

(茨城大・理*、(株)リガク X 線研究所**) ○糸井彩香*、泉岡明*、佐々木明登**

【緒言】トリフェニルホスフィン (TPP) が修飾した金ナノ粒子は広く研究されており、Au₉¹⁾、Au₁₁²⁾、Au₅₅³⁾、Au₁₀₁⁴⁾等が知られている。特に、Au₁₁ クラスタは X 線構造解析がなされ、構造が明らかとなっている。TPP 修飾 Au₁₁ クラスタは配位子交換によりコアの構造が変化し、グルタチオン修飾 Au₂₅ ナノ粒子が生成することが報告されている⁵⁾。また、アルカンチオールとの反応による Au₁₁ コアが二量化した構造を有する Au₂₅ クラスタの生成も報告されている⁶⁾。

これまで、TPP 修飾 Au₁₁ クラスタ自体の熱分解反応の詳細な検討はない。今回、Au₁₁ の加熱による複分解反応について報告するとともに、Au₁₁ と硫化金錯体 **1** との反応についても検討を行った。

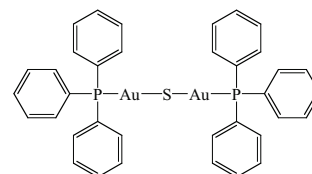


Fig.1 硫化金錯体 **1**

【実験】調製した Au₁₁ を窒素雰囲気下、クロロホルム中、55℃で加熱し、反応の経時変化を NMR と UV-Vis 吸収スペクトル測定により追跡した。また、Au₁₁ と硫化金錯体 **1** の反応についても同様の条件で行った。ナノ粒子の粒径測定は X 線小角散乱 (リガク、RINT 2000 UltimaIII) により行った。

【結果と考察】調製した Au₁₁ の NMR スペクトルは、Au₁₁ 以外に異なる NMR シグナルを示すクラスター **2** が観測された。積分比より Au₁₁ に吸着した TPP とクラスター **2** の TPP の比は 1 : 2.6 であることがわかった (Fig.3(a))。Au₁₁ とクラスター **2** の混合物を 55℃に加熱し、10 時間後には Fig.2 に示すように、Au₁₁ に特徴的な 416、381、309 nm の吸収が消失し、新たに 347、450 nm に吸収が現れた。Fig.3 に NMR 測定による反応の時間変化の追跡を示す。Fig.3(c)

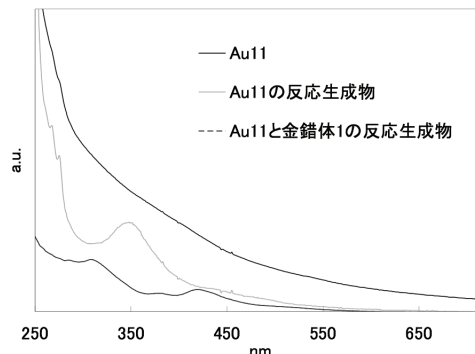


Fig.2 UV-Vis 吸収スペクトル

より、ブロードなシグナルの積分比は各時間において変化しなかったことから、これらのシグナルは同じクラスターに由来する一連のシグナルと考え、これをクラスター **4** とした。時間とともに、クラスター **2** と Au₁₁ が減少し、クラスター **3** が増加する。さらに加熱を続けると、クラスター **3** が減少し、クラスター **4** が増加した。また、反応後はクロロホルムに不溶な成分が生じた。Fig.4 は、この不溶な成分を無視して、総 TPP 量を基準として各時間における各クラスターの TPP の割合の変化をプロットしたものである。クラスター **2** は熱により Au₁₁ に変化し、さらに Au₁₁ がクラスター **3**、**4** へと変化する逐次反応であると考えられる。また、Au₁₁ の熱分解は、TPPAuCl の放出を伴った反応であることがわかる。

次に、Au₁₁と硫化金錯体 **1** の反応について検討を行った。Fig.2 より、反応開始より 3 時間後のナノ粒子の吸収スペクトルは、長波長側に新たな吸収を示した。SAXS 測定より、粒径は 0.9 nm ($\sigma=0.36$) であると見積もられた。Fig.5 に配位子交換後のナノ粒子の NMR スペクトルを示した。これより、Au₁₁ の複分解により生成されたクラスターは観測されておらず、金錯体 **1** と Au₁₁ が反応し、新たなクラスターが生成したことが考えられる。また、放出された TPPAuCl の割合は少なく、Au₁₁ がほとんど分解されない段階で反応が進行したと考えられる。現在、これらのクラスターの詳しい組成、構造について検討中である。

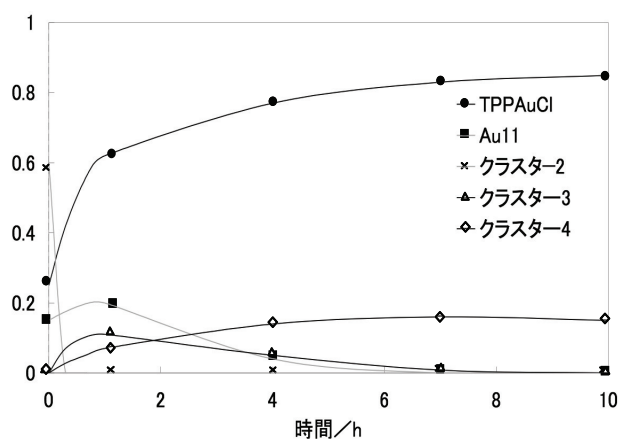
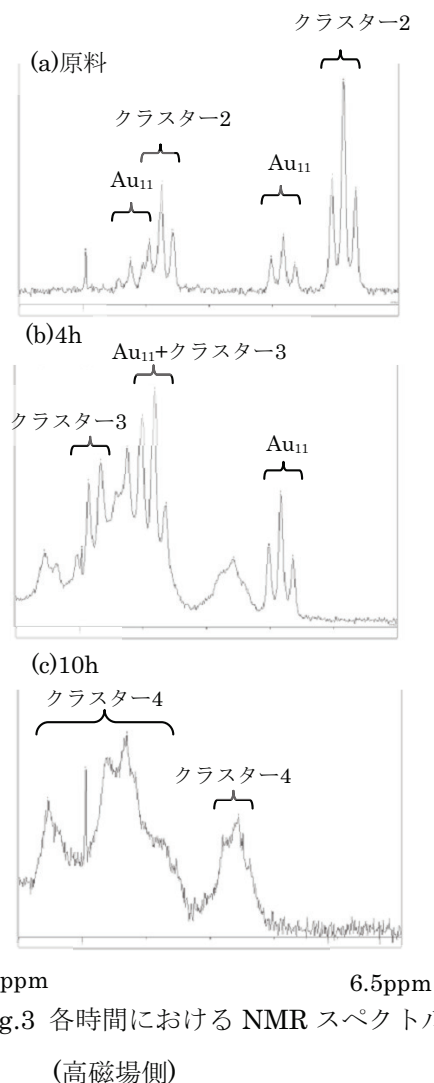


Fig.4 NMR測定による TPP を基準とした各々の割合の変化



7.1ppm 6.5ppm
Fig.3 各時間における NMR スペクトル
(高磁場側)

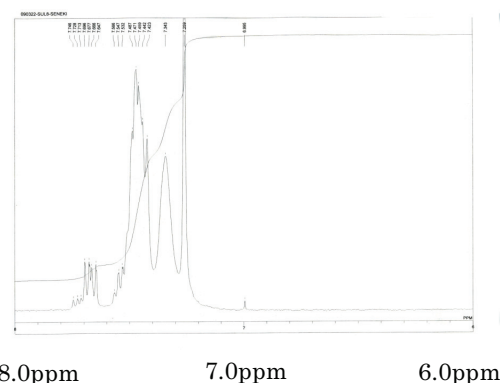


Fig.5 配位子交換後の NMR スペクトル

- 1)F. Cariati and L. Naldini , *J. C. S. Dalton*,**1972**, 2286
- 2)K.Nunokawa *et al* , *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2003**, 76, 1601
- 3)H. Cölfen *et al* , *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4175
- 4)W. W. Weare *et al* , *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12890
- 5)T. Tsukuda *et al* , *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13464
- 6) T. Tsukuda *et al* , *J. phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7845