媒

使用した試薬は、それ以上の処理を行わず使用した。硝酸銀 (AgNO_3)、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、テトラヒドロフラン (THF)、メタノール、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、ヘキサン、アセトニトリルは和光純薬で購入した。4-(*tert*-Butyl)benzyl mercaptan (BBSH)は Aldrich で購入した。超純水は $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の Milli-Q water を用いた。THF および水は使用前に凍結脱気を行い、溶存酸素を Ar に置換した。

・紫外可視吸収分光光度計

紫外可視吸収(UV-Vis)スペクトルの測定には JASCO のダブルビーム型 V-630 を用い、光路長 1.0cm の石英セルに溶液を注ぎ、通常の測定を行った。

・透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡(TEM)観察には Hitachi H-7650 を用いた。加速電圧は 100kV で、倍率は 100,000x で観察した。高分解能電子顕微鏡(HR-TEM)は JEOL JEM-3200 を用いた。加速電圧は 300kV で倍率は 300,000x で観察した。

・レーザー脱離イオン化質量分析装置

レーザー脱離イオン化(LDI-)質量スペクトルの測定は Applied Biosystem, Voyager Linear RD VDA 500 を用いた。レーザーは N₂ レーザー(337nm)を使用した。サンプルをジクロロメタンに溶解させ、ステンレスプレートに塗布し、溶媒を除去した。通常の設定にて正イオンモード、リニアモードにて測定した。

・エレクトロスプレーイオン化質量分析装置

エレクトロスプレーイオン化(ESI-)質量スペクトルの測定には自作の飛行時間型質量分析装置を用いた。クラスターのジクロロメタン溶液 1mg/mL をシリンジバイアス約+3kV にてエレクトロスプレーした。荷電液滴をキャピラリーに通し、脱溶媒和時に約 180°C で抵抗加熱した。

・高速液体クロマトグラフ

高速液体クロマトグラフ (HPLC) は Waters の Waters 600 (Controller) と Waters 626 (Pump)、Waters 486 (Tunable absorbance detector) を用いた。測定波長は 442nm、溶媒はトルエン、流速は 0.2mL/min、検出感度は 2.00AUFS とした。サイズ排除 (ゲル浸透) カラムは Waters の Styragel HR2 (7.8mmI.D.×300mm, 5μm) を用いた。分析前には十分な時間でカラムを安定化させた。サンプルをトルエンに溶かし、50μL をレオダイナバルブに注入した。インジェクトと同時にクロマトグラムの測定を開始した。

・X線光電子分光光度計

X線光電子スペクトル(XPS)の測定には JEOL JPS-9010MC を用いた。真空チャンバー内は $\sim 2 \times 10^{-8}$ Torr、X線源は 1253.6eV の Mg-K α を用いた。

・粉末 X線回折装置

粉末 X線回折(XRD)には Rigaku の Rint 2500 を用いた。X線源は波長 1.54Å の Cu K α で操作速度は 0.2 °/min で測定した。

・熱重量分析装置

熱重量分析(TGA)には Bruker の TGA2000SA を用いた。加熱速度は 5 °C/min で、25~500°C の範囲を測定した。銀クラスターは 8.8mg 使用した。

4.3.2 銀クラスターの合成

クラスター合成時の操作はアルゴン雰囲気下の Schlenk ラインに繋いだ二口フラスコ内で行った (Figure4-1)。溶媒である THF は使用前に凍結脱気法によりアルゴン置換した。二口フラスコ内で AgNO_3 273mg を THF 44mL に溶解させ、0 °C に冷却した。溶液に BBSH 8.0mmol を加え約 30rpm で穏やかに攪拌した。Ag-SBB 錯体生成による溶液の白濁を確認後、攪拌速度を約 1300rpm に設定し、0 °C の $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 16mmol/2mL を加え、2 時間攪拌することによりクラスターを形成させた。反応終了後、溶媒を除去し、メタノールを加えて過剰のチオールや塩を洗浄し、Ag:SBB (1) を 230mg 得た。

4.3.3 銀クラスターの過剰チオールとの反応

Ag:SBB(1) 230mg を密閉できるガラス管の反応容器に取り、BBSH 15mL を加え、アルゴン雰囲気下で 40、60、80 °C で激しく攪拌した (Figure 4-2)。反応終了後、メタノールを加え過剰の BBSH を除去し、ジクロロメタンに溶解させ不溶成分を除去した。約 60~70mg の銀クラスターAg:SBB(2) が得られた。Ag:SBB (2) は THF、トルエン、ヘキサン、クロロホルムに溶解したが。アセトン、アセトニトリル、メタノールには溶解しなかった。

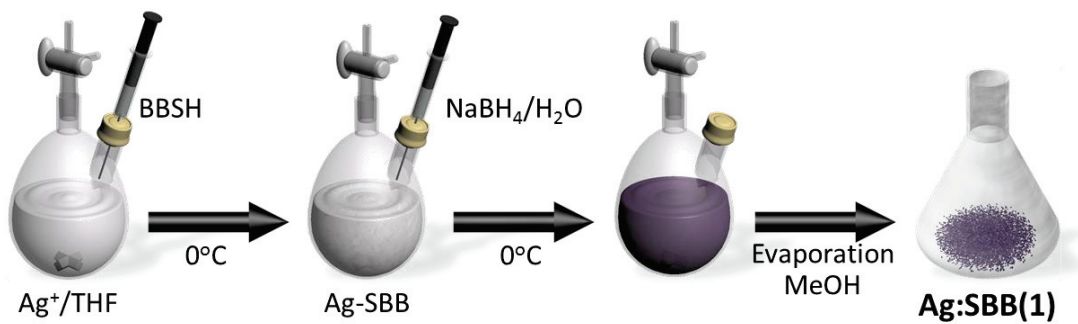


Figure 4-1. Ag:SBB(1)の合成手順. 反応は全て Ar 雰囲気下の Schlenk ラインにつないで行った.

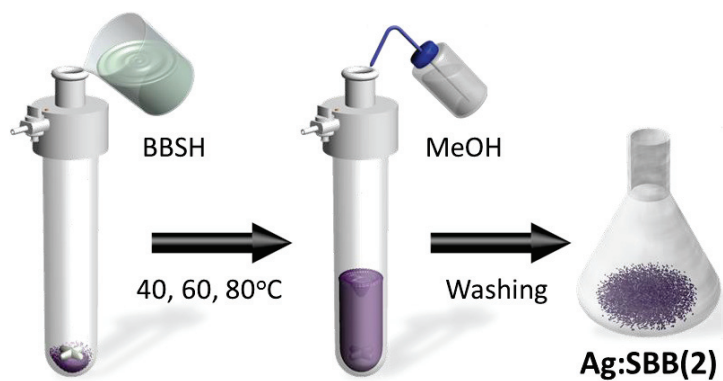


Figure 4-2. Ag:SBB(2)の合成手順. 反応は Ar 雰囲気下の Schlenk ラインにつないで行った.

4.4 結果と考察

4.4.1 銀クラスターの過剰チオールとの反応

Figure 4-3 に合成した銀クラスターAg:SBB(1)の TEM 像を示す。TEM 像から合成した Ag:SBB(1) は銀原子からなる銀コアを有し、平均粒径は 1.2nm であることがわかった。次に Ag:SBB(1)をアルゴン雰囲気下で過剰な BBSH の存在下で 60 °C で攪拌し、Ag:SBB(2)を得た。Figure 4-4 は Ag:SBB (1) の各反応時間における生成物の正イオンモードの ESI-質量スペクトルである。反応直後(0h)には、約 10kDa と 15kDa 付近の質量領域に Ag:SBB(1)のブロードなピークを観測した。反応時間の増加に伴い、高質量領域側に複数のピークが観測された。反応時間 3h では 43.5kDa のクラスターが観測され、さらに反応時間 6h では 51.8kDa のクラスターが観測された。反応時間 24h では、43.5kDa クラスターは消失し 51.8kDa クラスターが残った。さらに時間が経過した反応時間 96h においても、51.8kDa クラスターは存在し続けた。この結果は、反応温度 60 °C において、Ag:SBB(1)は過剰な BBSH との反応により準安定種の Ag:SBB (43.5kDa)に変化し、最終的には Ag:SBB(2) (51.8kDa)にサイズ転換したことを示している。Figure 4-5(a),(b)にそれぞれ Ag:SBB(1)と過剰 BBSH の反応において、反応温度 40 °C と 80 °C における各反応時間の生成物の正イオンモードの LDI-質量スペクトルを示す。質量スペクトル中の 33.8kDa は Ag:SBB(2) (51.8kDa)のレーザー解離によるフラグメントである。このことから、反応温度 40 °C と 80 °C においても最終生成物の質量数は変わらないが、最終生成物を形成するまでの時間が異なることがわかる。反応温度が低いほど、最終生成物の形成までに時間がかかる。

クラスターAg:SBB(1)の BBSH によるクラスター成長過程は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC) や TEM でも観察できた。Figure 4-6 は Ag:SBB(1)と過剰な BBSH の反応における、各反応時間の生成物のクロマトグラムである。反応時間 0h における保持時間 35.5min のブロードなピークは Ag:SBB(1)に由来する。反応時間の増加とともに、ブロードなピークの保持時間は短くなっていった。一般的に GPC では、分子ふるい効果を利用し、サイズの小さな分子ほど長い保持時間で溶出する。従って、これは Ag:SBB クラスターの粒径が反応時間とともに増加していることを意味している。しかし 96h 以降の更なる保持時間のシフトは確認されなかった。これは 96h でクラスター成長が止まったことを意味する。Figure 4-7 に最終生成物 Ag:SBB(2)の TEM 像を示す。TEM 像から平均粒径は約 $2.1 \pm 0.2 \text{ nm}$ と算出された。これらの結果から、Ag:SBB は過剰なチオールによりサイズ増加を伴う反応が進行したことが分かった。この傾向はチオラート保護金クラスターAu:SR と過剰な RSH によりクラスター粒径が減少していくエッチング反応とは対極的である。

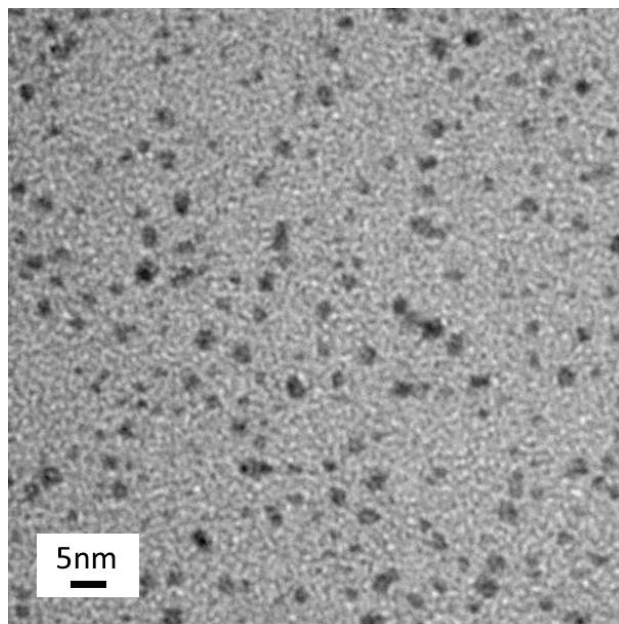


Figure 4-3. Ag:SBB(1)の透過型電子顕微鏡像. (許可を得て Ref. 11 を元に作成)

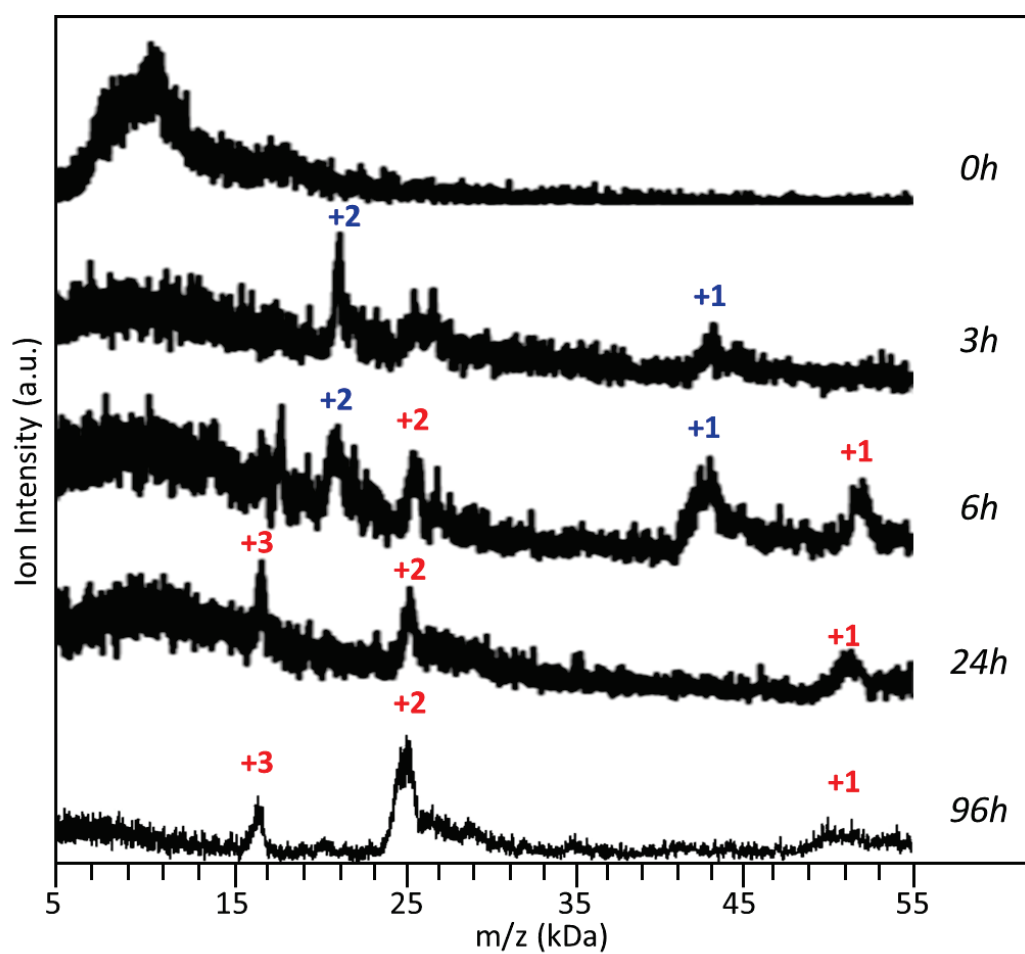


Figure 4-4. Ag:SBB(1)とBBSHを60°Cで反応させたときの各反応時間における生成物の正イオンモードでのESI-質量スペクトル。(許可を得てRef. 11を元に作成)

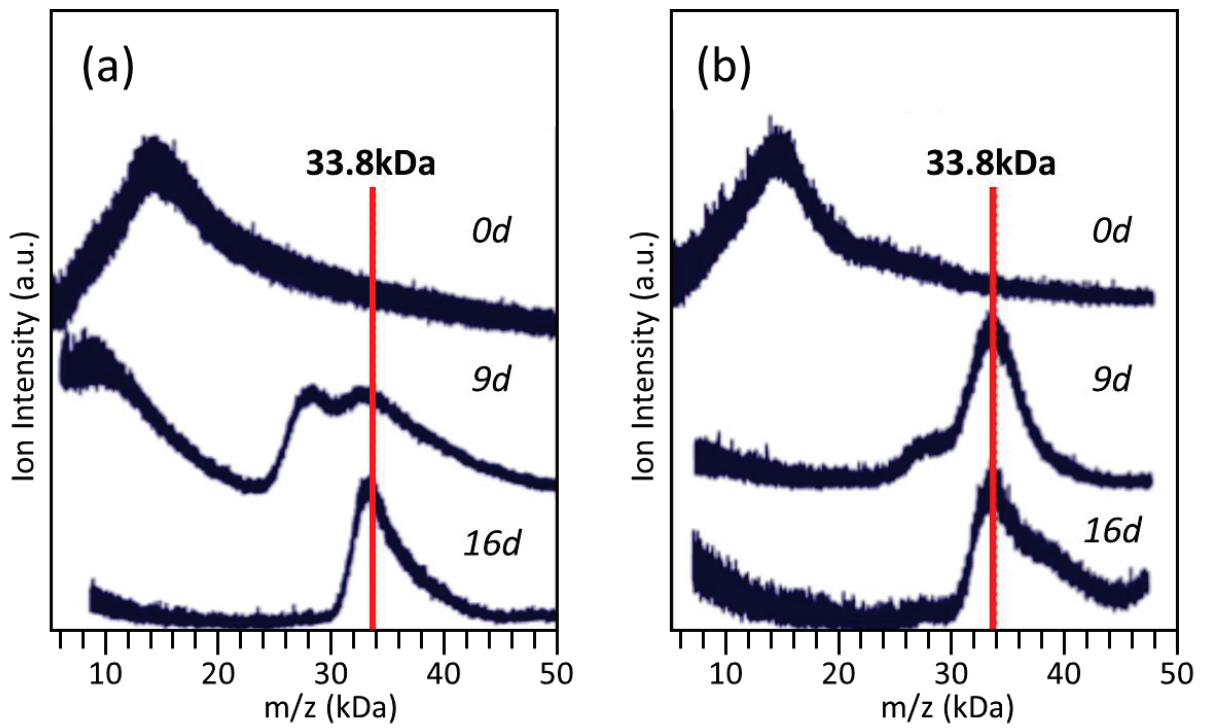


Figure 4-5. Ag:SBB(1)とBBSHを(a) 40°C、(b) 80°Cで反応させたときの各反応時間における生成物の正イオンモードでのLDI-質量スペクトル。(許可を得てRef. 11を元に作成)

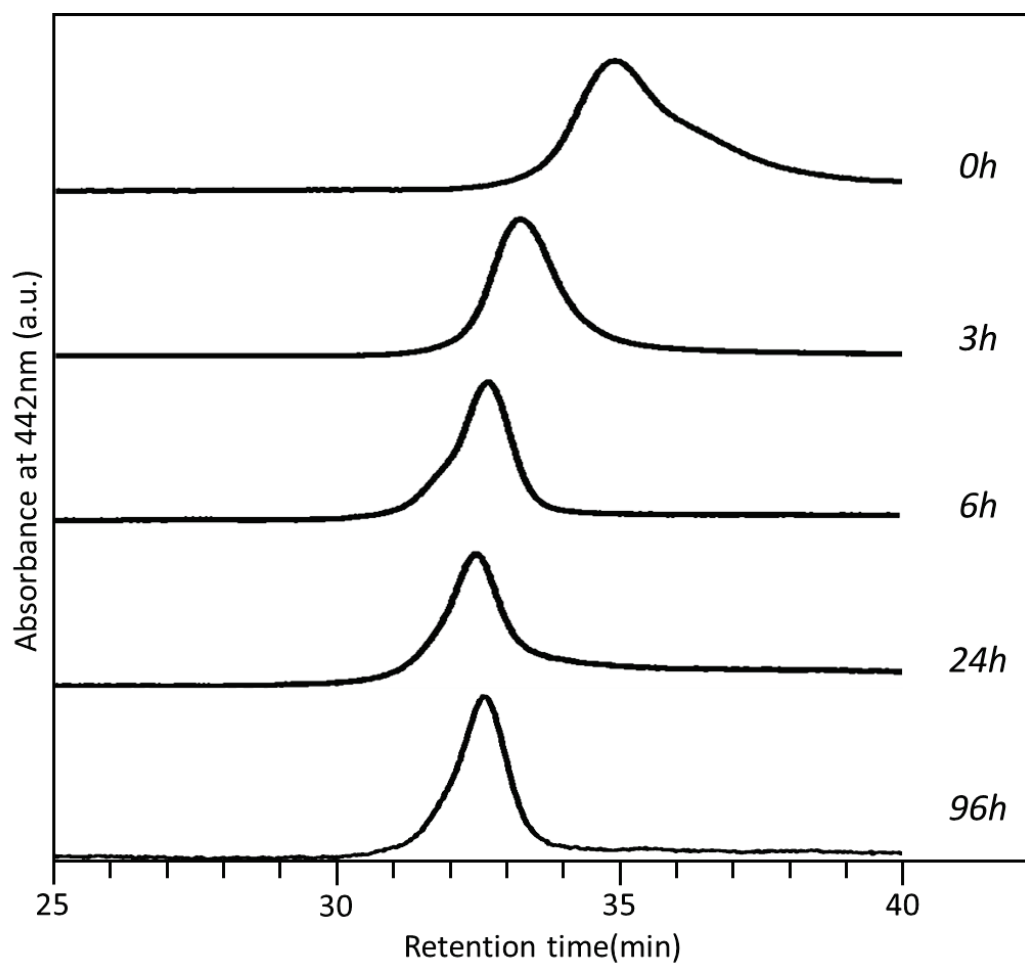


Figure 4-6. Ag:SBB(1)とBBSHを60°Cで反応させたときの各反応時間における生成物のゲル浸透クロマトグラム。(許可を得てRef. 11を元に作成)

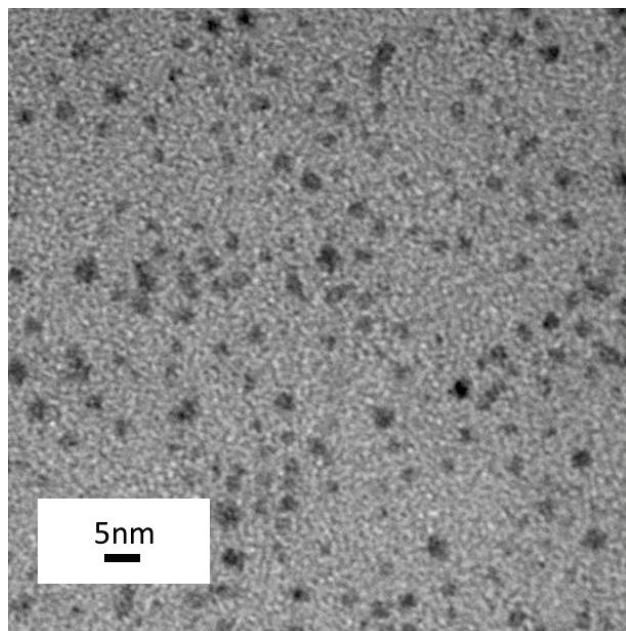


Figure 4-7. Ag:SBB(2)の透過型電子顕微鏡像. (許可を得て Ref. 11 を元に作成)

4.4.2 銀クラスターの安定性

ここでは、ライブニング反応で得られた Ag:SBB(2)の酸素に対する安定性について検討した。Figure 4-8 に Ag:SBB(2)の Ag 3d 領域の X 線光電子スペクトルを示す。スペクトル中の二つのピークはバルク Ag⁰の 367.9eV (Ag 3d_{5/2})と 373.9eV (Ag 3d_{3/2})とほぼ一致した。このことから、Ag:SBB(2)の Ag コアは酸化されていないことがわかった。Figure 4-9 に Ag:SBB(2)の粉末 XRD パターンを示す。Ag:SBB(2)の回折パターンは結晶サイズが小さいためブロードしているが、バルク Ag に見られる回折位置(111)、(200)、(220)、(311)にピークが観測された。また、Ag:SBB(2)には銀酸化物に帰属される回折位置にピークは観測されなかった。このことから、Ag:SBB(2)コアは酸化されておらずバルク Ag と類似した原子充填構造を有していることが示唆される。Figure 4-10 に Ag:SBB(2)のトルエン溶液もしくは固体状態で 5 日間、大気下で放置した際の生成物の正イオンモードの LDI-質量スペクトルを示す。33.8kDa のフラグメントピークが観測され、このスペクトルから、少なくともクラスター生成 5 日後まではクラスターが酸化されず安定に存在していることが分かる。これらの結果から、Ag:SBB(2)は安定な魔法数銀クラスターであること結論づけた。

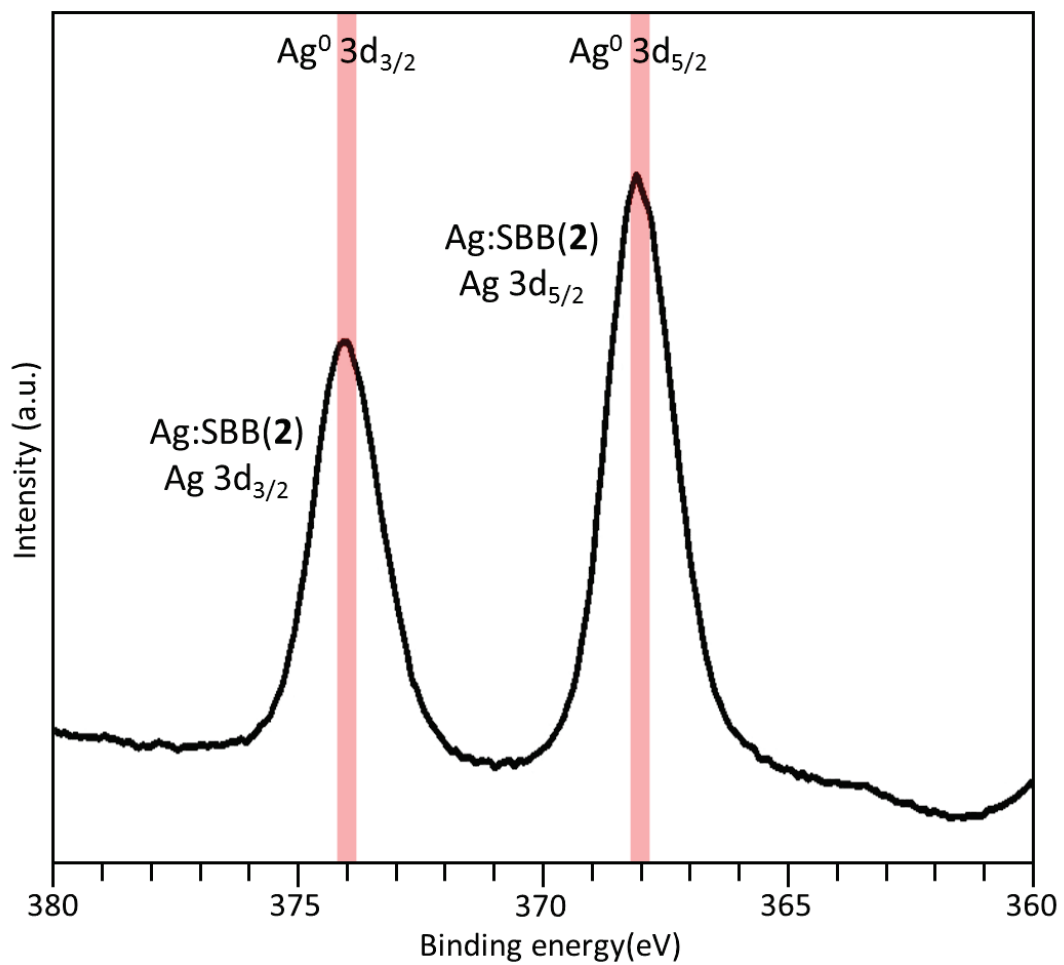


Figure 4-8. Ag:SBB(2)の Ag 3d 領域の X 線光電子スペクトル. 比較のため、バルク Ag⁰ の結合エネルギーを赤で示した. (許可を得て Ref. 11 を元に作成)

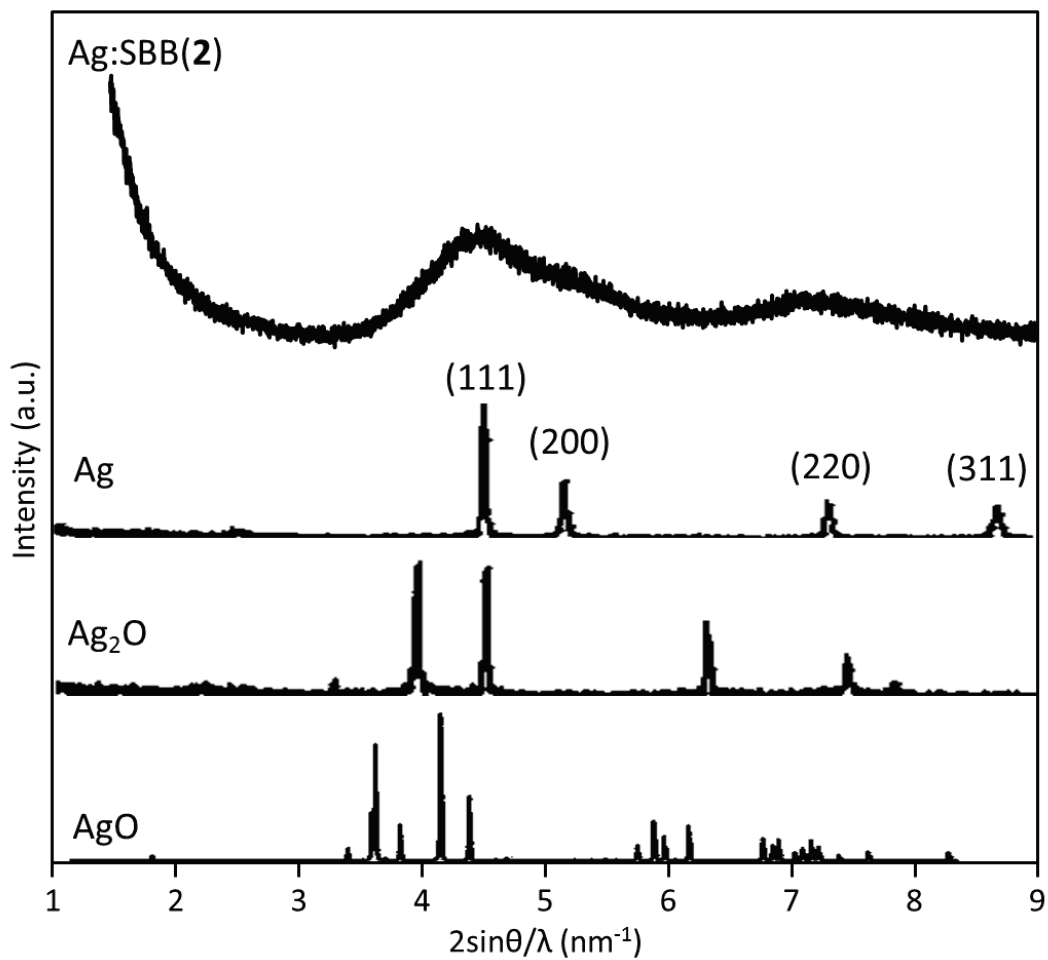


Figure 4-9. Ag:SBB(2)と銀および銀酸化物の X 線回折パターン.(許可を得て Ref. 11 を元に作成)

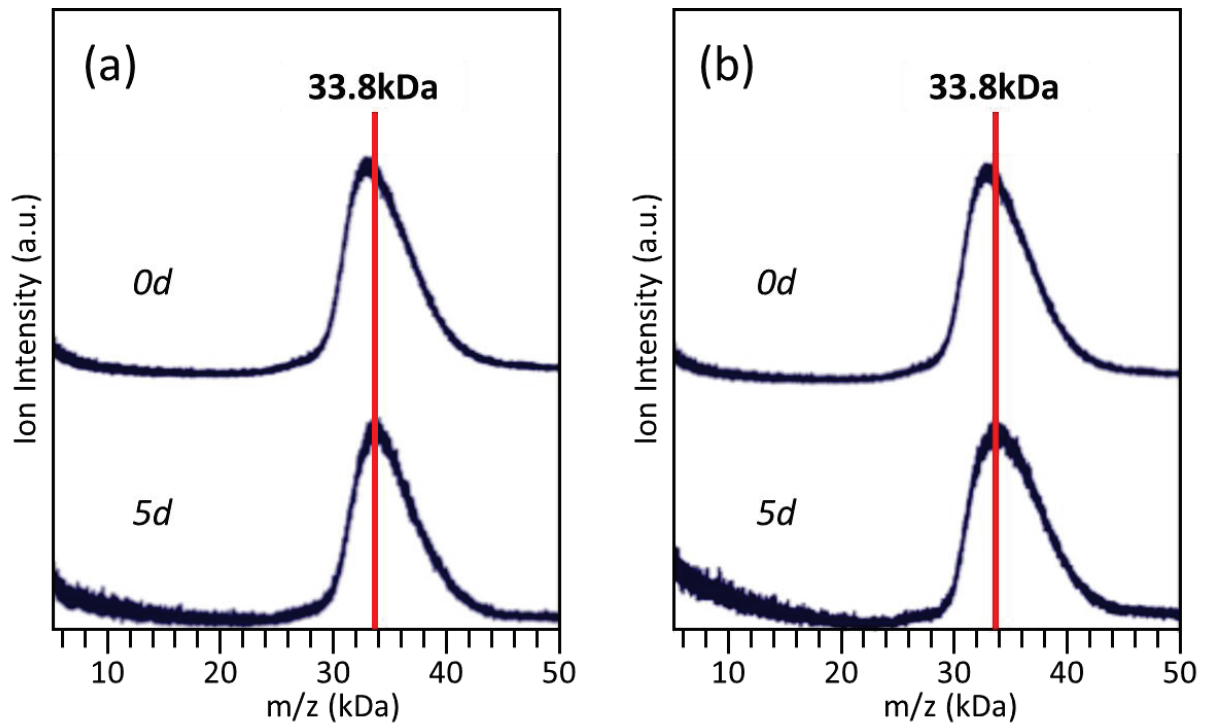


Figure 4-10. Ag:SBB(2)の(a) 固体状態、(b) Toluene 溶液中で大気下放置した際の生成物の正イオンモードでの LDI-質量スペクトル。(許可を得て Ref. 11 を元に作成)

4.4.3 魔法数銀クラスターの化学組成決定

Figure 4-11 に Ag:SBB(2)の正イオンモードでの ESI-質量スペクトルと LDI-質量スペクトルを示す。ESI-質量スペクトル中の 51.8kDa が LDI-質量スペクトルでは 33.8kDa にシフトした。これらのピーク間の質量差は 18.0kDa と算出できる。Au:SR クラスターの LDI-質量スペクトルにおいて、フラグメントピークはチオラート配位子の S-C 結合が切断されたクラスターに帰属されている。⁶⁻⁹ Ag:SR クラスターにおいても同様な S-C 解離に帰属される解離パターンが観測されている。^{4,10} そのため Ag:SBB(2)の質量スペクトルで見られたピークシフトは同様に SBB 配位子の S-C 解離が原因であると考えられる。質量差 18.0kDa は~120SBB の質量に相当する。このことから Ag:SBB(2)は $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の化学組成を有していると思積もることができる。

Ag:SBB(2)の熱重量分析を行ったところ、Ag:SBB(2)は Ag 58.9w%, SBB 41.1w%の重量比で構成されていることがわかった。この値は $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の化学組成で計算した重量比 Ag 58.4w%, SBB 41.6w%と非常に良い一致を示した。これらの結果から、魔法数銀クラスター Ag:SBB(2)は $\text{Ag}_{-280}(\text{SBB})_{-120}$ の化学組成を有していると結論づけた。

同様な解析と化学組成の帰属は 43.5kDa の準安定種 Ag:SBB クラスターでも行うことができた。Figure 4-12 に Ag:SBB (43.5kDa)の ESI-質量スペクトルと LDI-質量スペクトルを示す。先程と同様な解析の結果、準安定種の化学組成は $\text{Ag}_{-223}(\text{SBB})_{-108}$ であると決定した。

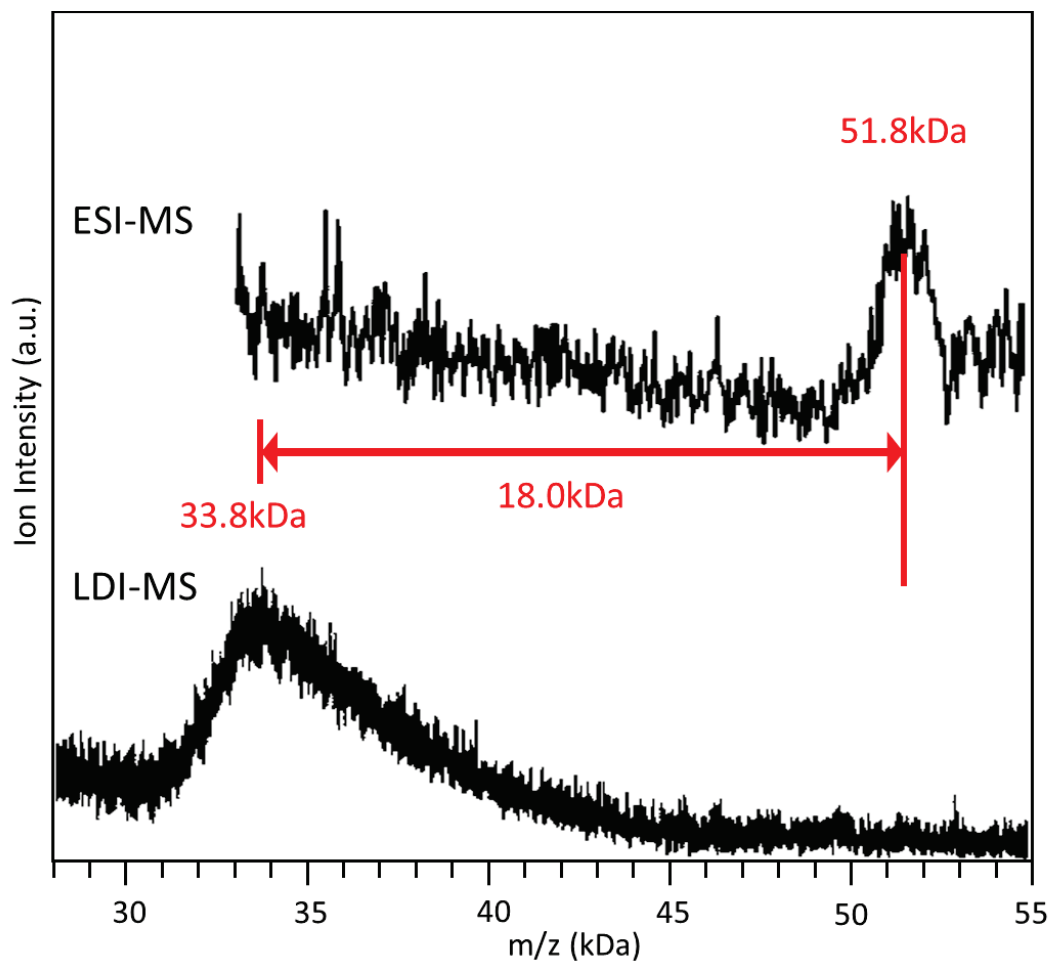


Figure 4-11. Ag:SBB(2)の正イオンモードでのESI-質量スペクトルとLDI-質量スペクトル.
(許可を得て Ref. 11 を元に作成)

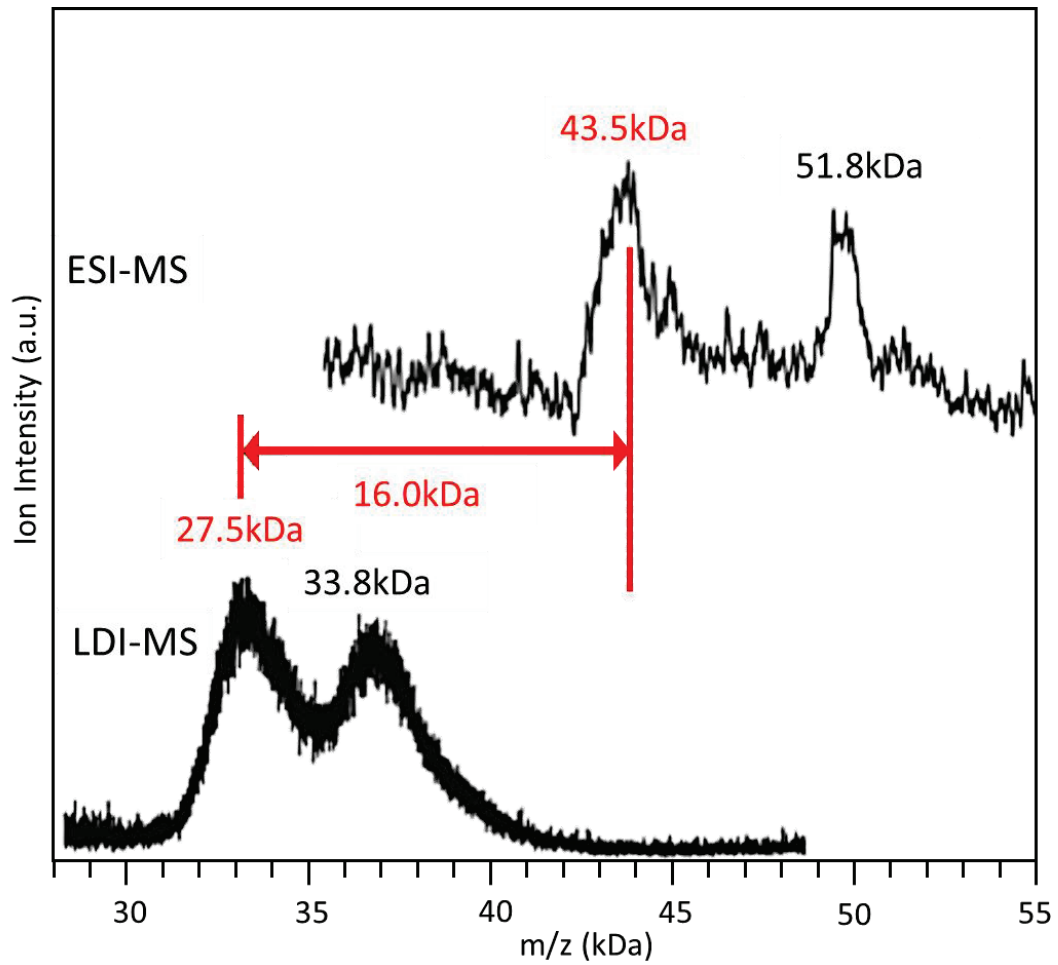


Figure 4-12. 準安定種 Ag:SBB の正イオンモードでの ESI-質量スペクトルと LDI-質量スペクトル. 不純物として Ag:SBB(2)が含まれている. (許可を得て Ref. 11 を元に作成)

4.4.4 魔法数銀クラスターの光学吸収特性

Figure 4-13 に Ag:SBB(2)の UV-Vis 吸収スペクトルを示す。約 1000nm 以下の波長に吸収が観測され、700nm や 800nm 付近に僅かなショルダーが現れた。また、吸収スペクトル中には過去に報告された Ag:SC₁₂H₂₅ (平均粒径 1.2nm)¹において観測される約 420nm のプラズモン共鳴吸収は観測されていない。このことは Ag:SBB(2)が分子的な電子構造を有していることを意味する。

4.4.5 魔法数銀クラスターの幾何構造

Ag:SBB において安定クラスターの形成プロセスは、過剰な BBSH による Ag:SBB(1)から準安定種 Ag₋₂₂₃(SBB)₋₁₀₈ を経由し、最安定種 Ag₋₂₈₀(SBB)₋₁₂₀ へのサイズ転換といった、クラスターサイズの増大を伴うライブニング反応であることがわかった。一方で、一般的に Au:SR の準安定クラスターの安定化のプロセスは過剰チオールによるエッチング反応によりクラスターサイズの減少を伴う。これは、構成金属または配位子の種類により最安定種の生成プロセスが異なることを意味している。最安定種 Ag₋₂₈₀(SBB)₋₁₂₀ への収束のプロセスはいくつか考えられる。その一つとして、Ag コア表面が、曲率をもつ SBB の単分子膜に覆われてしまい、Ag コアの成長過程が速度論的に抑制されてしまうことが考えられる。すなわち、嵩高い ^tBu 基やフェニル基を有する SBB が約 120 個の単分子膜を作った場合、その曲率と Ag コアの曲率が一致したため、クラスターが安定化したと考えられる。その他の可能性として、幾何的あるいは電子的閉殻構造を形成するためのクラスターの内在的安定性も考慮するべきかもしれない。このことに関してさらに知見を得るため、Ag:SBB(2)の幾何構造について検討を行った。Figure 4-14 に Ag:SBB(2)の HR-TEM 像を示す。高分解能像からクラスター中心に 5 回対称軸の存在が確認できた。Au:SR クラスターにおいて、安定な魔法数金クラスターは対称性の高い金コアのまわりを Au₂(SR)₃または Au(SR)₂オリゴマーが覆った構造を有していることが明らかにされている (Figure 1-8, 1-9)。HR-TEM 像から、Ag:SBB(2)も Au:SR と類似した対称性の高いコア構造を有していることがわかる。バルク Ag の密度(10.5g・cm⁻³)から $d_{ave} = 2.1\text{nm}$ に含まれる Ag 原子の数は~227 個と見積もることができる。この値は質量スペクトルによって帰属した銀原子数よりも小さい。この差~53 個の銀原子はクラスター表面の Ag-SR オリゴマーに含まれている銀原子であると考えられる。今後はこのような安定な魔法数銀クラスターの単結晶 X 線構造解析などによる構造解明が期待される。

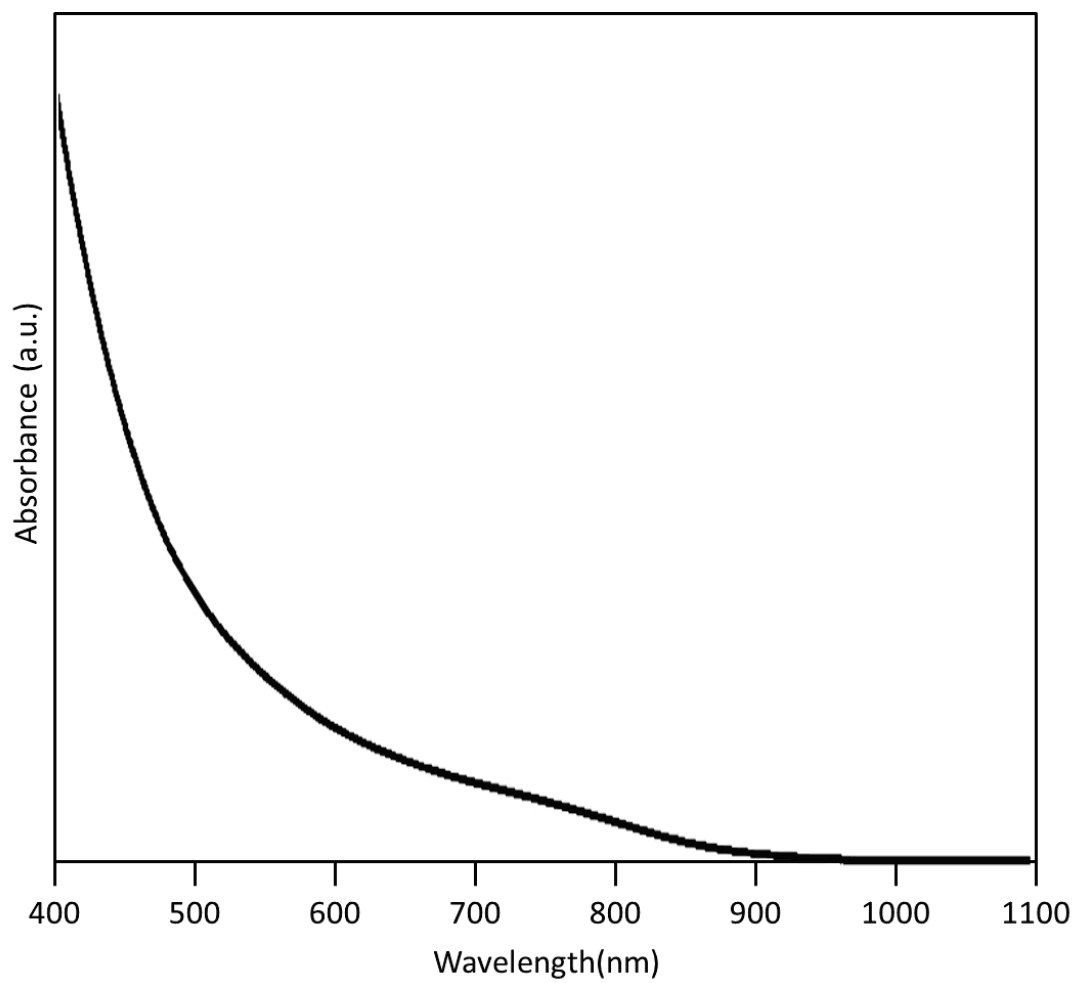


Figure 4-13. Ag:SBB(2)の UV-Vis 吸収スペクトル. (許可を得て Ref. 11 を元に作成)

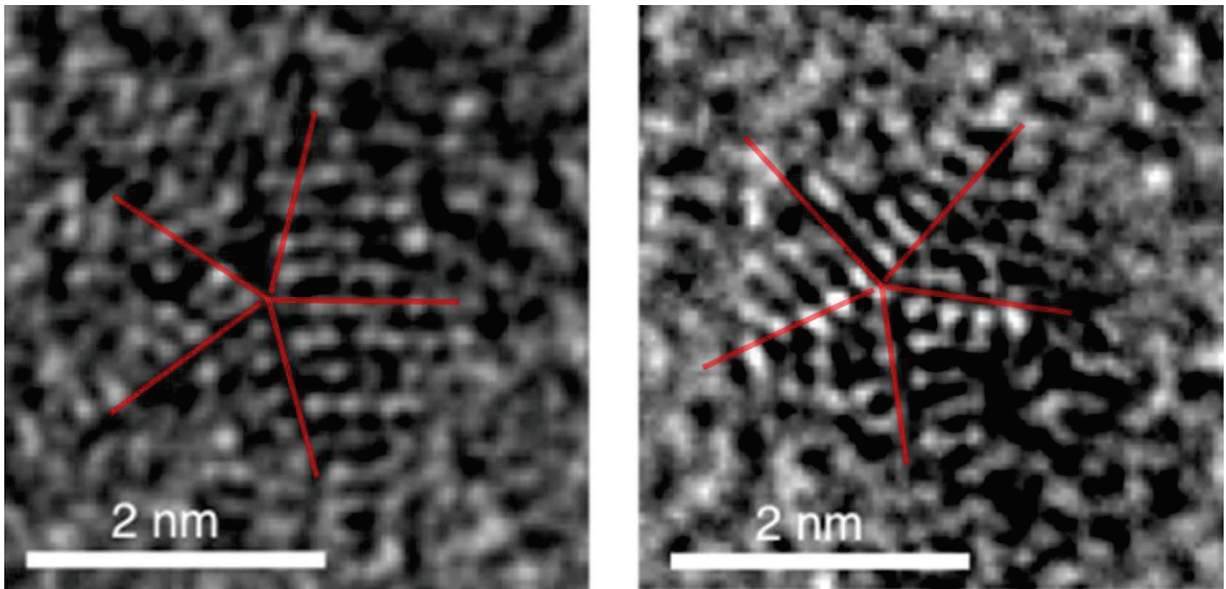


Figure 4-14. Ag:SBB(2)の高分解能電子顕微鏡像. (許可を得て Ref. 11 を元に作成)

4.5 まとめ

調製直後の Ag:SBB を過剰な BBSH と反応させることにより、化学的に安定なクラスターにサイズ転換することに成功した。その生成過程は、Au:SR クラスターにおけるエッチング反応とは異なり、クラスターサイズが増加する反応を伴っていた。実験により、化学的に安定化な銀クラスターは Ag₂₈₀(SBB)₁₂₀ の化学組成を有していることが明らかとなった。また化学組成が規定されたクラスターに対しその電子/幾何的構造評価を行った。

本研究により、これまで研究例が少なかったチオラート保護銀クラスターの精密合成に関して、チオールとのサイズ増加反応という新たな方法を導入し、安定な魔法数銀クラスターを精密合成する手段を確立した。

参考文献

- (1) J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, P. Provencio, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 998-1008.
- (2) K. Mori, A. Kumami, M. Tomonori, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 16850-16854.
- (3) Z. Wu, E. Lanni, W. Chen, M. E. Bier, D. Ly, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 16672-16674.
- (4) T. U. B. Rao, B. Nataraju, T. Pradeep, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16304-16307.
- (5) M. R. Branham, A. D. Douglas, A. J. Mills, J. B. Tracy, P. S. White, R. W. Murray, *Langmuir*, 2006, **22**, 11376-11383.
- (6) Z. Wu, C. Gayathri, R. R. Gil, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6535-6542.
- (7) M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *Phys. Chem. Lett.*, 1997, **266**, 91-98.
- (8) T. G. Shaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 9349-9396.
- (9) T. G. Shaaff, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, I. Vezmer, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 8785-8796.
- (10) T. U. B. Rao, T. Pradeep, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3925.
- (11) Y. Negishi, R. Arai, Y. Niihori, T. Tsukuda, *Chem. Commun.*, **2011**, 14, 5693.

第 5 章

総括

総括

本研究では、金属クラスターに対して、従来技術より一段高いレベルの精密合成技術を確立し、機能性金属クラスターの創生手段に対して、これまでよりも多くの方法をもたらす事を目指した。

二成分チオラート保護金属クラスターについては、グラディエントプログラムと逆相カラムを駆使した高速液体クロマトグラフィーにより、化学組成ごとへ精密分離する方法を確立した。本研究で得られた方法は汎用性が高く、様々な金属コアまたは二種類の配位子の組み合わせにおいて高分解能分離を発揮する画期的な方法であることがわかった。さらに、適切なグラディエントプログラムの導入により、更なる分離能の高分解能化も実現した。今後はクラスター研究における基盤技術として活用されていくことが期待される (Figure 5-1)。

チオラート保護銀クラスターに関しては、チオールとの反応によるサイズ増加反応を利用することで、安定クラスターに収束させることを明らかにした。このような方法を用いることで、サイズが厳密に規定された銀クラスターを精密合成する方法を確立することができた。また、化学組成が規定されたクラスターを対象に研究を行うことで、銀クラスターの電子構造や幾何構造について知見を得ることができた (Figure 5-1)。

本研究を通して、金属クラスターに対する、従来よりも一段高いレベルの精密合成技術を確立することに成功した。今後は、このような技術を利用し、多くの機能性金属クラスターが創生され、金属クラスターに対する理解が一段と高まることが期待される。

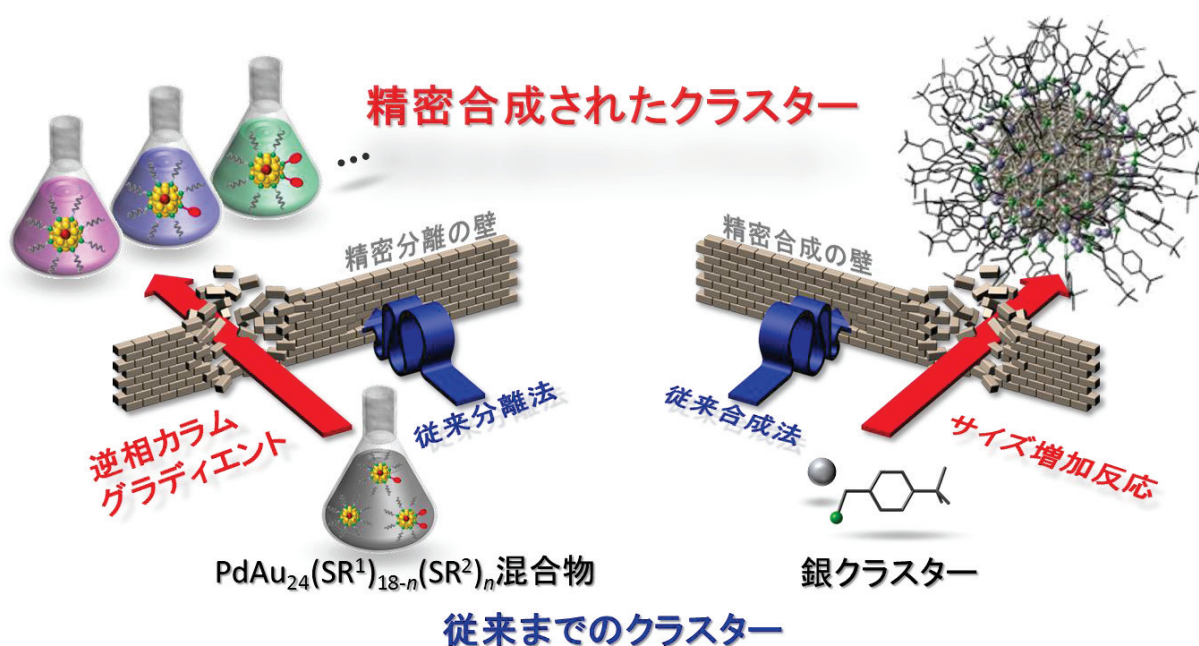


Figure 5-1. 本研究の総括.

今後の研究

本研究の達成により、クラスターの精密合成技術が一段高いレベルまで向上した。今後はこのような精密合成技術を活かし、新たなクラスターの創生に取り組みたい。具体的には、基盤とよく相互作用するチオラートを一つだけ導入することによるクラスターの基板上への規則的配列や、クラスターの一次元連結などを実現させたい。このようなクラスターのコンポーネントの作成には、HPLCを用いた高分解能分離が適応できる。具体的には、一成分チオラート保護金属クラスターに目的の相互作用をもつチオラートを配位子交換反応により導入し、得られた生成物から目的成分を高分解能で分離する方法が考えられる。このような研究が実現できれば、クラスターの新たな機能の創出にも繋がると期待できる。

一方、HPLCを用いた本研究により、表面の化学組成が規定されたクラスターを精密合成することは可能となったが、クラスター内部、すなわちクラスターコア金属が二成分化された系については、精密分離には至っていない。そこで、本研究で得られた知見を元に、そのような合金クラスターの精密分離技術の確立にも取り組みたい。具体的には、 Au_{25} クラスターに異原子（Ag や Cu 等）がドーピングされた合金クラスター（ $\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$ など）の精密分離技術を確立し、クラスターへの異原子ドーピングの効果について、これまでより深い知見を得ることができると期待できる。さらに、ドーピング原子数が厳密に制御できれば、金属クラスターの物性や機能について、従来よりもさらに微細な制御が可能になると期待される。

今後は本研究で得られた精密合成技術がもたらすクラスターの機能制御と、新たな精密合成技術の開発も行っていきたい。

謝辞

本研究の推進にあたり、指導教官である東京理科大学理学部応用化学科の根岸雄一准教授には、学士4年から博士課程3年までの6年間の研究室での研究活動において、親切丁寧な御指導と様々な御助言、御配慮を承り、深く感謝申し上げます。師には、私を研究室第一期生として採用していただき、研究室立ち上げに携わることができ、とても光栄に思っております。私にとって師は新しい化学を生み出す憧れの存在であり、師が居られたからこそ、私は研究者の道を志そうと決意することができました。心から感謝申し上げます。

本博士論文の審査員である東京理科大学理学部化学科の築山光一教授、宮村一夫教授、田所誠教授、由井宏治教授には、貴重なお時間を頂き審査を行っていただき、深く感謝いたします。

本博士論文第4章において、東京大学の佃達哉教授には質量スペクトルの測定にご協力頂きました。深く感謝いたします。

Indian Institute of Technology Madras の Thalppil Pradeep 教授には、研究指導ならびに貴重な御助言を承りました。また、留学中の不慣れな環境下での生活において、様々な御配慮を頂きました。深く感謝いたします。

東京理科大学 根岸研究室 博士課程2年の藏重亘氏には、毎日有意義な研究ディスカッションをさせていただきました。私にとって藏重氏は単なる後輩ではなく、同じ博士を目指す良き友人として、共に研究生活を送らせていただきました。深く感謝申し上げます。

東京理科大学 根岸研究室 修士1年の松崎未来さん、並びに学士4年の内田千紘さんには、研究上多くのご協力を頂きました。深く感謝申し上げます。

最後になりましたが、9年間の長きにわたる勉学を許可していただき、私の生活を支援して下さった両親に深く感謝いたします。また、幼少期に私とともに自宅で理科の実験を行い、私が化学に興味を抱くきっかけを作っていただいた祖父、新堀寛に深く感謝申し上げます。祖父は私が博士課程在学中に82歳でこの世を去りました。本博士論文を祖父に捧げます。

研究業績

學術論文

- (1) “Advanced Use of High-Performance Liquid Chromatography for Synthesis of Controlled Metal Clusters”
Y. Niihori, M. Matsuzaki, C. Uchida, Y. Negishi.
Submitted.
- (2) “Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters”
Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, K. Nobusada.
Phys. Chem. Chem. Phys. (Perspective), **2013**, 15, 78736-18751.
Selected as “Outside Front Cover”, “Invited Perspective Paper”
- (3) “Separation of Precise Compositions of Noble Metal Clusters Protected with Mixed Ligands”
Y. Niihori, M. Matsuzaki, T. Pradeep, Y. Negishi.
J. Am. Chem. Soc. (Communications), **2013**, 135, 4946-4949.
- (4) “Remarkable Enhancement in Ligand-Exchange Reactivity of Thiolate-Protected Au₂₅ Nanocluster by Single Pd Atom Doping”
Y. Niihori, W. Kurashige, M. Matsuzaki, Y. Negishi.
Nanoscale (Communications), **2013**, 5, 508-512.
selected as "Back Cover"
- (5) “Isolation and Structural Characterization of Magic Silver Clusters Protected by 4-(*tert*-butyl)benzyl Mercaptan”
Y. Negishi, R. Arai, Y. Niihori, T. Tsukuda.
Chem Commun., **2011**, 47, 5693-5695.
Selected as "Back Cover"
- (6) “Isolation, Structure, and Stability of A Dodecanethiolate-Protected Pd₁Au₂₄ Cluster”
Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Niihori, T. Iwasa, K. Nobusada.
Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 12, 6219-6225.

国内学会発表

- (1) 「高速液体クロマトグラフィーを駆使した二成分チオラート保護金属クラスターの精密分離」
新堀佳紀、松崎未来、内田千紘、根岸雄一
CSJ 化学フェスタ第 3 回大会 タワーホール船堀 2013 年 10 月
- (2) 「配位子交換と逆相カラムの駆使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精密かつ系統的な合成法の確立」
新堀佳紀、松崎未来、根岸雄一
第 7 回分子科学討論会 京都テルサ 2013 年 9 月
(優秀ポスター賞)
- (3) 「高速液体クロマトグラフィーによる二成分チオラート保護金属クラスターの高分解能分離」
新堀佳紀、根岸雄一
東京理科大学総合科学研究機構界面科学部門スタートアップ会議 東京理科大学森戸記念館
2013 年 7 月
- (4) 「高速液体クロマトグラフィーによる二成分チオラート保護金属クラスターの高分解能分離」
新堀佳紀、松崎未来、根岸雄一
ナノ学会第 11 回大会 東京工業大学百年記念館 2013 年 6 月
- (5) 「チオラート保護金クラスターの配位子交換反応における Pd ドープの効果」
新堀佳紀、藏重亘、松崎未来、根岸雄一
第 93 回日本化学会春期年会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月
- (6) 「PVP 保護金属二成分クラスターにおける安定組成」
新堀佳紀、根岸雄一」
第 92 回日本化学会春期年会 慶応義塾大学矢上キャンパス, 2012 年 3 月
- (7) 「アルキル基に保護されたシリコンナノクラスターの質量分析」
新堀佳紀、根岸雄一」
ナノ学会第 8 回大会 分子科学研究所 2010 年 5 月
- (8) 「1.5nm の粒径をもつアルキル基保護シリコンクラスターのサイズ選択的合成と化学組成評価」
新堀佳紀、根岸雄一
第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム 横浜情報文化センター 2009 年 12 月

国際学会発表

“Effect of Pd Doping on the Reactivity of Gold 25 Atom Cluster”

Yoshiki Niihori, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi

Gold 2012, Keio Plaza Hotel, Sep. 2012.

助成金

東京理科大学特定研究助成金 受給

2013年6月

500,000円

その他

Indian Institute of Technology Madras 留学

2012年6月～2012年9月, 3ヶ月間