

逆相高速液体クロマトグラフィーによる チオラート保護合金クラスターの精密合成技術の開発及び物性評価

東理大院理

○橋本彩加, 渡邊誠一郎, 新堀佳紀, 藏重亘, 根岸雄一

The Development of Technique for Precise Synthesis and Physical Properties Evaluation of Thiolate-Protected Alloy Cluster by Using High-Performance Liquid Chromatography

○Sayaka Hashimoto¹, Seiichiro Watanabe¹, Yoshiki Niihori¹, Wataru Kurashige¹, Yuichi Negishi¹

¹ Graduate school of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 In this work, we have succeeded in the precise separation of alloy clusters protected by thiolates ($\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$) according to the number of the doping metal atom by reversed-phase high-performance liquid chromatography. In addition, we have succeeded in tracking the isomerization of $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$. The result obtained by this experiment revealed that isomer distribution changes depending on synthesis procedure (*i.e.* co-reduction method and metal exchange reaction). Furthermore, this study revealed that $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ synthesized by metal exchange reaction has metastable isomers and their isomers transform to those obtained by co-reduction method by leaving 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。こうした $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ に異原子をドーピングすると、その性質を変化させることも可能である。例えば Ag 原子のドーピングは、クラスターの電子構造を連続的に変化させ、それに伴い、発光波長なども変化させる^[1]。しかしながら、Ag 原子のドーピングされた合金クラスターは一般に、ドーピング数に分布を持ち合成される^[1]。従って、これらの合金クラスターにおける Ag ドーピング効果を真の意味で理解するためには、クラスターを Ag ドーピング数毎に、精密に分離する技術が不可欠である。また、例え同じドーピング数でも、ドーピング位置が異なれば(位置異性体)、クラスターの性質は変化すると期待される^[2]。そうした中、本研究では、逆相高速液体クロマトグラフィー(RP-HPLC)^[3,4]の駆使により、AuAg 合金クラスターを、Ag 原子のドーピング数毎、さらに位置異性体毎に、高分解能で分離する方法の確立に成功した。また、こうした方法を利用することで、AuAg 合金クラスターの位置異性体分布は、合成方法に依存して変化することも明らかにした。

【実験方法】 試料には、ブタンチオラート(SC_4H_9)保護 $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ を用いた。クラスター合成では、(i) $\text{Au}_{38}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ に Ag- SC_4H_9 錯体を加えることで、Au 原子と Ag 原子を交換する方法(金属交換反応)と、(ii) ブタンチオール存在下で Au イオンと Ag イオンを同時に還元する方法(同時還元法)の 2 つを用いた。得られた $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ の混合物を、Core-Shell 型カラムを用いた RP-HPLC により分離した。その際、移動相はグラジエントプログラムにより制御した。得られたクロマトグラムの各ピークを、紫外可視吸収分光及びエレクトロスプレーイオン化(ESI)質量分析により評価した。また、金属交換反応で得られた $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ をトルエン中で 6 日間放置することで、異性化反応を進行させた。

【結果・考察】Fig. 1(a)(b)にそれぞれ、金属交換反応及び同時還元法にて調製した試料の質量スペクトルを示す。スペクトル中には $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ に帰属される複数のピークが観測された。このことはどちらの合成法で調製した試料においても、Ag 原子のドーピング数に分布をもった $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ が調製されたことを示している。Fig. 2(a)には、金属交換反応により調製した試料のクロマトグラムを示す。クロマトグラム中には複数の明瞭なピークが観測された。ピークI~IVの質量分析より、これらのピークには、Ag 原子数の異なる、ほぼ単一の化学組成のクラスターが含まれていることが分かった (Fig. 3)。このことは、本手法により、 $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ 混合物が Ag 原子のドーピング数毎に、高分解能で分離されたことを示している。また本実験では、どちらの方法でも、ほぼ類似した化学組成分布をもつ $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ を合成したにも関わらず (Fig. 1)、クロマトグラムの形状は合成法に依存して大きく異なっていた (Fig. 2(a)(b))。このことは、 $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ の位置異性体分布は、合成方法に依存して変化することを示している。金属交換反応にて調製された $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ を、トルエン溶液中にて放置したところ、クロマトグラムの形状は徐々に変化し、6 日後には、同時還元法により調製された $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ のそれと酷似したものとなった (Fig. 2(b)(c))。同時還元法は、金属交換反応に比べて安定なクラスターが生成し易い合成方法である。今回得られた結果は、金属交換反応では準安定種が生成し、それらは溶液中にて放置されると、同時還元法により調製されるような、安定な異性体へと変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に成功するとともに、そうした分離法を駆使することで、合金クラスターの異性化反応の追跡に成功した。

【参考文献】

[1] Y. Negishi *et al.*, *Chem. Commn.*, **46**, 4713 (2010). [2] W. Kurashige, Y. Negishi *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **320-321**, 238 (2016). [3] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4946 (2010). [4] Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1206 (2015).

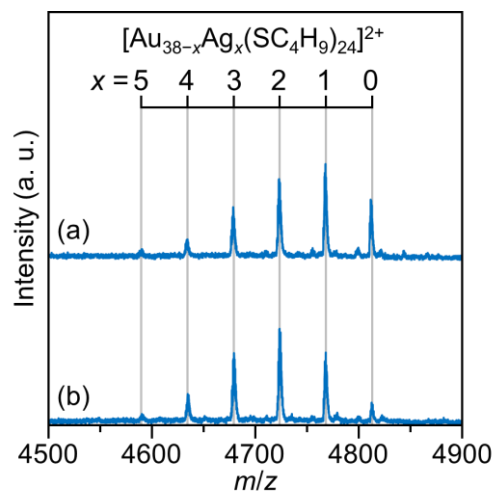


Fig. 1. ESI mass spectra of $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ synthesized by (a) metal exchange reaction and (b) co-reduction method.

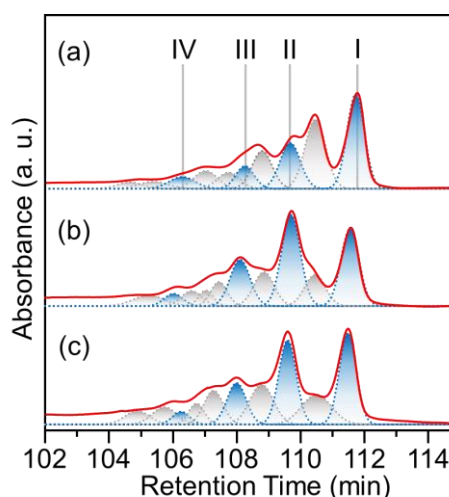


Fig. 2. Chromatograms of $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SC}_4\text{H}_9)_{24}$ synthesized by (a) metal exchange reaction, (b) co-reduction method, (c) Chromatogram of sample obtained by leaving (a) in toluene.

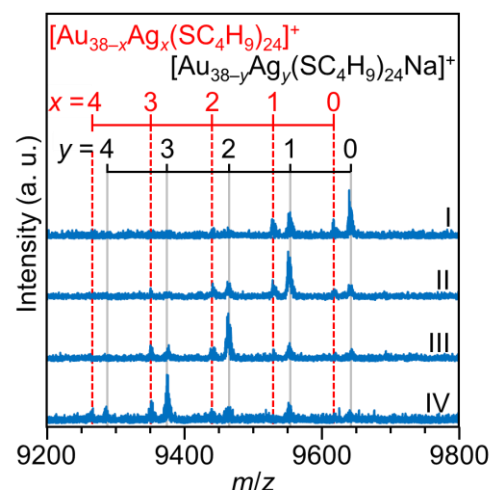


Fig. 3. ESI mass spectra of each peak in chromatogram.