

## 1B18 チオール保護金ナノ粒子の MALDI-TOF 質量分析

(産総研・CREST-JST) ○多井豊、越智康博、村上純一

<序>粒径が数 nm 以下になってくると、金属ナノ粒子の性質はサイズに依存するため、粒子サイズをコントロールすることは、基礎科学のみならず応用を考える上でも重要である。微細な金属ナノ粒子の作製法として代表的なものに、Brust らに提案された、チオール保護金ナノ粒子の作製法が挙げられる[1]。この方法では、水-有機二相共存下で金イオンを還元し、金表面をチオールで保護することにより金ナノ粒子を得る。この方法に関連してこれまでに、金属核の核形成過程[2]や、保護分子の立体障害を制御する[3]ことで粒子サイズを変化させた例が報告されている。しかしながら、それらのサイズ決定要因がいかに競合するか？、換言すれば、どのような条件下で、いずれか一方がより重要になるか？と言う点については未だ明らかでない。我々は種々の反応条件下で作製したチオール保護金ナノ粒子を質量分析することにより、この点を解明することを試みている。

<実験>Brust らの二相共存下での還元法を用いて金ナノ粒子を作製した[1]。チオールの種類（アルキル鎖長、分子構造）モル比（Au:S=1:0.4~1:3）、反応温度（-60~+60℃）を変化させた。なお、0℃以下の温度では、水の代わりにエタノールを還元剤（NaBH<sub>4</sub>）の溶媒に用いた。質量分析にはマトリックス支援レーザー脱離飛行時間質量分析法（MALDI-TOF MS）を用いた。イオンの加速電圧および脱離レーザーの強度はそれぞれ 20kV および 75μJ である。マトリックスには、主としてオクタデカンチオールを用いた。

<結果と考察>図 1(a)に 273K~333K で作製した、ドデカンチオール(DDT)保護金ナノ粒子の MALDI マススペクトルを示す。いずれのスペクトルにも二つのピークが存在することが分かる。ひとつは 70kDa 以下に現れる幅の狭いピークであり、もうひとつは 140kDa 付近に極大を持つ幅の広いものである。このような二峰性の分布は、チオール保護金ナノ粒子の電子顕微鏡観察でも時々観測されているが、その起源は明らかにされていない。還元温度を上昇させると、高質量側のピークの相対強度が増大していることが分かる。このことは、図 1(b)の光吸収スペクトルの変化と符合する。すなわち、粒径 2nm（60kDa 程度に相当）以上の成分の増大に伴い、500nm 付近に極大を持つ表面プラズモンの吸収が顕著になる。273K で作製した粒子の光吸収スペクトルには、表面プラズモンの吸収は見られず、電子準位の離散化に起因すると思われる、階段状の構造がうかがえる。質量ピークの位置や形状に関しては、高質量側のそれは還元温度で大きな変化はなかった。これに対し、低質量側のピークは還元温度に敏感で、温度の上昇とともに、高質量側にシフトした。二つのピークの起源を明らかにする目的で、マトリックスのない場合の質量スペクトル

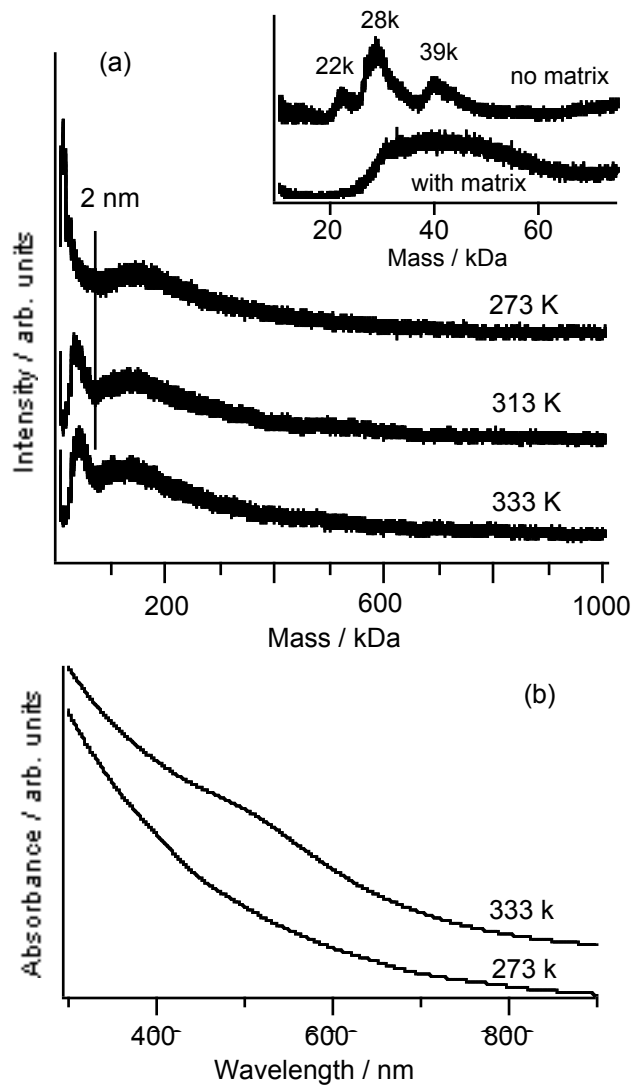


図1 ドデカンチオール保護金ナノ粒子の(a) MALDI マススペクトルおよび(b)そのトルエン溶液の光吸収スペクトルの温度変化

ルを観測した。図 1(a)の挿入図は、333K で作製した粒子の低質量域のスペクトルで、マトリックスの有無を比較したものである。マトリックスを用いない場合、マス分布は低質量側に移動し、いくつかの急峻なピークが現れていることがわかる。マトリックスがない場合には、チオール分子の CS 結合が効率よく解裂し、 $Au_xS_y$  のシーケンスが観測されることが知られている。ピーク位置は 22k、28k、39kDa であるが、この質量数は、鎖長の異なるアルカンチオール保護金ナノ粒子、また、フェニルチオール保護金ナノ粒子から、分別沈殿によって精製された粒子の質量ピークと符合する。このことから、MALDI 質量スペクトルで 70kDa 以下に現れるピークは、主として金属核の安定性に由来するものと考えられる。一方、140kDa 付近に極大を持つ幅広のピークは、図 1(a)に見られるように、還元温度に依存しない他、金とチオールのモル比、アルキル鎖

長にも依存しなかった。しかしながら、フェニル基を持つ、 $\alpha$ -トルエンチオールを保護剤として用いた場合には高質量側にシフトした。このことから、高質量側のピークは、アルキル鎖の相互作用による、粒子の安定性を反映しているものと考えられる。

本講演では、保護剤の種類や金とチオールのモル比の効果にも言及する。特に、過去に報告されている平均粒径のモル比依存性を、今回のデータに基づいて再度考察する。

参考文献：

- 1) M. Brust et al., J. Chem Soc. Chem. Commun. 801 (1994).
- 2) T. G. Schaaff et al., J. Phys. Chem. B101, 7885 (1997).
- 3) T. Yonezawa et al., Langmuir 17, 271 (2001).