

液体クロマトグラフィー質量分析法を駆使した親水性金クラスター及び合金クラスターの精密分離及び化学組成評価

東理大院理

○浜田幸太, 吉田佳奈, 海老名彩乃, 新堀佳紀, 藏重亘, 根岸雄一

High-resolution separation of hydrophilic gold and alloy clusters using LC/MS

○Kota Hamada, Kana Yoshida, Ayano Ebina, Yoshiki Niihori, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi

Graduate school of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】In this work, we attempted to separate gold and alloy clusters protected by hydrophilic thiolate (SG: glutathionate) by introducing LC/MS that directly connects the chromatograph and the mass spectrometer. As a result, we have succeeded in separation of $Au_n(SG)_m$, $Au_{n-x}M_x(SG)_m$ ($M=Ag, Pd$), and detection of some of these clusters which have not been reported. Furthermore, the evaluation of chemical composition of these clusters revealed that the numbers of metal atoms and ligands in $Au_{n-x}Ag_x(SG)_m$ maintain those in $Au_n(SG)_m$. On the other hand, the situation was different in the case of $Au_{n-x}Pd_x(SG)_m$. Although Ag and Au atoms belong to same group (group 11) in periodic table, Pd atom belongs to different group (group 10). It can be considered that these differences among constituent metal atoms affect the chemical compositions of the products.

【序】チオラート保護金属クラスターはバルク金属とは異なり、サイズに依存した特異的な性質を発現する。その中でも、親水性配位子で保護された金クラスターは生体適合性が高い為、細胞や組織のイメージング材料としての応用が期待されている。しかし、親水性チオラート保護金クラスターは、金属クラスターの化学組成を評価する上で有効なエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析において、配位子の性質上、多価イオンとして検出されることが多い。さらに合金クラスターの場合には、金属コアの化学組成にも分布が発生するため、解析はより困難となる。こうした問題を解決するために本研究ではまず、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により、親水性チオラート保護金および合金クラスターを精密に分離することに取り組んだ。さらに HPLC を質量分析 (MS) 装置と直接連結することで (LC/MS)、分離されたクラスターの化学組成を評価することに取り組んだ^[1]。

【方法(実験・理論)】本研究で使用したグルタチオネート保護金クラスター ($Au_n(SG)_m$) は、金塩とグルタチオンを含む水溶液に $NaBH_4$ を加えることで合成をした^[2]。合金クラスター ($Au_{n-x}M_x(SG)_m$ ($M = Ag, Pd$)) は、金塩と他の金属塩を任意の割合で含む水溶液に $NaBH_4$ を加えることで合成をした。これらクラスターの分離及び化学組成については、親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) カラムと ESI 質量分析装置を直接連結させた LC/MS によって評価した。移動相には 100 mM の酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルの混合溶媒を用いた。

【結果・考察】Fig. 1(a)には、 $Au_n(SG)_m$ の UV クロマトグラム及びマスキングクロマトグラム (横軸が保持時間、縦軸が m/z のクロマトグラム) を示す。UV クロマトグラム中には異なる保持時間に、

複数の明瞭なピークが観測されており、マスクロマトグラムより、各保持時間のピークには、異なる m/z 値を有するクラスターが存在していることが確認された。このことは $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ の混合物が、本分離条件にて高分解能で分離されたことを示している。Fig. 1(b)には、本実験にて観測された一連の化学組成の $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ を纏めている。過去の研究^[2]では報告のない、様々な新たな化学組成の $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ が多数観測された。このことは本手法により、安定な $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ だけではなく、準安定種の $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ についても観測できたことを示している。また観測された $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ の価電子総数は全て偶数であり、クラスターの成長過程において、価電子数は 2 ずつ増加していることも明らかとなった。このことはクラスターが、二電子還元的に成長しており、基本的には偶数の価電子数を有するクラスターしか生成しないことを示唆している。

さらに本手法は、 $\text{Au}_{n-x}\text{M}_x(\text{SG})_m$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Pd}$) の分離、評価に対しても、非常に有効な手段であることが明らかとなった。Fig. 2(a), (b)には、今回の実験で観測された合金クラスターを、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ と共に纏めている。 $\text{Au}_{n-x}\text{Ag}_x(\text{SG})_m$ の場合は、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ 内の一部の金原子が銀原子にて置換されたクラスターが多く観測された (Fig. 2(a))。一方で $\text{Au}_{n-x}\text{Pd}_x(\text{SG})_m$ においては、 $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ では観測されない化学組成のクラスターが、新たに生成することが明らかとなった (Fig. 2(b))。さらに詳細な解析を行うことで、銀原子の置換数は 2 以上のもも観測されるのに対し、パラジウム原子の置換数については、ほとんどが 1 または 2 であることが明らかになった。銀原子は金原子と同族の元素であるのに対し、パラジウム原子は金原子と異なる族に属する。その為、パラジウム原子はチオラートとの結合様式が金原子や銀原子のそれらとは異なり、このような違いが現れたと解釈される。

【参考文献】

[1] Y. Niihori, **K. Hamada**, Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale* 10, 2018, 1641-1649. (Selected as Back Cover) [2] Y. Negishi, T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2005, 5261-5270.

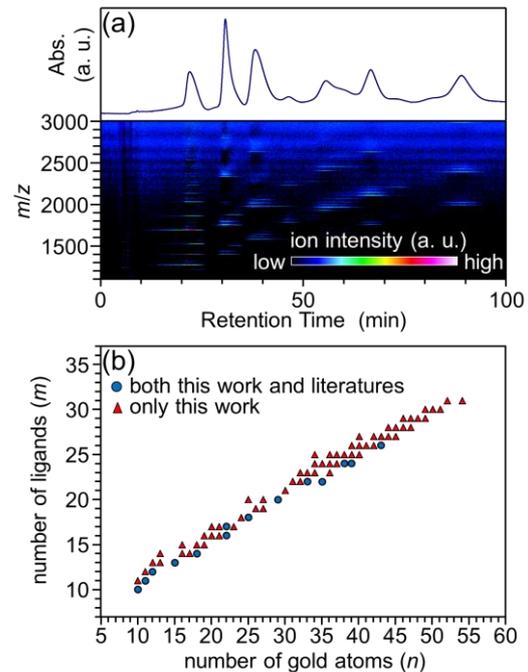


Fig. 1. (a) UV chromatogram and time-dependent mass spectrum of $\text{Au}_n(\text{SG})_m$. (b) Comparison of chemical composition between this work and literature^[2].

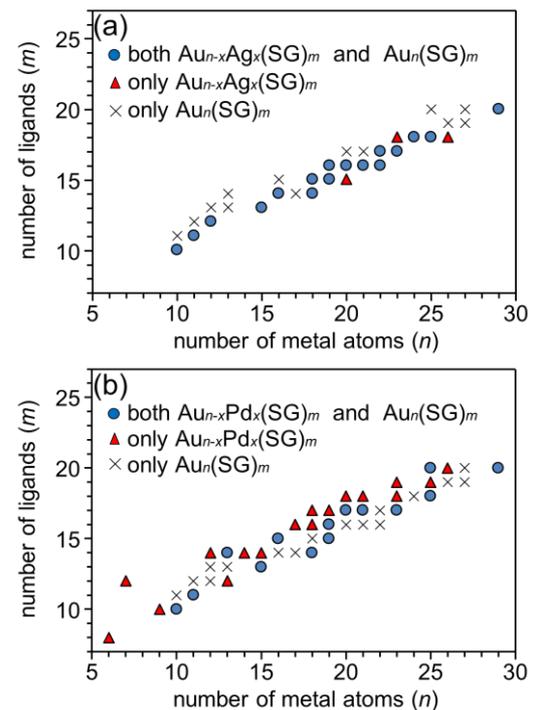


Fig. 2. Comparison of chemical compositions between $\text{Au}_n(\text{SG})_m$ and (a) $\text{Au}_{n-x}\text{Ag}_x(\text{SG})_m$ or (b) $\text{Au}_{n-x}\text{Pd}_x(\text{SG})_m$.