

チオラート保護 11 kDa 金クラスターの組成決定と構造に関する考察

(北大・触セ¹⁾, Kasetsart Univ.²⁾)○角山理沙子¹⁾, 角山寛規¹⁾, Panvika Pannopard²⁾, Jumras Limtrakul²⁾, 佃達哉¹⁾

【緒言】Au(I)-SR オリゴマーを還元すると, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$, $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$, $\text{Au}_{144}(\text{SR})_{60}$ などの特異的に安定なチオラート保護金クラスター(Au:SR)の系列が得られる。最近の単結晶 X 線構造解析や理論計算によって, 高い対称性をもつ金クラスターの表面を金チオラートオリゴマー-SR-[Au(I)-SR-]_n (n=1,2)が被覆した構造をもつことがわかりつつある(図 1(A)). 一方, 我々はポリマー保護金クラスターをチオール(RSH)と反応させると(図 1(B)), 上記の方法では得られない 11 kDa, 26 kDa 程度の金コアをもつ安定な Au:SR が得られることを見いだした[1][2]. 11-kDa Au:SR については, レーザー脱離イオン化(LDI)質量分析法で観測された解離物の組成と熱重量分析の結果に基づいて化学組成を $\text{Au}_{55}(\text{SR})_{32}$ と推定し, 立方八面体構造の金 55 量体の表面上に 32 個のチオラートが配位した構造を提案した[1]. 本研究では, 11-kDa Au:SR の化学組成をマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)質量分析法を用いて再評価するとともに, 構造についても金チオラートオリゴマー界面構造モデルに基づいて再検討を行った。

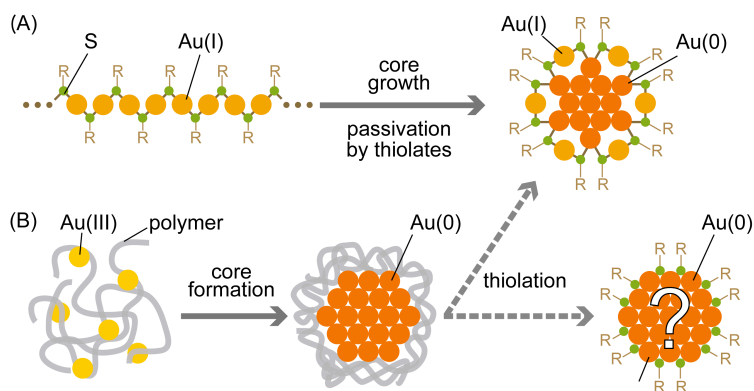


図 1. チオラート保護金クラスターの調製法 (A) Au(I)-SR オリゴマーの還元による方法. (B) ポリマー保護金クラスターのチオール化による方法.

【実験】11-kDa Au:SC₁₈H₃₇ は以下の 2 段階で調製した. まず, H₂AuCl₄/PVP 水溶液と NaBH₄/PVP 水溶液を 40°C のマイクロミキサー中で混合し, 平均粒径 1.0 nm 程度の単分散 Au:PVP を調製した. 次に, Au:PVP が分散した水相と C₁₈H₃₇SH を含むトルエン相を激しく攪拌して Au:SC₁₈H₃₇ を調製し, これをさらに 80°C の C₁₈H₃₇SH 中で 20 時間加熱した. 得られた混合物からリサイクルサイズ排除クロマトグラフィーを用いて 11-kDa Au:SC₁₈H₃₇ を分取した. 図 2(A) にリサイクル 6 周目のクロマトグラムを示す. 溶出成分の紫外可視吸収スペクトル形状から, 溶出時間の短い成分が 11-kDa Au:SC₁₈H₃₇ に, 長い成分が既知の $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{18}\text{H}_{37})_{24}$ に対応することがわかった. 特に純度が高い溶出時間 225 分の成分(図 2(B))について MALDI 質量スペクトルを測定した.

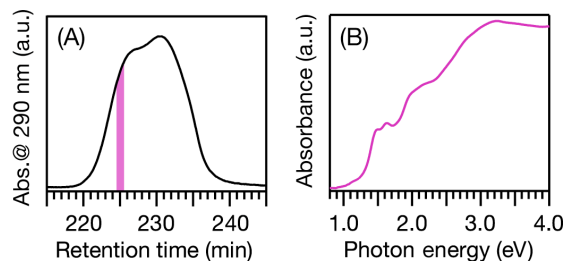


図 2. (A) Au:SC₁₈H₃₇ のサイズ排除クロマトグラム, (B) 溶出時間 225 分の成分の紫外可視吸収スペクトル

【結果と考察】11-kDa Au:SC₁₈H₃₇ の典型的な MALDI 質量スペクトルを図 3 に示す. 脱離イオ

【結果と考察】11-kDa Au:SC₁₈H₃₇ の典型的な MALDI 質量スペクトルを図 3 に示す. 脱離イオ

ン化レーザーの強度が比較的強い時に観測された $Au_nS_m^+$ の分布(図 3 (a))から, Au_{55} と Au_{54} をコアとするクラスターが含まれていることを見いだした. レーザー強度をイオンの検出限界近くまで抑えると, 質量数 16000-20000 の領域に複数のピークが観測された(図 3 (b)). 赤い矢印で示すピークを $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$, 青い矢印を $Au_{54}(SC_{18}H_{37})_{30}$ と帰属すると, 一連のピークはこれらの解離イオン種として説明できた. ここで観測された解離パターンが $Au_{38}(SC_{18}H_{37})_{24}$ のものと酷似していることは, この帰属の妥当性を示している. $Au_{55}(SR)_{31}$ および $Au_{54}(SR)_{30}$ という化学組成は以前に提案した $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{32}$ とは異なっており, その特異的な安定性を従来の構造モデルでは説明することはできない. むしろ他の安定クラスターと同様に, 金コアが $-SR-[Au(I)-SR-]_n$ オリゴマーで保護された構造をもつと考えるのが妥当である. 解離パターンが $Au_{38}(SC_{18}H_{37})_{24}$ と類似していることも共通した界面構造をもつことを支持している. そこで, $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$ と $Au_{54}(SC_{18}H_{37})_{30}$ が, 金コア, $-SR-[Au(I)-SR-]_1$, $-SR-[Au(I)-SR-]_2$ の 3 種類の部分構造からなると仮定すると,

複数の組み合わせが可能である(表 1). 一方図 4 に示すように, 既知の $Au:SR$ クラスターについては, 各部分構造に属する金原子の割合がクラスターサイズに対して連続的に変化する様子が読み取れる. $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$ もこの傾向に従うと仮定する(図 4 白丸)と, Au_{37} コアを 8 個の $-SR-[Au(I)-SR-]_1$ と 5 個の $-SR-[Au(I)-SR-]_2$ が保護した構造が最も妥当である. いずれの組み合わせをとるにしても, チオール配位プロセスにおいて金クラスターの表面構造が劇的に変化する事が明らかになった.

[1] H. Tsunoyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4153 (2007). [2] H. Tsunoyama, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6036 (2006). [3] R. Tsunoyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, in press.

表 1. $Au_{54}(SC_{18}H_{37})_{30}$ および $Au_{55}(SC_{18}H_{37})_{31}$ の構造モデル

コア中 金原子数	$-SR-[Au-SR-]_n$ オリゴマー数				S 配位総数	コアの 外殻/内殻 金原子数
	$Au_{54}(SR)_{30}$		$Au_{55}(SR)_{31}$			
	$n=1$	$n=2$	$n=1$	$n=2$		
39	15	0	14	1	30	30/9
38	12	2	11	3	28	28/10
37	9	4	8	5	26	26/11
36	6	6	5	7	24	24/12
35	3	8	2	9	22	22/13
34	0	10	-	-	20	20/14

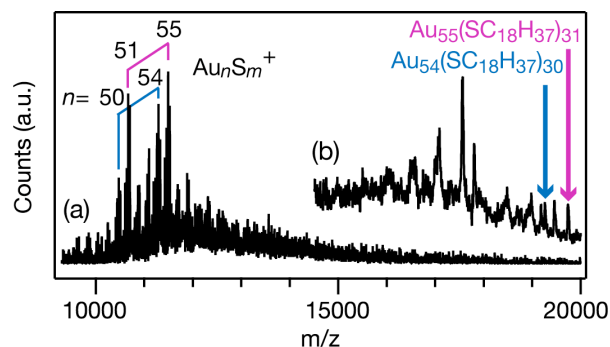


図 3. 11-kDa $Au:SC_{18}H_{37}$ の MALDI 質量スペクトル. レーザー強度が(a)強い場合と(b)弱い場合.

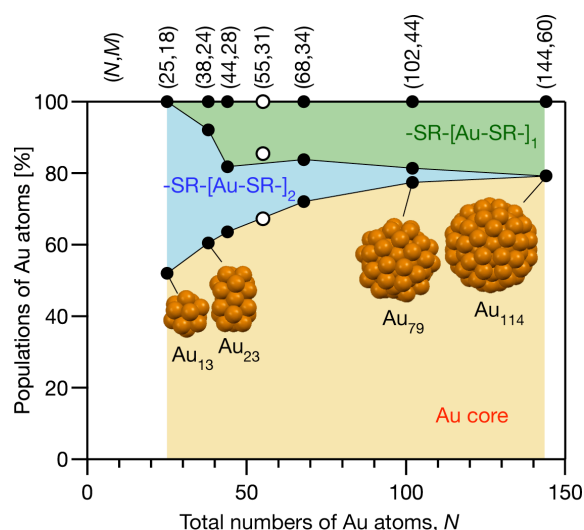


図 4. $Au_N(SR)_M$ における全金原子数 N に対する金コアと各オリゴマー $-SR-[Au(I)-SR-]_n$ 内の金原子数の割合