

高速液体クロマトグラフィーを用いた チオラート保護金属クラスターにおける配位子交換反応のメカニズムの解明

(東理大院総合化学) ○新堀佳紀・菊地祥弘・加藤彩乃・根岸雄一

Mechanistic Insights of Ligand Exchange Reaction of Thiolate-Protected Metal Clusters
by Usage of High-Performance Liquid Chromatography

(Tokyo University of Science) ○Yoshiki Niihori, Miku Matsuzaki, and Yuichi Negishi

【背景】 チオラート保護金属クラスター ($M_x(SR)_y$) を高機能化させる手段として、元の配位子 SR を別の機能を有する配位子 SR' に置き換える配位子交換反応があげられる。配位子交換反応のメカニズムに関する研究は多く行われているが、未だに議論の余地が残っている。メカニズム解明のためには、配位子交換反応による生成物にどのような位置異性体が含まれているかを定量的に評価する必要がある。最近私たちは、逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) を駆使して、こういった配位子交換されたクラスターを交換された配位子数毎に精密に分離する技術の確立に成功した。^{[1], [2]} こうして見いだされた方法をさらに高分解能化することができれば、配位子交換反応で生成する位置異性体をも高分解能分離することができると考えられる。本研究では、配位子交換反応で生成した位置異性体の RP-HPLC による高分解能分離法の確立と、得られたクロマトグラムから位置異性体の分布を定量的に評価し、どのような異性体が優先的に生成するかを議論した。さらに、各位置異性体を単離し、その反応性も RP-HPLC を用いて評価を行った。

【実験方法】 位置異性体を含むクラスター混合物は配位子交換反応を用いて調製した。まず $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18}$ をジクロロメタンに溶解させ、導入配位子である $C_{12}H_{25}SH$ を加えた。任意の時間後に溶媒を除去し、過剰配位子をメタノールで洗浄した。得られた混合物 $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$ は C18 カラム (ODS カラム) を用いた逆相高速液体クロマトグラフにより分析した。溶媒はアセトニトリル 100% から 100 分かけてアセトン 100% に置き換わる直線グラディエントプログラムを用いた。このような方法を用いることにより、交換された配位子数 (n) 毎への分離が可能である。^{[1], [2]}

【結果と考察】 Figure 1 に配位子交換反応により調製した $Au_{24}Pd(SC_2H_4Ph)_{18-n}(SC_{12}H_{25})_n$ のマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) -質量スペクトルを示す。 $n = 0-7$ に帰属されるピークが観測された。得られたクラスターを RP-HPLC を用いて高分解能分離を行った。Figure 2 にその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、混合物は交換された配位子数 (n) 毎へ分離された。さらに $n \geq 1$ のピークの中には複数のサブピークが観測された。Figure 3 に $n = 0-5$ における成分のクロマトグラムの拡大を示す。各クロマトグラムにみられたこれらのサブピークは化学組成が同じでも導入配位子の配位サイトが異なる位置異性体に帰属される。実際、各成分の MALDI-質量スペクトルは同じ質量数にピークが観測された。 $n = 1$ にて観測された 2 つのピークの帰属を行うため、調製した

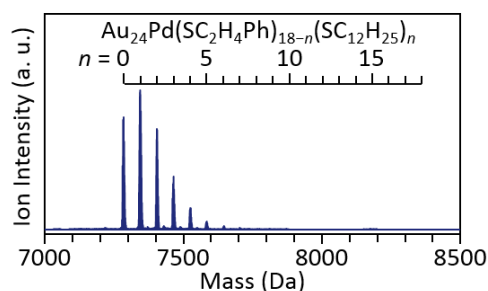


Figure 1. MALDI-mass spectrum of the product.

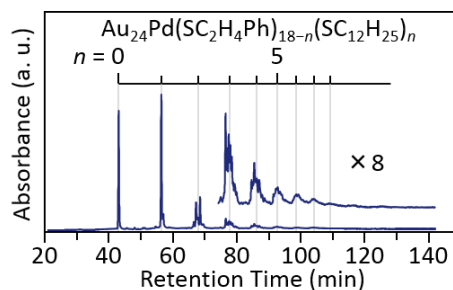


Figure 2. Chromatogram of the product.

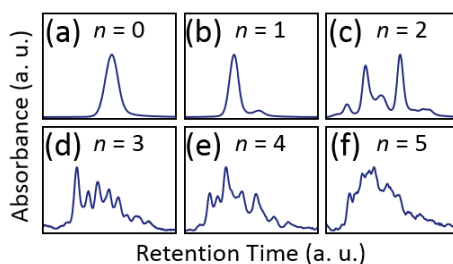


Figure 3. Enlarged chromatograms of the product

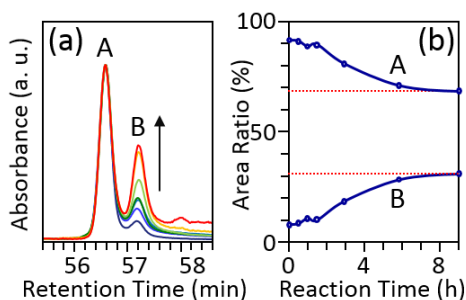


Figure 4. (a) Time dependence of chromatogram of region of $n = 1$. (b) Time dependence of area ratio of $n = 1$.

混合物をアセトン中で放置し、二つのピークの面積比の経時変化を追跡した。Figure 4 に放置時間 0-9h のクロマトグラムと面積比のプロットを示す。反応時間が経つにつれて異性体の分布は 2:1 の面積比に収束していった。本研究で用いた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SR})_{18}$ クラスターのチオラート配位子の配位サイトには、 Au_{12}Pd コアに隣接する 12 個の Core サイトと、最も外側に位置する 6 個の Apex サイトの二つが存在する。クロマトグラム中にみられた面積比 2:1 はこれら二種類の配位サイト数の比とよく一致した。このことから、 $n = 1$ における保持時間の短い方から順に core サイト、apex サイトが $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ で置き換わった $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ であると帰属した。Figure 3(b) の反応直後の $n = 1$ の異性体分布は core サイト型に大きく偏っているため、配位子交換反応は core サイトにて優先的に起こりやすいと結論される。詳細は省くが、二つ目の配位子が置き換わったクラスター ($n = 2$) のクロマトグラム (Figure 3(c)) についても帰属を行った結果、主として 2 つの core サイトが置き換わった $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体で構成されていると帰属することができた。このことから、二つ目の配位子も core サイトにて優先的に起こると考えられる。^[3]

異性体の反応性を検討するため、core サイト型と apex サイト型の $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ を単離し、それらを別の容器内でアセトンに溶解させ、得られた生成物の異性体分布を調べた。Figure 5 に core サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ をアセトン中で放置した際のクロマトグラムを示す。反応時間が経過するにつれ $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の強度が増えていく様子が見て取れる。さらに反応時間が経過すると、apex サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ の強度も徐々に増えていく様子が見られた。これらの課程はクラスター同士の反応により説明することができる。まず core サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ がクラスター間で配位子交換反応を起こし、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ が生成する。次に生成した二つのクラスターが反応し、core サイト型と apex サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ が生成すると考えられる (Figure 6)。ここで、クラスター同士の反応で得られた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布について記述する。Figure 7 に、チオールとの配位子交換反応で生成した $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布 (Figure 6(a)) と core サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ 同士の反応により得られた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布 (Figure 6(b)) を示す。両者の異性体分布は非常に良く似ており、二つの core サイトが置き換わった異性体を主として含んでいることがわかる。一方、apex サイト型 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ が反応して得られた $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布 (Figure 6(c)) は前者二つとは大きく異なっていた。詳細な帰属は省くが、Figure 6(c) の異性体分布は $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の二つの導入配位子のうち一つが apex サイト、もう一つが core サイトで置き換わった異性体を主として含んでいると帰属された。このことから、 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{16}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$ の異性体分布は、前駆体 $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ に依存して変化することが明らかとなった。^[3]

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

[2] Niihori, Y.; Matsuzaki, M.; Uchida C.; Negishi, Y. *Nanoscale* **2014**, 6, 7889.

[3] Niihori, Y.; Kikuchi, Y.; Kato, A.; Negishi, Y. *ACS Nano* **2015**, in Press

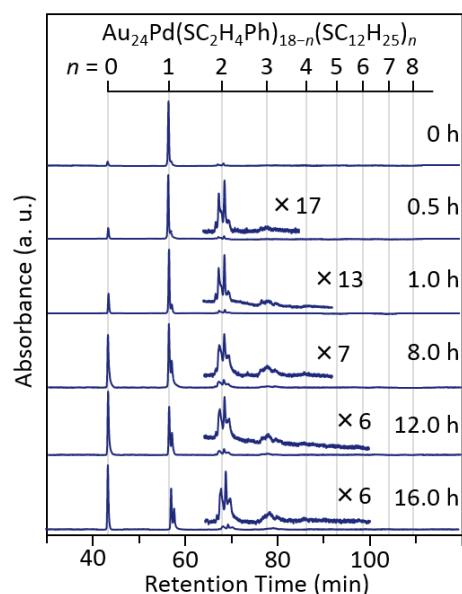


Figure 5. Time dependence of chromatogram of core-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ left in acetone.

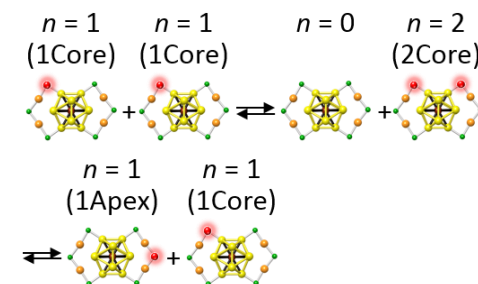


Figure 6. Proposed reaction that could lead to the apex-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ from core-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ in acetone.

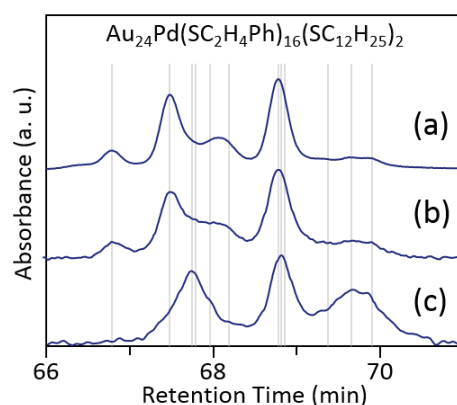


Figure 7. Chromatograms of region of $n = 2$ obtained by (a) reaction between $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ and $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, (b) standing of core-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ in acetone, (c) standing of apex-type $\text{Au}_{24}\text{Pd}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})$ in acetone.