

2P035

ポリビニルピロリドンで安定化された金クラスターの魔法数

(東京大学) ○有井雪華, 村松悟, 高野慎二郎, 西垣潤一, 山添誠司, 小安喜一郎, 佃達哉

Magic numbers of gold clusters stabilized by polyvinylpyrrolidone

(The Univ. of Tokyo) ○Setsuka Ariei, Satoru Muramatsu, Shinjiro Takano, Junichi Nishigaki, Seiji Yamazoe, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda

【序論】 代表的な水溶性高分子であるポリビニルピロリドンで安定化された金クラスター (Au:PVP) は、平均粒径が 3 nm 以下になるとアルコール類の酸化反応に対して触媒活性を示すようになる[1]。これまで PVP で安定化された金属ナノ粒子のサイズ分布評価は透過電子顕微鏡による観察が主流であったが、角山と佃は 2009 年にはじめて Au:PVP の質量分析に成功し、35±1、43、58 量体などの魔法数金クラスターが生成していることを明らかにした[2]。これらの魔法数の一部が、気相中の金クラスターの魔法数 (20, 34, 58, ...) と一致していることから、金クラスターの安定性に対する PVP の影響は比較的小さいことが示唆された。一方で、金クラスターは PVP との相互作用によって負に帯電しており (Fig. 1)、このことが酸化触媒活性に対して本質的に関与していることが明らかになった[3]。しかし、何分子の PVP が金クラスターと相互作用しているのか、など構造に関する基本的な理解は得られていないのが現状である。本研究では、Au:PVP の MALDI 質量スペクトルのレーザー強度依存性を再検討することで、金クラスターの解離を完全に抑え、サイズ分布をより詳細に評価することに成功したので報告する。また、新たに塩素を含む $Au_nCl_m^-$ を初めて検出したので、その生成機構について考察した。

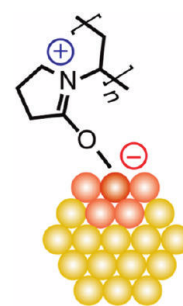


Fig. 1 PVP と金クラスターの相互作用を表す模式図[3].

【実験】 Au:PVP の調製: まず、 $AuCl_4^-$ の水溶液 (1 mM, 50 mL) に、555.5 mg (モノマー単位で 6 mmol) の PVP (30K/Mw = 40 kDa) を加え、0 °C で 20 分攪拌した。次にこの水溶液に対して、 $NaBH_4$ の水溶液 (0.1 M, 5 mL) を加え、0 °C で 30 分攪拌した。最後に純水を用いて限外濾過 (MWCO=10 kDa) によって脱塩し、凍結乾燥によって Au:PVP の粉末試料を得た。Au:PVP の評価: 得られた Au:PVP は紫外可視吸収分光法によって評価した。また、JEOL JMS-S3000 (レーザー波長 349 nm) および Shimadzu Axima-CFR (レーザー波長 337 nm) を用いて、負イオンモードで MALDI 質量スペクトルを測定した。マトリックスとしては trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile (DCTB) を用いた。Au 原子と DCTB を、モル比 1:50—1:200 の範囲で混合した。

【結果と考察】 紫外可視吸収スペクトルに表面プラズモンピークが確認されなかったことから、得られた金クラスターの直径が 2 nm 以下であることが確認された。Fig.2 に Au:PVP の典型的な MALDI 質量スペクトルを示す。イオンの検出限界近くまでレーザー強度を落としイオン化に伴う解離を抑えることで、既知の魔法数 43 量体に加え、35±1 量体として報告されていた魔法数を 34 量体として確定した。さらに、前例のない新しい魔法数 24 量体を観測し

た。34 量体は気相中の金クラスターと共通した魔法数であることから、電子的に閉殻構造を取ることがその安定性の起源だと考えられる。これに対して 24, 43 量体は気相クラスターでは魔法数として知られておらず、幾何的あるいは生成過程における速度論的な要因によって安定化された可能性が考えられる。

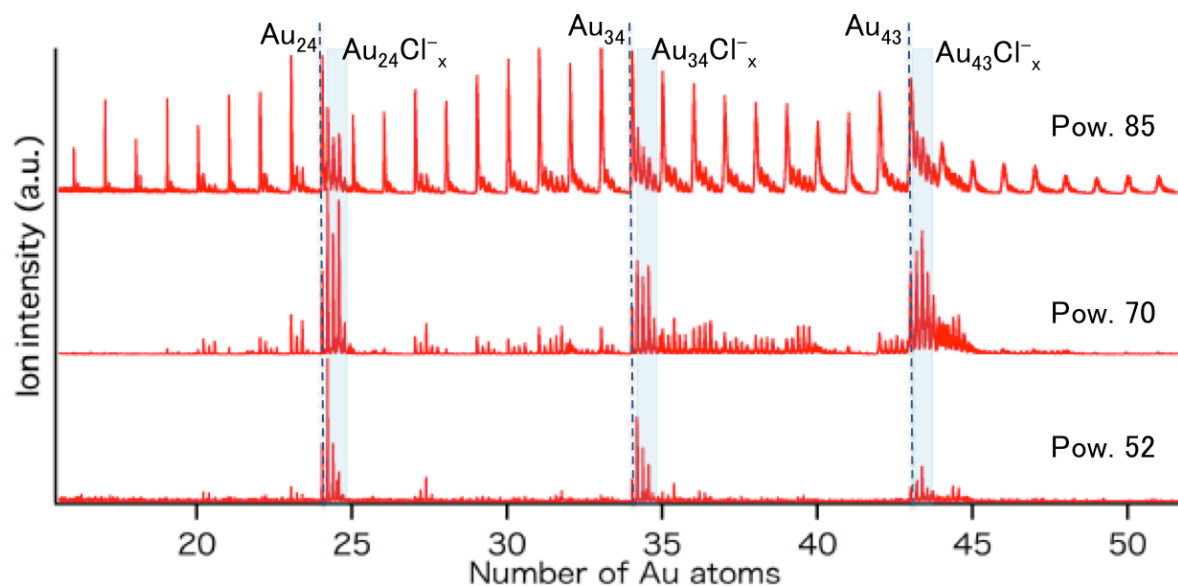


Fig.2 Au:PVP の MALDI 質量スペクトルのレーザー強度依存性.

また、Fig. 2 の質量スペクトルを精査したところ、塩素の会合体 $\text{Au}_{24}\text{Cl}_m^-$ ($m = 0-3$)、 $\text{Au}_{34}\text{Cl}_m^-$ ($m = 0-4$)、 $\text{Au}_{43}\text{Cl}_m^-$ ($m = 0-5$) に帰属されるピーク群をはじめて観測した。Fig.3 に、各会合体の相対強度を塩素数 x に対してプロットした。分布が x に対して偶奇性を示すことに加え、会合する塩素の最大数が金クラスターのサイズと共に増加する様子が見える。この塩素は限外濾過による脱塩操作でも取り除く事はできなかったこと、および種々の分光測定によって金が負に帯電していることから、塩素はイオン化に伴って金に直接結合したものと推測される。塩素イオンはもともと金クラスターに配位した PVP (Fig.1 参照) のカウンターアニオンとして存在していたと考えられる。すなわち、ここで観測された塩素の個数分布は PVP と金クラスターの相互作用点の数を反映している可能性がある。

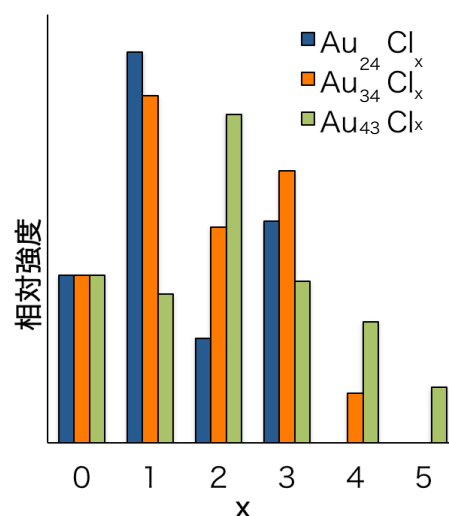


Fig.3 塩素会合体の相対強度分布と塩素数の関係.

【謝辞】 MALDI 質量分析にあたり、東京理科大学理学部応用化学科根岸雄一准教授、並びに藏重亘氏、東京大学理学系研究科化学専攻西原研究室にご協力戴いた。ここに深く感謝の意を表す。

- 【Ref.】 [1] Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429, 528.
 [2] Tsunoyama, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18216.
 [3] Tsunoyama, H.; Ichikuni, N.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7086.