

LC/MS を利用した親水性金クラスターの高分解能分離技術の開発

(東理大院総合化学¹・東理大理²) ○島大佑¹、菊地祥弘¹、新堀佳紀¹、根岸雄一^{1,2}

The technical development about high resolution separation of hydrophilic gold clusters studied by LC/MS

(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.¹・Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.²)○Daisuke Shima¹, Yoshihiro Kikuchi¹, Yoshiki Niihori¹, Yuichi Negishi^{1,2}

【緒言】 粒径が 1 nm 程度のチオラート保護金クラスターは安定であり、発光特性、触媒活性、光学活性といったバルク金では見られない性質を示し、これらの特性はクラスターのサイズに応じて大きく異なることが知られている。こうした理由から、このような金クラスターをそのサイズ毎に精密に合成する技術の確立はクラスター化学の発展において極めて重要であると考えられ、こうした技術の開発が切望されている。しかしながら、チオラート保護金クラスターのほとんどの合成法では様々なサイズの混合物が得られてしまう。こうした問題に対して、私たちは得られた様々なサイズを有する金クラスターの混合物に対して、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を駆使することにより、それらを化学組成ごとに精密に分離する技術を開発している。^[1] 近年、疎水性配位子に保護された金属クラスターについてはそのような高分解能分離技術が発展してきている。一方で、親水性配位子に保護された金属クラスターについては疎水性クラスターの場合に比べ HPLC での分離の報告例が少ない。そこで本研究では親水性クラスターに対し HPLC を用いた新規高分解能分離技術の開発に取り組んだ。更には、クロマトグラフ (LC) と質量分析装置 (MS) を直接接続した LC/MS を新たに分析手法として導入し、分離したクラスターの組成を評価することに取り組んだ。

【実験方法】 分離対象とするグルタチオン保護金クラスター ($\text{Au}_n(\text{SG})_m$) は次の二つの方法で調製した。調製方法 1: 塩化金酸のメタノール溶液にグルタチオンを加え、還元剤により還元することにより調製した。^[2] 調製方法 2: 精密合成したホスフィン保護金 11 量体クラスター ($\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2$) をクロロホルムに溶解し、グルタチオン水溶液と共に還流した。得られた水溶液側から水溶性クラスターを得た。^[3] 調製したクラスターは親水性相互作用の違いを利用する親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) により分離した。移動相にはアセトニトリル 48 % と 25 mM 酢酸アンモニウム水溶液 52 % の混合溶媒を用いた。分離の確認は UV クロマトグラム及び質量スペクトルによって評価した。

【結果と考察】 調製方法 1 において得られたクラスターのクロマトグラムを図 1(a) に示す。クロマトグラム

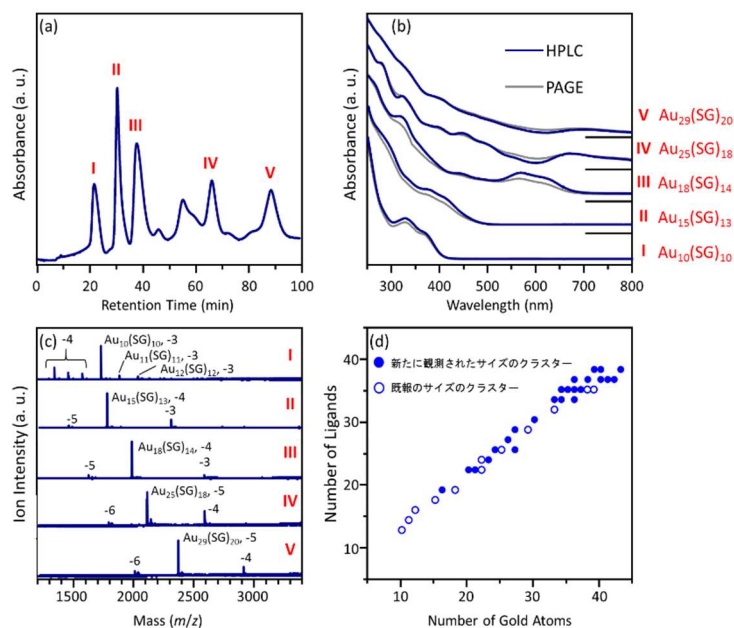


図 1. 調製方法 1 で得られたクラスターの LC/MS による (a) クロマトグラム、(b) 各ピークの紫外可視吸収スペクトル、(c) 各ピークの質量スペクトル、(d) 本手法により観測されたクラスターの組成分布。

中には複数のピーク I~V が観測された。各々のピークの紫外可視吸収スペクトルを図 1(b)に示す。PAGE により分離された代表的なクラスターの文献^[2]と比較したところ、本手法を用いることでクラスターを高分解能でサイズ毎に分離できることが分かった。また、本研究で得られた吸収スペクトルは、文献よりも明瞭であるため、本手法はより高分解能な分離法であると言える。図 1(c)には LC/MS により得られた各ピークの質量スペクトルを示す。クロマトグラムの代表的なピークにはほぼ単一の組成のクラスターのみが存在していることが確認できる。また、クロマトグラム中の他のピークにおいても、対応する質量スペクトルを得ることに成功しており、様々な化学組成のクラスターを確認することができた。図 1(d)には LC/MS によって観測されたクラスターの組成の分布を示す。本手法によってこれまで観測されたことのないサイズである新規のクラスターを複数観測することができた。このように、HILIC カラム、及び LC/MS を導入することで親水性クラスターをそのサイズ毎に高分解能で分離することを達成し、さらに今まで報告の無い組成のクラスターの評価にも成功した。

続いて、調製方法 2 において得られたクラスターについて記述する。図 2(a)に得られたクラスターのクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には比較のため、調製方法 1 で得られたクラスターのクロマトグラム(図 1(a))も示す。複数のピーク群が観測され、これらの保持時間は、 $Au_{18}(SG)_{14}$ と $Au_{25}(SG)_{18}$ の保持時間と近い値であった。図 2(b)、(c)には LC/MS で得られたクロマトグラム中の各ピーク(I'~III', I''~V'')の質量スペクトルを示す。帰属の結果、これらはクラスター表面のグルタチオンの一部が加水分解によって欠損した SGh^[3](図 2(d))となった $Au_n(SG)_{m-x}(SGh)_x$ に帰属することができた。加水分解された配位子の割合に依存してカラムとの相互作用が弱まり、このような分離が達成されたと考えられる。このことは、本手法は配位子の僅かな違いを分離することができる非常に分解能の高い分離方法であることが示唆される。このことは今後、親水性クラスターにおいて 2 種類の異なる配位子で保護されたクラスターをその組成(配位子の組合せ)毎に分離できる可能性を示唆している。

以上のように、親水性クラスターをそのサイズ毎に高分解能分離することに成功し、LC/MS を導入することで質量スペクトルをオンラインで評価する方法を開発することに成功した。さらには、配位子のわずかな違いを利用してその組成毎に分離することにも成功した。

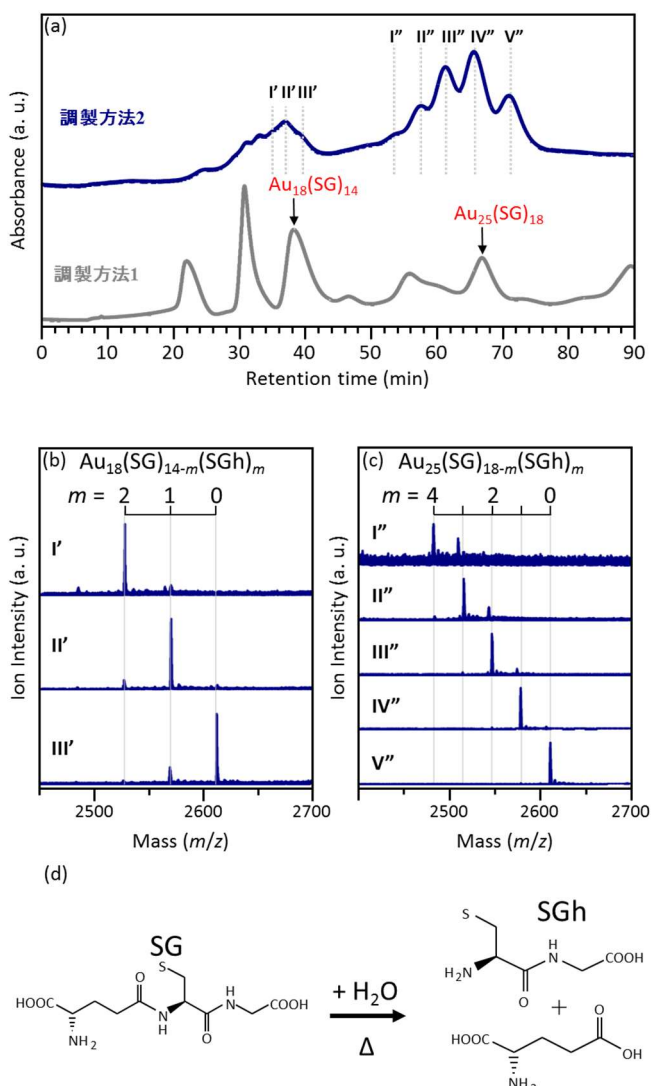


図 2. 調製方法 2 で得られたクラスターの (a) クロマトグラム、(b) ピーク I'~III' 質量スペクトル、(c) ピーク I''~V'' の質量スペクトル。(d) グルタチオン(SG)の加水分解機構。

[1] Y. Niihori, C. Uchida, W. Kurashige, Y. Negishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 2016, 4251-4265.

[2] Y. Negishi, K. Noubusada, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 5261-5270.

[3] Y. Shichibu, Y. Negishi, T. Tsukuda, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 13464-13465.