

## チオラート保護合金クラスターにおける異性化反応の原子精度での観測 ：高分解能化された逆相高速液体クロマトグラフィーの活用

<sup>1</sup>東理大院総合化学, <sup>2</sup>東理大院理

○小山祐樹<sup>1</sup>, 渡邊誠一郎<sup>2</sup>, 新堀佳紀<sup>1</sup>, 根岸雄一<sup>1,2</sup>

### Observation of isomer transformation in thiolate-protected alloy clusters at atomic resolution by high-resolution reversed-phase high performance liquid chromatography

○Yuki Koyama <sup>1</sup>, Seiichiro Watanabe <sup>2</sup>, Yoshiki Niihori <sup>2</sup>, Yuichi Negishi <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

**【Abstract】**In this work, we have succeeded in the precise separation of thiolate-protected alloy clusters ( $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$  and  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ ) according to the number of the doped silver atoms by using reversed-phase high-performance liquid chromatography (RP-HPLC). In addition, we have also succeeded in the separation of the geometrical isomers exist in  $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$  or  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ . The study using this separation method revealed that in the case of  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  the geometrical structures of products are different depending on the synthesis procedures, namely co-reduction or metal exchange reaction. Further study revealed that  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  synthesized by metal exchange reaction have the metastable structures and their structures change into the stable structures when those are left in toluene.

**【序】**チオラート保護金クラスター ( $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ ) はバルク金では見られないサイズ特異的な物理的、化学的性質を示す。さらに、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  クラスターに Ag や Cu などの異原子をドーピングすることで得られる合金クラスターは、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  クラスターとは異なる、新たな機能を発現する[1]。しかしながら一般的に、異原子ドーピングで得られる合金クラスターは、ドーピング数に分布を持った混合物として調製され、ドーピング数を精密に制御して合成することは困難である。真の意味で異原子のドーピング効果を理解し、それらを有効に活用するためには、ドーピング数が規定された合金クラスターを、精密に分離する技術の確立が不可欠である。本研究では、金属クラスターの分離に高い威力を発揮する逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) [2][3] を駆使することで、チオラート保護合金クラスター混合物を、異原子ドーピング数毎に精密に分離することに取り組んだ。また、異なる合成法により調製された合金クラスターのクロマトグラムを比較することで、合成法と生成物の相関について検討した。

**【実験方法】**本研究で用いる試料 ( $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ ,  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ ) は、2 種類の方法により調製した；1)チオール (RSH) の存在下で二種類の金属イオン ( $\text{Au}^+$  と  $\text{Ag}^+$ ) を同時に還元する方法 (同時還元法；co-reduction)；2)  $\text{Au}_n(\text{SR})_m$  クラスターと  $[\text{Ag}(\text{SR})]$  錯体を反応させ、一部の Au 原子を Ag 原子にて交換する方法 (金属交換反応；metal exchange reaction)。得られた合金クラスター混合物を、Core-Shell 型カラムを用いた RP-HPLC により分離した。移動相の組成はグラディエントプログラムにより制御した。本研究では、クロマトグラフを質量分析装置と連結させ (LC/MS)、クロマトグラム中の各ピークは、紫外可視 (UV-Vis) 吸収分光と質量分析の両方により評価した。こうした測定を同時還元法と金属交換反応の両方の方法で調製した混合物に対して行った。また、金属交換反応により調製したサンプルをトルエン中に放置させ、各放置時間のサンプルを RP-HPLC と質量分析により評価した。

**【結果と考察】** Fig. 1 に同時還元法で調製した試料の質量スペクトルを示す。 $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$  に帰属される鋭いピークが観測された。Fig. 2 には、最適化された分析条件によって得

られたクロマトグラムを示す。いくつかの明瞭なピークが観測されており、このことはクラスター混合物が、保持時間の異なるクラスター毎に分離されたことを示している。各ピークの質量分析より、各ピークにはいずれも、Ag ドープ数の異なる  $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$  が含まれていることが確認された (Fig. 3)。このことは、本分離条件にて、合金クラスター混合物が、Ag ドープ数毎に、精密に分離されたことを示している。フラクション IV と V はどちらも、 $\text{Au}_{22}\text{Ag}_3(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$  を含んでいた。これらは異なる保持時間を有することから、構造異性体であると解釈される。Ag のドープ位置に依存してクラスターの極性が変化するため、RP-HPLC により異性体が分離されたと推測される。こうした合金クラスターのドープ原子毎の分離、及び構造異性体毎の分離は、我々の知る限り、初めての報告例である。

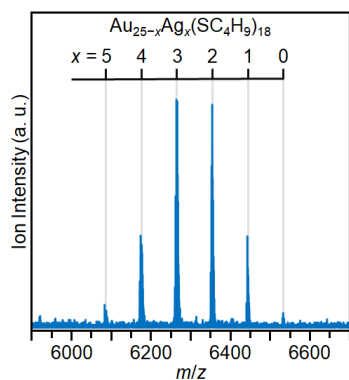


Fig. 1 Mass spectrum of  $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$

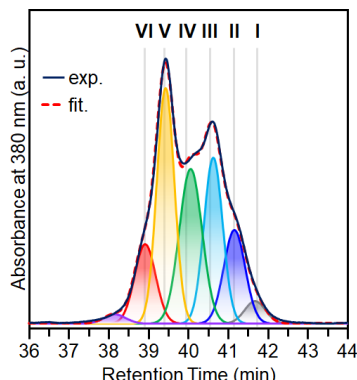


Fig. 2 Chromatogram of  $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$

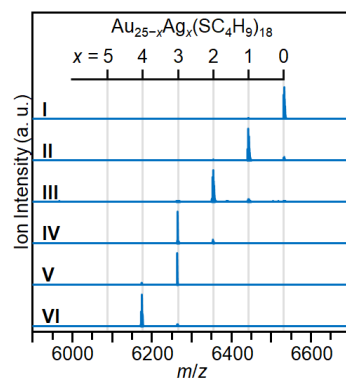


Fig. 3 Mass spectra of each fraction

こうした分離法を活用することで、 $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  について、調製条件と生成物の相関について検討を行った。Fig. 4 の I' と V' にはそれぞれ、金属交換及び同時還元により調製された  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  混合物の質量スペクトルを示す。スペクトル中のピークはいずれも  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  に帰属され、このことは、どちらの方法でも、Ag のドープ数に分布を持った混合物が調製されたことを示している。Fig. 5 の I' と V' に、これら混合物のクロマトグラムを示す。両者のクロマトグラムの形状は大きく異なっており、このことは、生成するクラスターの幾何構造 (異原子のドープ位置) は調製法に依存して変化することを示している。どちらが安定構造であるのかについて検討を行うため、金属交換反応にて調製した  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  をトルエン中に放置した。その結果、クロマトグラムの形状は放置時間と共に変化し、最終的に、同時還元法により調製した  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  のそれと類似した形状を示した (Fig. 5; II'~IV')。こうした過程において、混合物のクラスター分布は殆ど変化しなかった (Fig. 4; II'~IV')。これらの結果は、金属交換反応にて調製された  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$  は準安定構造を有していること、それらはトルエン中にて放置されると、より安定な構造へと異性化することを示している。

以上のように、本研究では、合金クラスターの精密分離を実現するとともに、そうした分離法を駆使することで、合金クラスターにおける調製条件と生成物構造の相関を明らかにすることに成功した。

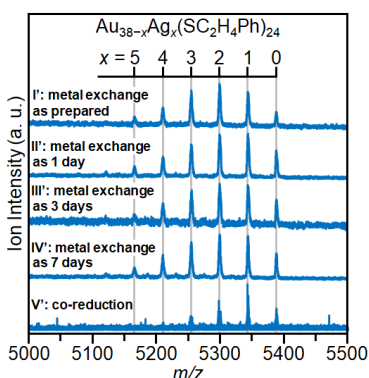


Fig. 4 Mass spectra of  $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$

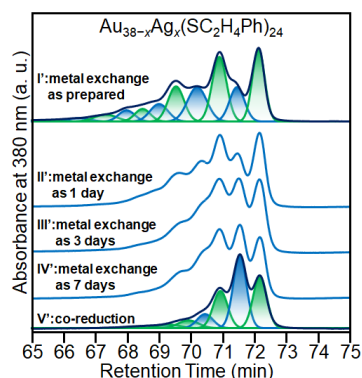


Fig. 5 Chromatogram of observation isomer transformation

## 【参考文献】

- [1] Y. Negishi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 4134 (2014) (*Perspective*)
- [2] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4946 (2013)
- [3] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *ACS Nano* **9**, 9347 (2015)