

令和 3 年度

修士論文

ホスフィン保護水溶性キラル Au クラスターの
作製・魔法数分画と不斉光学応答

三重大学大学院 工学研究科

分子素材工学専攻 量子ナノ機能化学研究室

420M327 酒井 翔太

目次

1. 序論

1-1. 研究背景	p.3
1-2. 研究目的	p.4

2. 実験

2-1. 使用試薬、溶媒および測定装置	p.5
2-2. 実験手順		
(a). Au ナノクラスターの作製	p.7
(b). ポリアクリルアミドゲル電気泳動	p.8
(c). 脱塩(遠心限外濾過)	p.11
2-3. 測定条件および操作		
(a). MALDI	p.11
(b). 吸収測定	p.11
(c). CD 測定	p.11
(d). MCD 測定	p.12

3. 結果

3-1. ポリアクリルアミドゲル電気泳動	p.13
3-2. MALDI	p.14
3-3. 吸収測定	p.15
3-4. CD 測定	p.17
3-5. g 因子	p.18
3-6. MCD 測定	p.19

4. 総括

5. 参考文献

6. 謝辞

1. 序論

1-1. 研究背景

金属原子が数個から数十個で構成される 2nm 以下の金属クラスターは、バルク金属には見られない構造依存の光学および電子的性質を示す。また、それらの性質は構成原子数の変化に伴い、劇的な変化をする。そのため、金属クラスターは新しい機能性ナノ材料として有望な候補の一つである。しかし、クラスターはそのままでは不安定であるため表面を配位子と呼ばれる物質で保護する必要がある。金属クラスターの代表である金 (Au) クラスターの保護に用いる配位子として代表的なものにホスフィン (PPh_3) やチオレート (SR) が挙げられる。

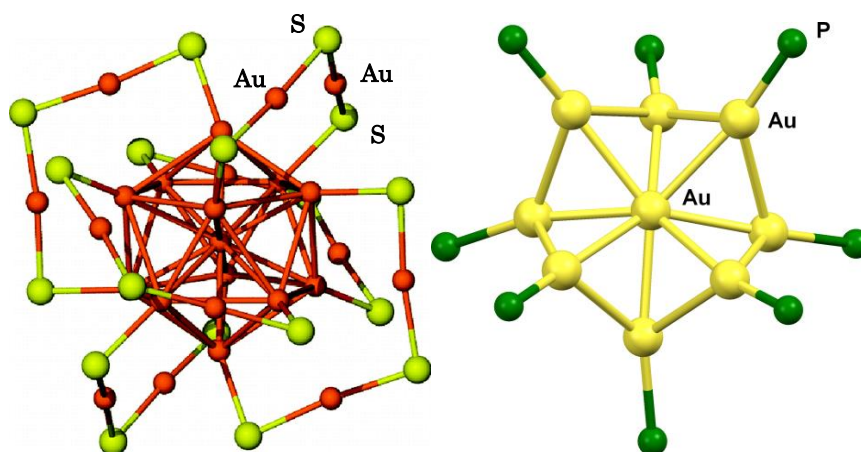


Fig.1-1 チオレート保護 Au クラスター (左) およびホスフィン保護 Au クラスター (右)

Fig.1-1 (左図) は、チオレート保護 Au クラスターの例であり、上図のような構造が挙げられる。構造の特徴として中心の Au コアに対して S と Au 原子が交互に結合する「staple 構造」と呼ばれる様式をとって配位することが知られている。

一方、ホスフィン保護 Au クラスターは Fig.1-1 (右図) のような構造例が挙げられる。チオレート保護の場合とは異なり、中心の Au コアに P 原子 (ホスフィン) が直接配位することが知られている。

Au クラスターを保護するチオールまたはホスフィンがキラルである時、クラスター自身にも円二色性応答 (CD 応答) が現れる。一般的にホスフィン保護 Au クラスターの方がチオール保護に比べて大きな CD 応答を示す場合が多く、配位子の配位様式が影響していると考えられる。これはチオレートが staple 構造をとるのに対し、ホスフィンは Au コアに直接配位することで、より Au コアを歪ませるためであると考えられる。

これまで、Au クラスターを保護する配位子として一般的に単座配位子であるトリフェニルホスフィン (PPh₃) が用いられてきたが、近年多座配位子を用いた研究が多く行われている。多座配位ホスフィンの電子的、幾何学的特性から、クラスターのサイズ、安定性、機能性をより理解することができるようになった。

ここで、キラリティを持つ二座ホスフィンの使用は、作製される Au クラスターに対して、大きな光学活性を付与することができる。しかしながら、キラルな二座ホスフィンで合成された Au クラスターは、基本的には非水溶性のものばかり報告されている。一方、水溶性のキラル Au クラスターは非水系のものとは異なる性質をもち得る可能性があり、新たな応用も期待でき、かつその詳細な不斉光学応答を解明することが近年注目されているナノキラル分野の発展に奇与できるものと考えた。

1-2. 研究目的

近年、チオレートなどのキラルな有機配位子によって保護された Au クラスターの合成や光学特性の研究が盛んに行われている。しかし、安定性や配位子の特徴の問題から水溶性のホスフィン保護 Au クラスターの研究は極めて限定的であり、更にキラリティを持ったクラスターの研究例がほとんど無い。

本研究では、多価イオンである水溶性ホスフィンの TCEP (tris(2-carboxyethyl)phosphine) とキラルな S-BINAP (2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) の混合配位子を用いて、新規な水溶性キラル Au クラスターを作製すること、またそのクラスターの光学・不斉光学応答を評価、考察をすることを目的とする。

2. 実験

2-1 使用試薬、溶媒及び測定装置

(a). 試薬

Tris(2-carboxyethyl)phosphine

$C_9H_{15}O_6P$ 分子量 286.65 富士フィルム和光純薬株式会社
以下 TCEP とする。

(S)-(-)- 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl

$C_{44}H_{32}P_2$ 分子量 622.67 関東化学株式会社
以下 S-BINAP とする。

5% $HAuCl_4$ 分子量 339.79 既存の試料を使用

触媒

Sodium Tetrahydroborate

$NaBH_4$ 分子量 37.83 富士フィルム和光純薬株式会社

MALDI

Trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile

$C_{17}H_{18}N_2$ 分子量 250.35 東京化成工業株式会社
以下 DCTB とする。

3,5-Dimethoxy-4-hydroxycinnamic Acid

$C_{11}H_{12}O_5$ 分子量 224.21 東京化成工業株式会社
以下シナピン酸とする。

ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE)

Acrylamide

CH_3CONH_2 分子量 71.08 ナカライテスク株式会社

Sucrose

$C_{12}H_{22}O_{11}$ 分子量 342.30 和光純薬株式会社

Glycine

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 分子量 75.07 東京化成工業株式会社

[Tris(hydroxymethyl)aminomethane]

$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 分子量 121.14 富士フィルム和光純薬株式会社

Ammonium Peroxodisulfate

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 分子量 228.20 ナカライテスク株式会社

N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine

$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 分子量 116.20 ナカライテスク株式会社

以下 TEMED とする。

(b)溶媒

Methanol

CH_3OH 分子量 32.04 シグマアルドリッチジャパン合同会社

2-propanol

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 分子量 60.10 関東化学株式会社

Tetrahydrofuran

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 分子量 72.11 富士フィルム和光純薬株式会社

以下 THF とする。

(c)測定装置

MALDI…AB Sciex 4800 Plus MALDI TOF/TOF 質量分析装置

吸収測定…HITACHI U-4100 紫外可視吸収分光光度計

CD 測定…JASCO J-820 円二色分散計

MCD 測定…JASCO J-820 円二色分散計

2-2.実験手順

(a). 混合ホスフィン保護 Au クラスターの作製

水溶性ホスフィンとして、TCEP と、キラル配位子 S-BINAP を 9:1、3:1、1:1 及び 1:2 で混合させ、水溶性 Au クラスターを作製した。作製したクラスターを魔法数分画し、光学特性の評価、質量分析等を行った。

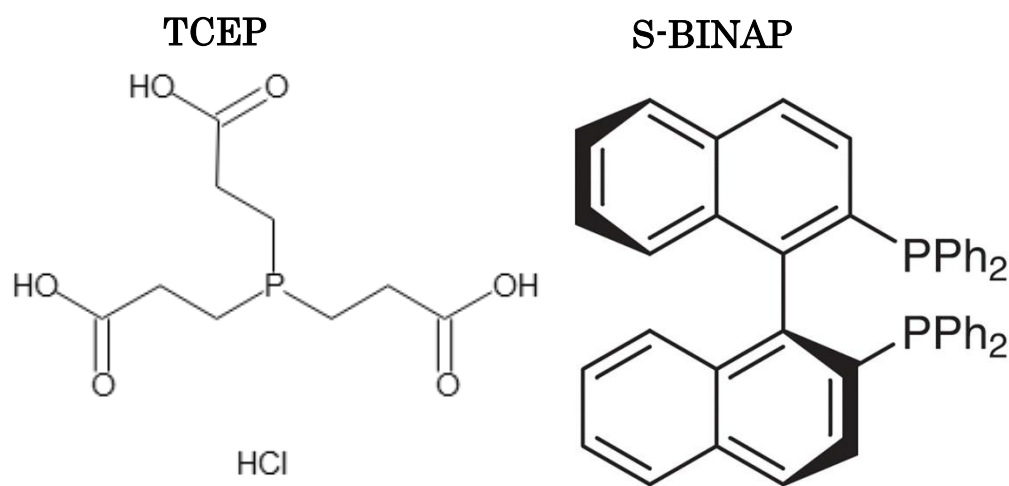


Fig. 1-2 実験で用いた配位子

- ① 三角フラスコに THF を入れ、S-BINAP を溶解させた。
- ② ビーカーにメタノールを入れ、TCEP を溶解させ、①の三角フラスコに加え、攪拌した。その後 5%HAuCl₄ 溶液を 0.24mmol (1.98ml) を加えた。
- ③ NaBH₄ 150mg を冷水 20ml に溶かし、0.2M NaBH₄ 水溶液を用意した。
- ④ ①の三角フラスコに氷水中で冷やしておいた NaBH₄ 水溶液を噴霧法で加えた。
- ⑤ 添加後、三角フラスコをアルミホイルで覆い、氷水中で 2 時間攪拌を続けた。攪拌終了後、その溶液を室温で一晩放置した。
- ⑥ 一晩放置した溶媒をロータリーエバポレーターで溶媒を飛ばし黒色粉末を得た。
- ⑦ 水で洗浄し、遠心分離(14000rpm、15min)を行い、上澄み液と沈殿物を得た。
- ⑧ 上澄みを取り出し、遠心エバポレーターで溶媒を飛ばした。
- ⑨ 粉体化したものを PAGE によって分画した。

(b). ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)分画法

PAGE 分画で用いた各試料の作成法を以下に示す。本実験で表記されているアクリルアミド濃度は全て 2 種類のアクリルアミド濃度の総量(W)/水溶液の体積(V)で計算される質量%濃度である。

・ 50% アクリルアミド水溶液

- ① 500ml ビーカーにアクリルアミド 232.5g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド 17.5g(アクリルアミド:N,N'-メチレンビスアクリルアミド=93:7)を入れ、蒸留水約 200ml を加えビーカーをアルミホイルで覆いスターラーで溶解するまで攪拌した(約 2-3 時間)。
- ② 完全に溶解したら、500ml になるまで更に蒸留水を加えた。

・ 1M Tris-HCL 水溶液(pH8.8)

- ① 500ml ビーカーにトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを 60.5g(0.5mol) 入れ蒸留水を 300ml 加えた。
- ② よく溶解させた後、pH メーターで調整しながら 6M HCl を滴下した。
- ③ pH を調整後さらに蒸留水を 200ml 加えた。

・ 1M Tris-HCl 水溶液(pH6.8)

- ① 500ml ビーカーにトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンを 36.3g(0.3mol) 入れ蒸留水を 300ml 加えた。
- ② よく溶解させた後、pH メーターで調整しながら 6M HCl を滴下した。
- ③ pH を調整後さらに蒸留水を 150ml 加えた。

・ 10% APS

- ① マイクロチューブに過硫酸アンモニウム 0.1g 入れ、蒸留水を 1.0ml 加え溶解させ、冷凍庫で小分けにして保存した。

・ 30%スクロース水溶液

- ① サンプル管にスクロース 3.6g を入れ、蒸留水 8.4ml を加え溶解させた。

ゲルの調製(2mm 厚ゲル)

- ・分離ゲル溶液(アクリルアミド濃度 28%)

50%アクリルアミド水溶液 16.8ml

Tris-HCl 水溶液(pH8.8) 11.25ml

蒸留水 2.93ml

10%APS 80 μ l

TEMED 20 μ l

- ・濃縮ゲル溶液(アクリルアミド濃度 3%)

50%アクリルアミド水溶液 0.6ml

Tris-HCl 水溶液(pH6.8) 1.25ml

蒸留水 8.15ml

10%APS 60 μ l

TEMED 12 μ l

- ・泳動用試料溶液

ナノ粒子 10mg

30%スクロース水溶液 950 μ l

Tris-HCl 水溶液(pH6.8) 50 μ l

- ・電気泳動用電極液

トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン 2.4g

グリシン 11.52g

蒸留水 800ml

ゲルの作製

- ① ガラスプレートを固定装置にセットし、メタノールを加え漏れがないかを確認した。その後メタノールは完全に除去・乾燥させた。
- ② 調製した分離ゲル溶液をガラスプレートに入れ、ゲルが空気に触れないように、その上から蒸留水を 1-2ml 程静かに加えた。ゲルが固まりゲルと蒸留水の境界が現れるまで 1.5-2 時間程静置した。
- ③ 分離ゲルの上の蒸留水を捨て、調製した濃縮ゲル溶液をガラスプレートに少量注入し洗浄した後、残りの濃縮ゲル溶液を流し込みコウム(泳動用試料溶液を入れる溝を作る板)で蓋をして濃縮ゲルが固まるまで放置した。

泳動用試料溶液の作製

- ① マイクロチューブに 30%スクロース溶液 950 μ l を入れ、作製した Au クラスター10mg を溶解させた。
- ② 完全に溶解したことを確認し、Tris-HCl 水溶液(pH6.8) 50 μ l を加えた。

電気泳動

- ① 電気泳動装置を組み立て調製した電気泳動電極液を泳動装置の線まで入れた。
- ② ガラスプレートを固定装置から取り出しプレートの底に空気が入り込まないように装置内の溶液にいれ固定した。
- ③ コウムを外し、ゲルを満たすまで電極液を入れた。
- ④ 泳動用試料溶液を濃縮ゲルの溝に流し込み、装置の周りを氷で満たした氷冷下で、電圧 150V で 6 時間泳動を行った。
- ⑤ 電気泳動後、分画させたフラクションをそれぞれカッターナイフで切り取りサンプル管に入れ低温槽(-20℃)で保存した。

試料の抽出

- ① 少量の蒸留水を加え、ゲルをできるだけ細かくすり潰しスクリーン管に入れた。
- ② スターラーで 15 分程激しく攪拌して更にゲルから粒子の抽出を行った。少し静置すると水溶液をゲルが分離した。
- ③ パスツールピペットで出来るだけ溶液をマイクロチューブに移し取り 14000rpm、5min で遠心分離し、上澄みだけを得た。(ゲルに色が残る場合はさらに少量の蒸留水を加え、同様の作業を行った。)
- ④ その上澄みを 0.2 μ m のフィルターで濾過し、最終的な試料溶液を得た。

(c). 脱塩（遠心限外濾過）

- ① 限外濾過フィルター(Amicon Ultra,3kDa)を付属のマイクロチューブに挿入し、サンプルを加えた(最大 500 μ l)。
- ② マイクロチューブとキャップのつなぎ目が中心を向くように、遠心分離機にセットし、14000rpm、15min で遠心分離をした。
- ③ 遠心分離後終了後は、フィルター内の溶液量が減っていた。
このフィルターを外し、付属(取出し用)のマイクロチューブに逆さまにセットして挿入した。
- ④ マイクロチューブの蓋を開けたまま、キャップが遠心分離機の中心を向くようにセットし、1000rpm、2min で遠心分離を行い、脱塩したサンプルを収集した。

2-3. 測定条件および操作

(a). MALDI-TOF 質量分析測定

- ① マトリックスとして DCTB を用いた。マトリックスをメタノールに溶解させ、MALDI プレートに滴下し、乾燥させた。
- ② 試料を水に溶解させ、乾燥したマトリックスの上に滴下し乾燥させた。
- ③ プレートをホルダーにはめ、メソッドを **Liner Mid Mass** に設定した。
レーザー強度は 6000～6500 とした。

(b). 吸収測定

測定範囲：200～900nm

走査速度：300nm/min

セル：1cm4 面透過

溶媒：水

(c). CD 測定

測定範囲：200～800nm

走査速度：200nm/min

レスポンス：0.5sec

バンド幅：1mm

積算回数：4 回

セル：1cm⁴ 面透過

溶媒：水

(d). MCD 測定

測定範囲：200～800nm

走査速度：200nm/min

レスポンス：0.5sec

バンド幅：1mm

積算回数：4 回

セル：5mm² 面透過

溶媒：水

3. 結果・考察

3-1. ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE) による魔法数分画

泳動用試料を作製するため、作製した Au クラスターを水に溶解させた。各条件で合成したクラスターを PAGE により魔法数分画した (Fig.3-1 写真: 右から TCEP:S-BINAP=9:1、3:1、1:1 及び 1:2)。本研究では写真の数字で示したバンドの試料 (①~⑪) を収集し、各測定を行った。

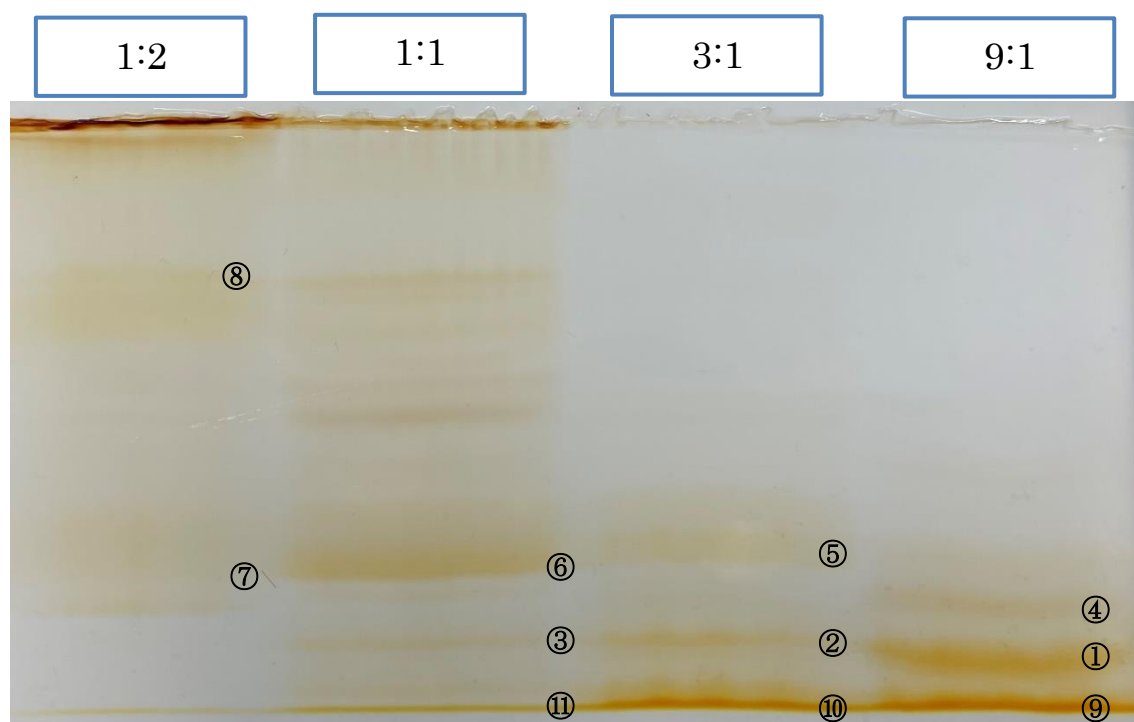
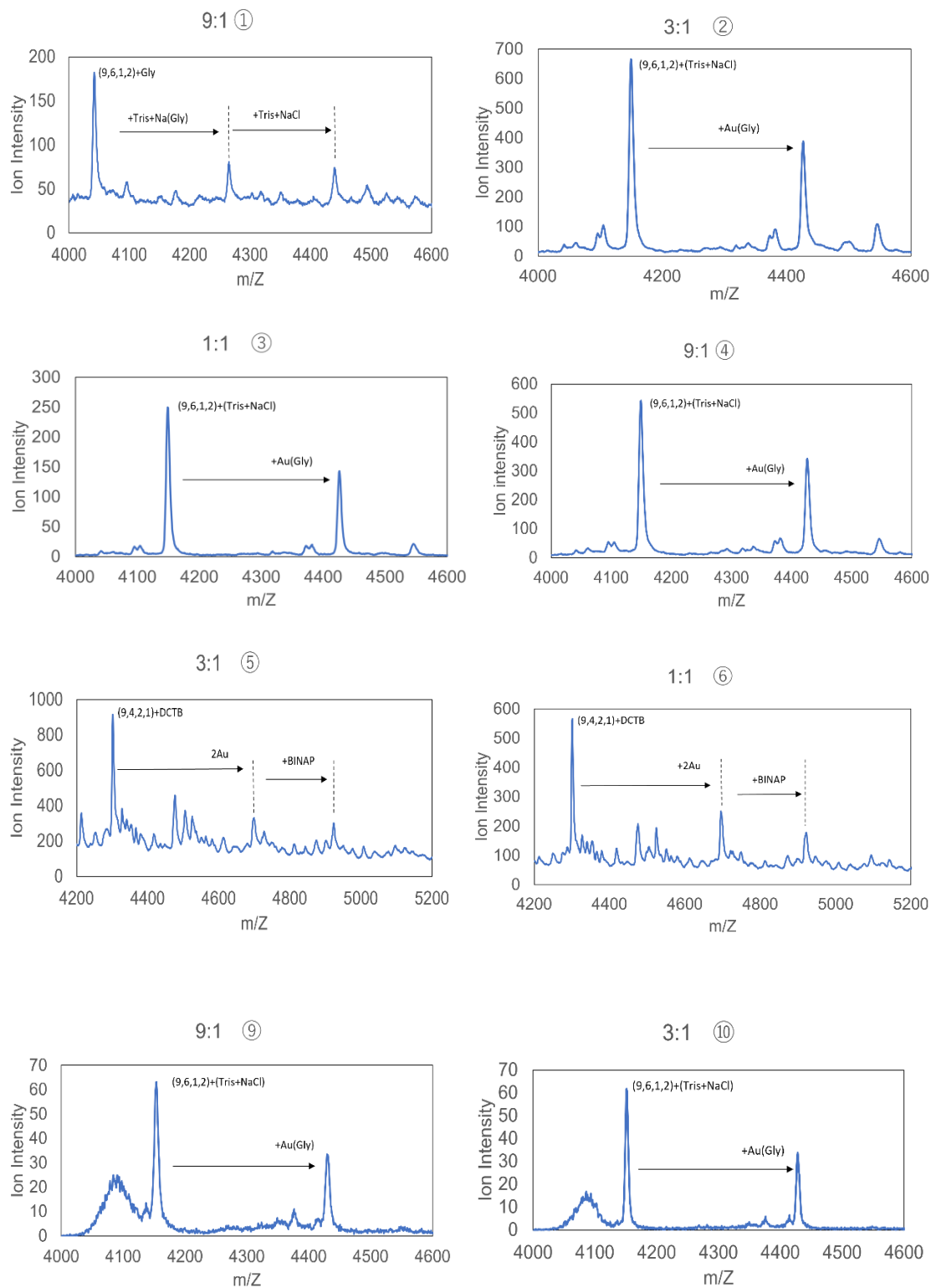


Fig. 3-1 PAGE による魔法数分画の結果 (右から 9:1、3:1、1:1 及び 1:2)。

3-2. MALDI-TOF による質量分析



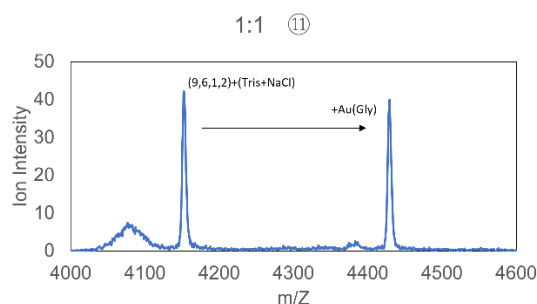
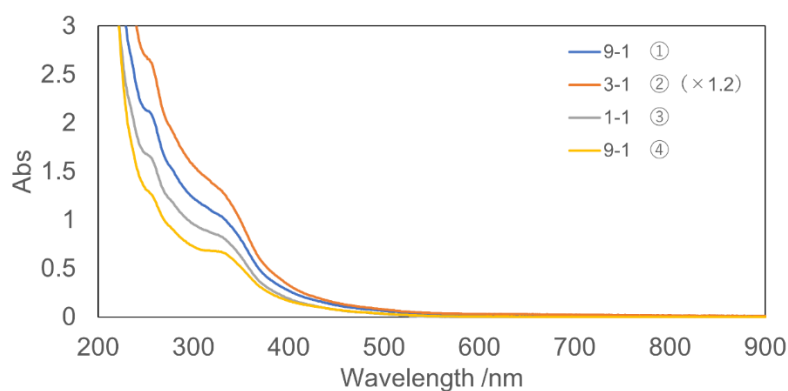


Fig. 3-2 MALDI-TOF による質量分析の結果

図中の () 内の各数字は $\text{Au}_a(\text{TCEP})_b(\text{S-BINAP})_c\text{Cl}_d$ の (a,b,c,d,) を表す。測定の結果、作製したクラスターは PAGE 移動度が異なるにもかかわらず、全て Au_9 量体であることが分かった。また、移動度の大きい試料①~③などは BINAP が 1 つ配位しているのに対し、比較的小さい試料⑤~⑥などは BINAP が 2 つ配位していることが分かった。この結果から、PAGE によって配位子がわずかに異なる同じ核数のクラスターまで分画ができるということが分かった。ここで、試料①、④、⑨に注目するとこれらは全て $\text{Au}_9(\text{TCEP})_6(\text{S-BINAP})_1$ で表されるにもかかわらず、移動度が異なる成分として分画されている点が興味深い。理由は定かではないが、これらはコアの構造が異なる異性体である可能性が高い。

尚試料⑦及び⑧は測定をすることができなかったため、明確な質量を解析することが課題と考えた。

3-3. 吸収測定



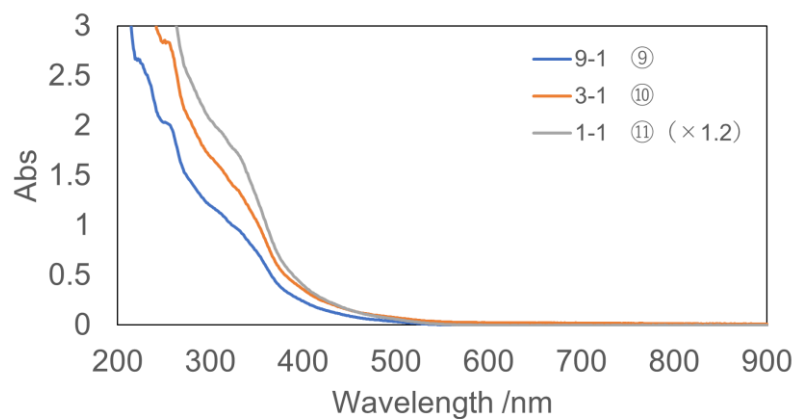
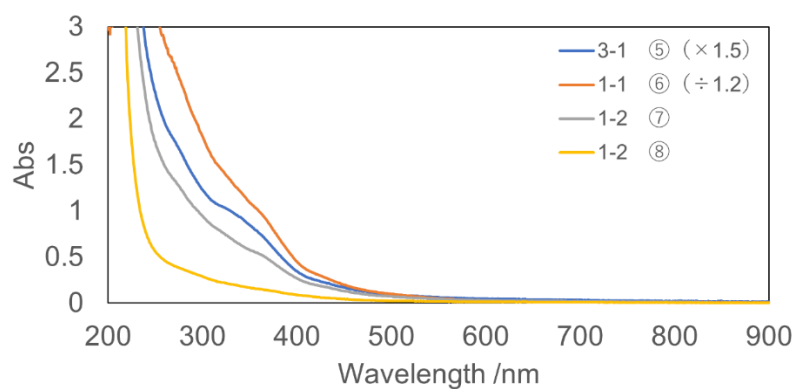


Fig.3-3 吸収測定結果

吸収スペクトルの結果から、⑦と⑧を除く全ての試料は 340nm 付近に類似したピークを示すことから、クラスターは全て、同じ核数であるという事も指示される。これらのスペクトルの波形はこれまで測定された Au_9 クラスターのものと類似しているため、Au の 9 量体であるという MALDI による質量分析の測定結果を裏付けると考えた。

3-4. CD 測定

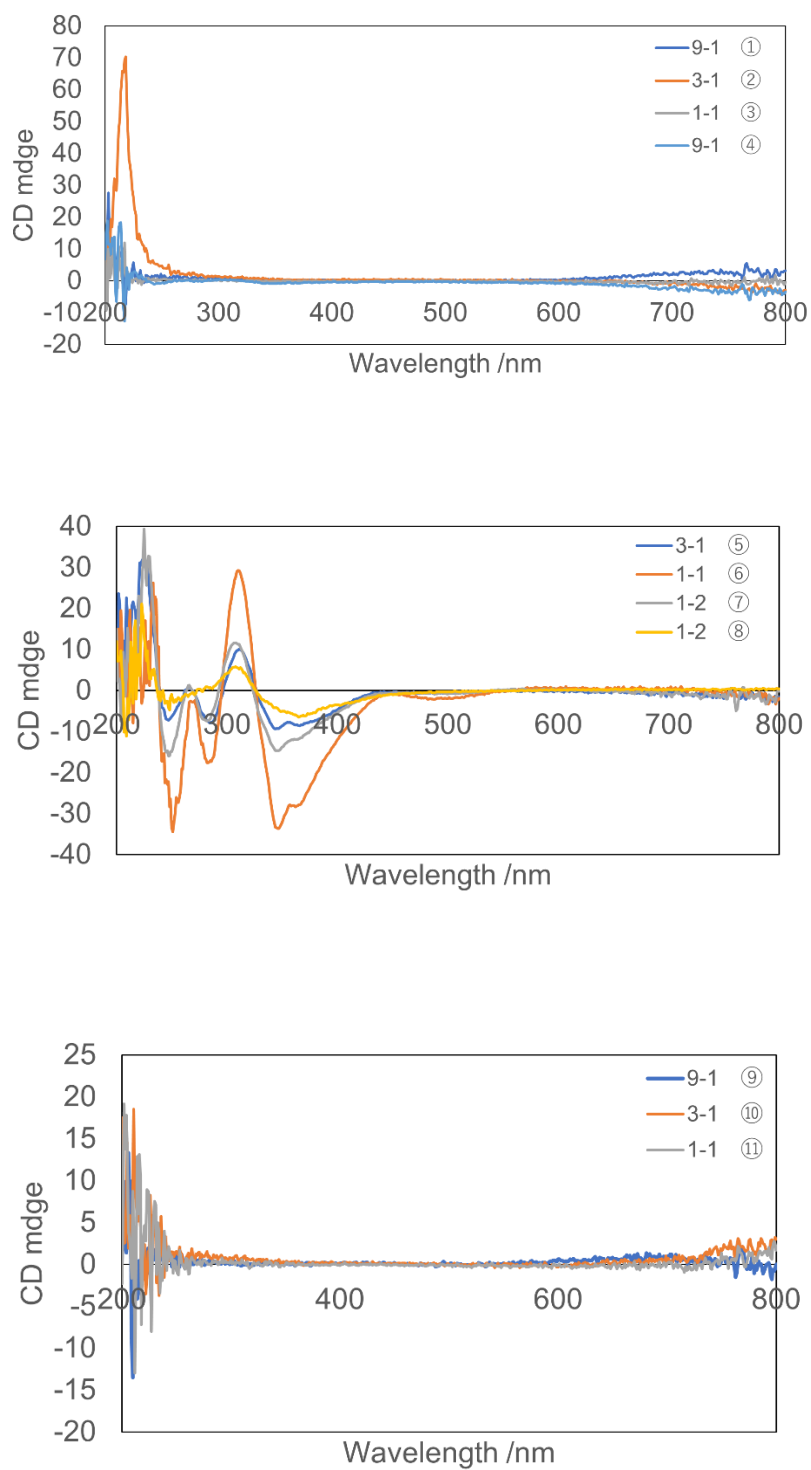


Fig.3-4 CD 測定結果

各試料の CD スペクトルを測定したところ、PAGE 移動度の小さい試料⑤～⑧では 250nm より長波長の Au クラスター自身の遷移に起因する領域で大きな CD 強度を示したが、移動度の大きな試料①～④、⑨～⑪ではほとんど示さなかった。MALDI の結果より、試料①～④、⑨～⑪は BINAP が 1 つ配位しており、⑤～⑥では 2 つ配位していることが分かった。従って、キラルな BINAP が 1 つ結合するだけでは光学活性性能は著しく小さい事が明らかになった。また、試料⑦及び⑧でも大きな CD 強度を示したことから、BINAP が 2 つ以上配位していると考えた。

大きな CD 活性には、キラル BINAP が複数個必要である事が明らかになったが、これは (i) 1 個の BINAP だけでは Au コアをキラルに歪ませることができない (ii) 複数の BINAP の相対的配置 (例えば、Au コアに対して「左回り」型の配置など) によって、CD が励起されているなどの理由が考えられる。

3-5. g 因子

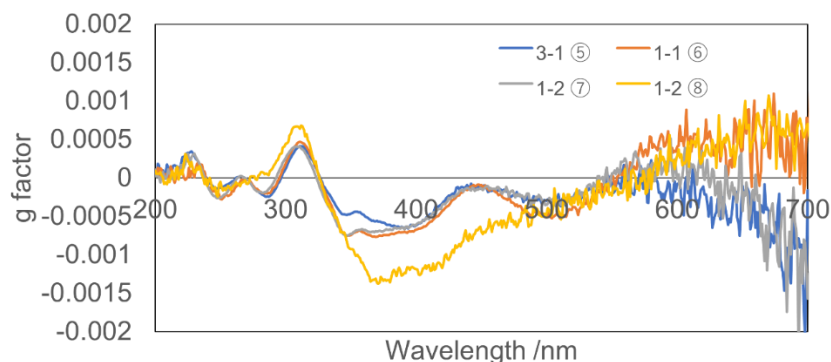


Fig.3-5 g 因子

光学活性性能を評価する指標として g 因子があり、 $CD / (Abs \times 33)$ で定義される。大きな CD 強度を示した試料⑤～⑧の g 因子を計算したところ、試料⑧がわずかにクラスター自身に関わるエネルギー領域 (>300nm) で光学活性性能が大きいことが分かった。この g-因子の形状は⑧を除く全てにおいてほぼ同形であり、従ってほぼ同じ組成である事を裏付けていると思われる。なお、500nm より長波長側が大きく振れるのは、小さな CD 信号をほぼ 0 に近い吸光度で割るためであり、その確度は小さい。

3-6. MCD 測定

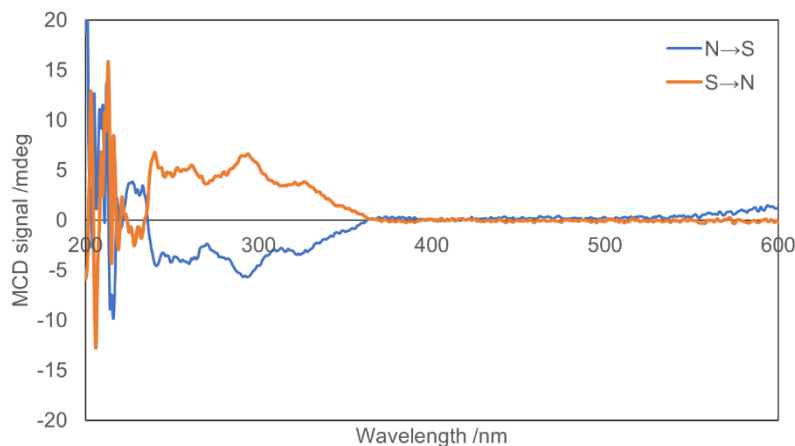


Fig.3-6 試料①の MCD スペクトル測定結果

MCD とは、磁場環境下で左/右円偏光を用いて、試料の吸収スペクトルを測定する分光法であり、測定物質の電子状態（特に励起状態）に関する情報を得ることができる。そのため、核数に依存したスペクトルを得ることができ、核数の同定が可能になる。また、吸収帯が重なり合い帰属が困難な場合でもより詳細なピークを観測することが可能である。

Fig. 3-6 に試料①の MCD スペクトルを示した。この結果から、290nm、340nm 付近にピークがあることが確認できた。また、このスペクトルはこれまでに測定された Au₉ クラスターの MCD スペクトルと類似していることから、Au の 9 量体であるという MALDI による質量分析の測定結果を裏付けると考えた。

4. 総括

水溶性ホスフィンの TCEP とキラルな S-BINAP を用いて水溶性キラル Au クラスターの作製に成功した。PAGE による移動度は異なったが、質量分析などの結果から評価したクラスターは全て 9 量体であり、移動度の差は配位子によるものであると考えた。また、キラルな配位子である BINAP が 2 つ配位した試料は大きな CD 強度を示したことにに対し、1 つの試料は示さなかった。このことから、BINAP が 1 つ配位するだけでは光学活性性能は著しく低いことが分かった。この理由は恐らく、1 つの BINAP の配位では Au コアを歪ませる能力が小さいが、複数個の配位によってそれが起こるからだと考えている。

5. 参考文献

1. Hiroshi Yao and Mana Iwatsu, “Water-Soluble Phosphine-Protected Au₁₁ Clusters: Synthesis, Electronic Structure, and Chiral Phase Transfer in a Synergistic Fashion,” *Langmuir*, 2016, 32(13), 3284-3293.
2. Seiji Yamazoe, Shota Matsuo, Satoru Muramatsu, Shinjiro Takano, Kiyofumi Nitta, and Tatsuya Tsukuda, “Suppressing Isomerization of Phosphine-Protected Au₉ Cluster by Bond Stiffening Induced by a Single Pd Atom Substitution,” *Inorganic chemistry*, 2017, 56(14), 8319-8325
3. Christian A. Fields-Zinna, Jason S. Sampson, Matthew C. Crowe, Joseph B. Tracy, Joseph F. Parker, Alexander M. deNey, David C. Muddiman and Royce W. Murray, “Tandem Mass Spectrometry of Thiolate-Protected Au Nanoparticles Na_xAu₂₅(SC₂H₄Ph)_{18-y}(S(C₂H₄O)₅CH₃)_y,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(38), 13844-13851
4. Benjamin S. Gutrath, Carina Merkens, Frank Schiefer, Ulli Englert Gunter Schmid, Ulrich Simon “Isolation, Optical Properties and Core Structure of a Water-soluble, Phosphine-stabilized [Au₉]³⁺ Cluster” *Zeitschrift für Naturforschung B*, Volume 68, Issue 5-6, 569-574
5. Yasuhiko Sato, Masaki Mitani, and Hiroshi Yao, “Chiral-Achiral Ligand Synergy in Enhancing the Chiroptical Activity of Diphosphine-Protected Au₁₃ Clusters” *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 46, 25547-25556

6. 謝辞

本研究を行うにあたり、八尾浩史教授には多大なご指導、ご協力をいただき、大変感謝しております。実験の指導、測定機器の使用法、慣れない発表の際にはたくさんのアドバイスを頂き、自分自身の成長に繋がったと考えています。3年間多くのお時間を割いていただき本当にありがとうございました。

酒井 翔太

補足 実験Ⅱ

1. 研究目的

実験：水溶性ホスフィンとして TCEP を使い、S-BINAP よりサイズの大きなキラル配位子である XlyBINAP を 9:1、3:1、1:1 及び 1:2 で混合させ、水溶性 Au クラスタを作製した。作製したクラスタを魔法数分画し、光学特性の評価を行った。

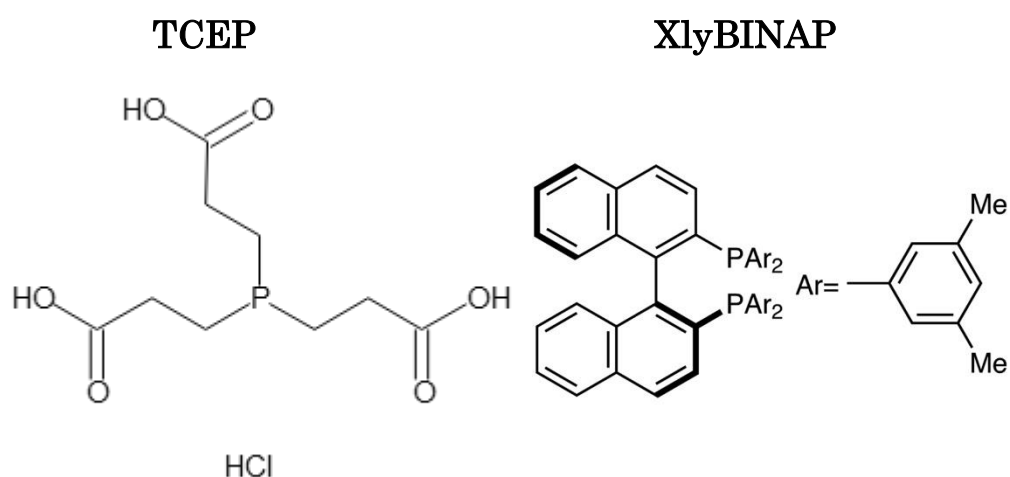


Fig. 1-1 実験で用いた配位子

2. 実験Ⅱ

2-1 使用試薬、溶媒及び測定装置

試薬

ここでは実験Ⅱでのみ用いた試薬を記す。

(S)-(-)-2,2'-Bis[di(3,5-xilyl)phosphino]1,1'-binaphthyl

C₅₂H₄₈P₂ 分子量 734.90

以下 XlyBINAP とする。

2-2.実験手順

実験手順は実験 I と同様である。また、測定機器も同様の条件で行った。

3. 結果・考察

3-1. 混合ホスフィン保護 Au クラスターの作製

S-BINAP の実験と同条件で Au クラスターの合成を行った。しかし、3:1、1:1 及び 1:2 の条件で作製したクラスターは水に不溶となる結果になった。よって、以後は 9:1 の条件で作製したクラスターを魔法数分画し、またそのクラスターの光学応答、質量分析各定を行った。

3-2. ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (PAGE)

泳動用試料を作製するため、合成した Au クラスターを水に溶解させた。9:1 の条件で合成したクラスターを PAGE により魔法数分画した (Fig.3-1 写真)。本研究では写真の数字で示した試料を収集し、各測定を行った。

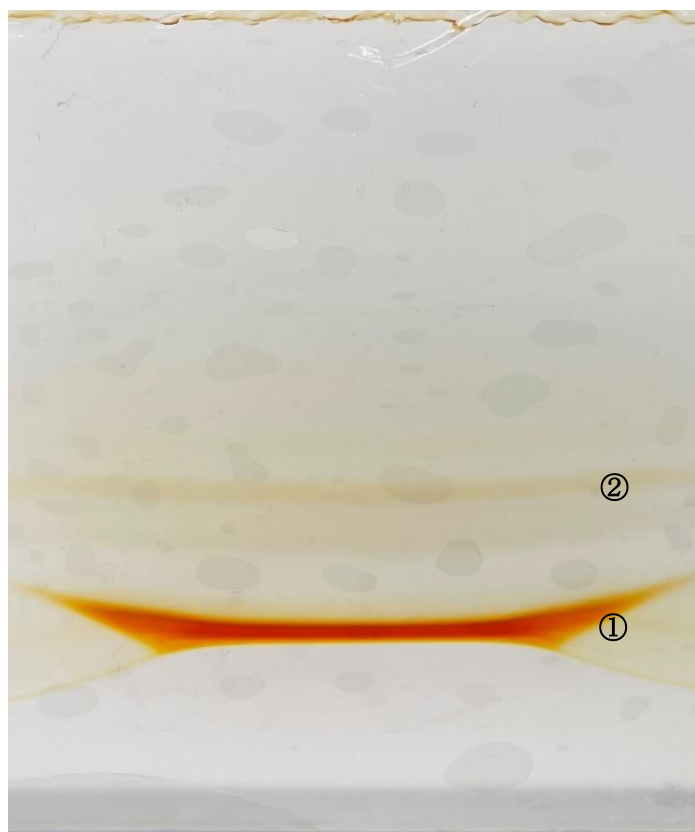


Fig. 3-1 PAGE による魔法数分画の結果

3-3. MALDI-TOF による質量分析

S-BINAP と同条件で測定を行っているが、明確なピークを観測することができなかった。核数の同定を行うため、引き続き測定を行うことが課題であると考えた。

3-4. 吸収測定

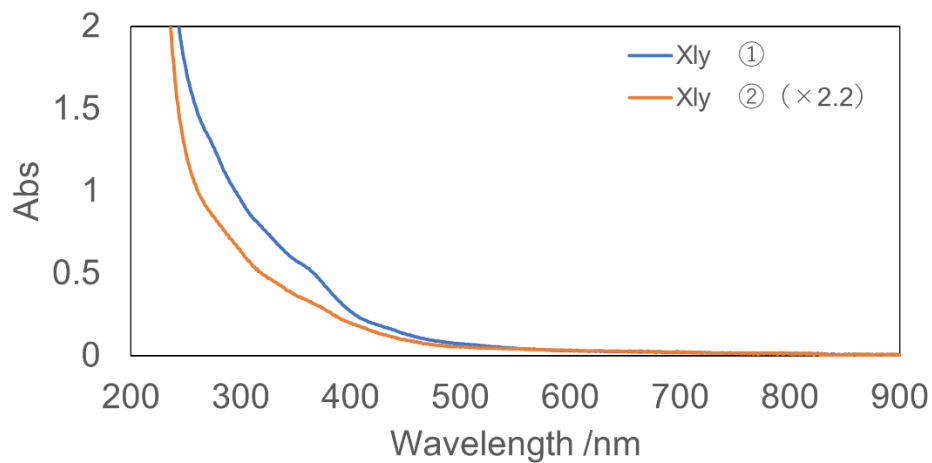


Fig. 3-2 吸収測定結果

吸収スペクトルの結果から、520nm~の波長領域にピークが検出されていないため、2nm 以下のクラスターを作製することができていると分かった。また、実験 I の S-BINAP で作製したクラスターと同様に 340nm 付近に類似したピークを示すことが分かった。よって XlyBINAP を用いて作製した試料①、②も Au₉ 量体であると考えた。

3-5. CD 測定

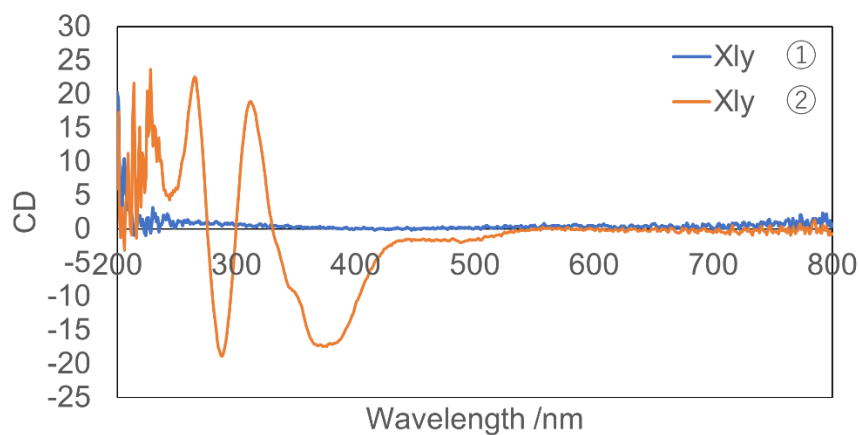


Fig. 3-3 CD 測定結果

CD 測定の結果から S-BINAP のクラスターと同様に PAGE 移動度の小さい試料②では大きな CD 強度を示したが、移動度の大きな試料①ではほとんど示さないことが分かった。この結果から、試料①は XlyBINAP が 1 つ配位しており、試料②では 2 つ以上が配位していると予想した。

3-6. g 因子

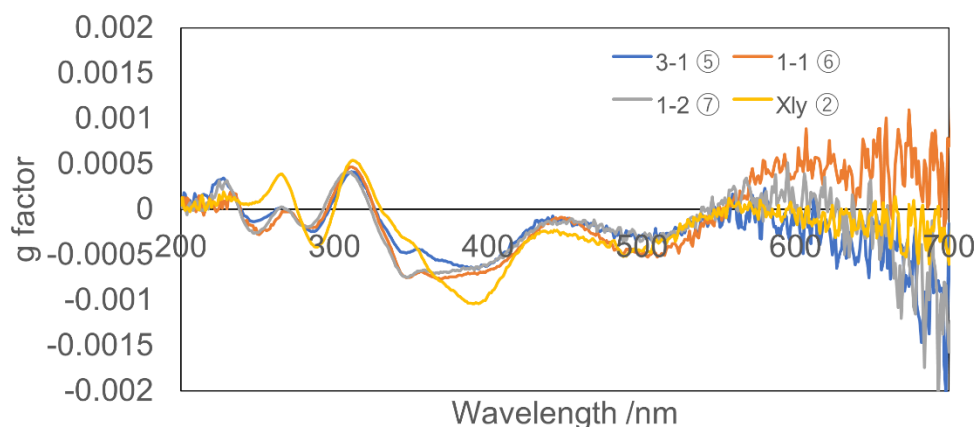


Fig. 3-4 g 因子

大きな CD 強度を示した試料②の g 因子を計算し、S-BINAP の試料と比較をした。その結果、350nm 付近のピークが弱まり、400nm 付近のピークがより顕著に観測された。これは、用いた配位子によって Au コアの歪みが異なるためではないかと考えた。

4. 総括

水溶性ホスフィンである TCEP とキラルな XlyBINAP を用いて水溶性キラル Au クラスターの合成に成功した。また、S-BINAP を用いて作製したクラスターと比較して XlyBINAP でも Au₉ 量体得られたと考えた。しかし、MALDI による質量分析ができていないため、XlyBINAP が何個配位しているか不明である。そのため、今後は質量分析による同定が課題であると考えた。