

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

(東理大院総合化学) ○新堀佳紀・松崎未来・根岸雄一

Precise and systematic synthesis of metal clusters protected with two kinds of thiolate ligands
(Tokyo University of Science) ○Yoshiki Niihori, Miku Matsuzaki, and Yuichi Negishi

2nm 以下のサイズを有する小さな金属クラスターは、対応するバルク金属では見られないサイズ特異的な物理的/化学的性質を発現させることから、ナノテクノロジーを支える新規機能性材料として大きな注目を集めている。なかでも、チオラートによって保護された金属クラスター ($M_n(SR)_m$) は安定化学物質として取り扱うことができるため、材料として高い可能性を秘めている。1994 年のチオラート保護金クラスター ($Au_n(SR)_m$) に関する最初の報告以降、 $M_n(SR)_m$ については幅広い分野にて精力的に研究が取り組まれ、特に $Au_n(SR)_m$ を中心に、その合成技術は目覚ましい進展を見せている。複数の高分解能サイズ分離法及び化学組成評価法が確立され、これにより、 $Au_n(SR)_m$ を化学組成の規定された一つの化合物として取り扱うことが可能となった。 $Au_{25}(SR)_{18}$ 、 $Au_{38}(SR)_{24}$ 、 $Au_{144}(SR)_{60}$ などの安定クラスター (魔法クラスター) が見いだされ、それらをサイズ選択的かつ大量に合成する方法も確立された。相次ぐ単結晶 X 線構造解析の成功により、 $Au_n(SR)_m$ の幾何構造が明らかになり、そうした実験結果と理論研究により、一部の $Au_n(SR)_m$ には光学異性体が存在することが明らかになった。非常に最近になり、 $Au_{38}(SR)_{24}$ については、そうした光学異性体さえも分離する方法が確立されている。このように、近年では、金属クラスターを精密かつ自在に合成する技術が確立されつつある。

一方、こうした $M_n(SR)_m$ を機能化する上で、周りを被う配位子の化学組成を制御することは極めて有効な手段である。 $M_n(SR)_m$ の一部の配位子を他のチオラートで置換すると、 $M_n(SR)_m$ の化学的/物理的性質を変化させることが可能である。さらに、機能性チオラートの導入により、触媒能や分子認識能などの機能付与や、金属クラスターの基板上への規則的な配列、電極間への配置なども可能となる。しかしながら、配位子に複数種類のチオラートを用いたクラスター合成では、限られた例を除き、多くの場合は、配位子の化学組成には分布が生じてしまう。 $M_n(SR)_m$ について、機能の厳密制御や、精密配列/配置を実現するためには、配位子の化学組成が制御されたクラスターを精密に合成する技術を新たに確立することが不可欠である。

本研究では、二種類のチオラートを配位子にもつ $PdAu_{24}$ クラスターを精密かつ系統的に合成することに初めて成功した¹⁾。こうした合成は、配位子の化学組成に分布をもつ金属クラスターを逆相カラムとグラディエントプログラムを組み合わせた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により高分解能で分離することにより実現した。こうした方法は、他の配位子の組み合わせからなるクラスターや他の金属コアを有するクラスターに対しても適用可能であり、汎用性の高い方法であることが示された。

二種類のチオラートに保護された $PdAu_{24}$ クラスター²⁾は、ドデカンチオラートを配位子とした $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18}$ ³⁾を、溶液中にて他のチオール (4-tert-butyl benzyl mercaptane (BBSH)、 $C_6H_{13}SH$ 、 $C_{10}H_{21}SH$ 、 $C_{16}H_{33}SH$ 、もしくは PhC_2H_4SH) と反応させることにより合成した (配位子交換反応)。こうして合成された $PdAu_{24}$ クラスターにおいては、配位子の化学組成はある分布幅を持っている (図 1(a))。そうした一連のクラスターにおいて、異なる化学組成をもつクラスター間では、表面の極性が異なっていると考えられる。逆相カラムを用いた HPLC は、極性の異なる金属クラスターの分離に対して極めて有効な手段である⁴⁾。そこで、本研究では、そうした方法に工夫を施すことで、二種類の配位子を保護分子にもつ $PdAu_{24}$ クラスターの高分解能分離を行った。

以下ではまず、図 1(a)の分布をもつ $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SBB)_n$ ($n = 6-16$) の高分解能分離について述べる。高分解能分離は、次の 2 つのステップにより行った。まず、全てのクラスターを一度、固定相 (カラム) に吸着させた。具体的には、クラスターが溶解しな

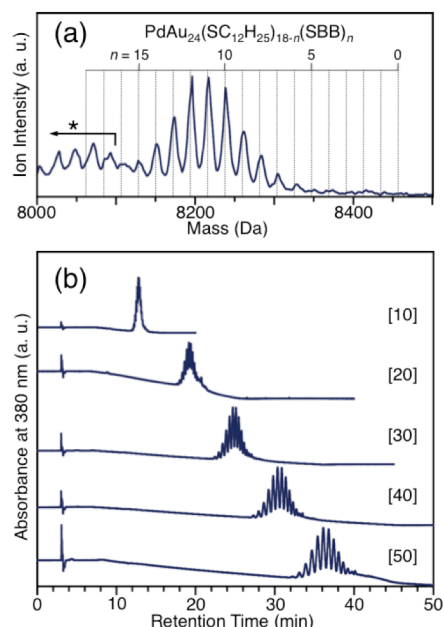


図 1. (a) Negative ion matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) mass spectrum of $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SBB)_n$ with the distribution of $n = 6-16$. The asterisk indicates laser-induced fragments. (b) Chromatograms of $PdAu_{24}(SC_{12}H_{25})_{18-n}(SBB)_n$ ($n = 6-16$) at each gradient program. The label (e.g., [10]) in the figure indicates the time (in minutes) taken to fully replace the mobile phase with THF.

いメタノール(CH₃OH)を移動相とし、そこにクラスターを含む懸濁液を注入することで、クラスターを固定相に吸着させた。次に、吸着したクラスターを固定相から少しずつ溶出させた。具体的には、グラディエントプログラムにより、移動相を純 CH₃OH からテトラヒドロフラン(THF)へと連続的に置換した(直線グラディエントモード)。PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n は THF に溶解するため、移動相の [THF]/[CH₃OH]濃度比が向上すると、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n は徐々に移動相に溶出してくる。この際、アルキル鎖の SC₁₂H₂₅ よりもベンゼン環を含む SBB の方が極性が高いため、SBB を多く含む PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n がより早く移動相に溶出することになる(保持時間が短くなる)。こうした2つのステップが鍵となり、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_n(SBB)_{18-n} の高分解能分離が可能となった。

図 1(b)に、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n のクロマトグラムの移動相の置換時間依存性を示す。図中の[10]は、移動相の置換に10分の時間をかけた実験であることを示している。置換時間が10分の時には、保持時間が11.5分の位置にピーク群が観測された。この段階では、ピーク群に含まれる各ピーク間の保持時間の差は少なく、各ピークは大きな重なりを見せている。移動相の置換にかかる時間を長くすると、クラスターは移動相へゆっくりと溶出されるようになり(保持時間が長くなり)、それに伴い、各ピーク間の保持時間に大きな差が生じ、各ピーク間の重なりも徐々に減少していった。置換時間が40分以上の時には、ピーク分離は明瞭になり、そのピーク分布はMALDI質量スペクトル(図 1(a))のそれとよく似たものとなった。各ピーク部分を分取し、その質量スペクトルを測定した結果、各ピークには一つの化学組成のクラスターのみが含まれていることが明らかになった。このことは、こうした方法によって、配位子の化学組成の異なるPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n が高分解能で分離されたことを示している。同様な分離・分取実験を、様々な分布を持つPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n に対して行った。その結果、いずれの分布のクラスターも高分解能で分離され、全ての配位子の組み合わせ(n = 0-18)のPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n が高純度で単離された(図 2)。このようにして、二種類のチオラートにより保護されたPdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n を、“配位子の化学組成まで含めて”、精密かつ系統的に合成することに初めて成功した。

こうした分離法の汎用性について検討するために、他の配位子の組み合わせを持つPdAu₂₄ クラスターについても同様な実験を行ってみた。その結果、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₂H₄Ph)_n と PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₆H₁₃)_n についても同様な高分解能分離が観測された。このことは、本手法は、PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n のみに適用可能なわけではないことを示している。SC₁₂H₂₅ と SC₂H₄Ph、及び SC₁₂H₂₅ と SC₆H₁₃ 間では、配位子間の極性が大きく異なるため、配位子の化学組成の変化はクラスターの溶媒(移動相)への溶解度を大きく変化させる。このため、これらの配位子の組み合わせを有するPdAu₂₄ クラスターについては本実験条件により高分解能で分離されたと考えられる。一方、配位子間の極性の差が小さい配位子の組み合わせをもつクラスター(PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₁₀H₂₁)_n 及び PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SC₁₆H₃₃)_n)については、本実験では、クロマトグラムは明瞭な分離を示さなかった。このことは、二種類のチオラートに保護された金属クラスターを精密に合成するためには、二種類の配位子間の極性の差を大きくすることが非常に重要であることを示している。適切な配位子を組み合わせた場合には、Au₂₅ クラスターと Au₃₈ クラスターについても同様に高分解能分離が観測された。このことは、本実験手法は、金属コアの組成やサイズによらず適用可能であり、汎用性の高い方法であることを示している。

まとめとして、本研究では、二種類のチオラートを配位子にもつ金属クラスターを精密かつ系統的に合成することに初めて成功した。本研究で使用した分離法は、汎用性の高い方法であることが示され、今後、金属クラスター研究における基盤技術として広く活用されると期待される。本研究により、二種類の配位子の化学組成を精密に制御することが可能となった。これにより、チオラート保護金属クラスターの機能制御や、配列/配置制御がこれまでより一段高いレベルで実現されるようになると期待される。

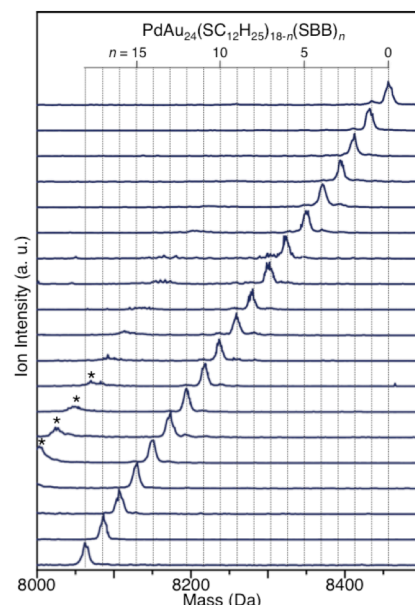


図 2. Negative ion MALDI mass spectra of each cluster of composition, PdAu₂₄(SC₁₂H₂₅)_{18-n}(SBB)_n (n = 0-18), isolated in this work. The asterisks indicate laser-induced fragments.

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

[2] Niihori, Y.; Kurashige, W.; Matsuzaki, M.; Negishi, Y. *Nanoscale* **2013**, *5*, 508.

[3] Negishi, Y.; Kurashige, W.; Niihori, Y.; Iwasa, T.; Nobusada, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6219.

[4] Negishi, Y.; Sakamoto, C.; Ohshima, T.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1624.