

3P067

金ナノ粒子の被覆分子及び水分子の結合状態

(北大院理*, 兵庫県立大院物質理**) ○加藤早季*, 武田定*, 大西胤生**, 木村啓作**

【序】

様々な表面被覆分子を用いることにより、金は様々なナノ粒子を形成する。メルカプトコハク酸(MSA)で被覆された金ナノ粒子の特徴としては、比較的小さな分子で被覆されていることと、カルボキシル基を持つため水素結合性であることが挙げられる。また表面には水分子も含まれている。この MSA 被覆金ナノ粒子の単結晶は、個々の金ナノ粒子の結晶面が全体にわたり規則的に配列するという超格子的な構造を持つ。このような構造を作る一つの要因として、表面の MSA 分子や水分子の結合状態や運動状態も関わっていると考えられる。これらの分子の運動状態を調べるため我々は MSA 分子のカルボキシル基と水分子の重水素化を行い、重水素核 NMR スペクトルの形状から核四極子結合定数を求めることに成功した。

また単結晶育成の再現にも成功している。

【実験】

①試料の合成 論文[1]に従って MSA 被覆金ナノ粒子の合成を行った。

②粉末 X 線回折 MSA 被覆金ナノ粒子の Na 塩、重水素化物、軽水素化物の粉末 X 線回折を行った。40kV・20mA における CuK α 線(波長 1.54 Å)で $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ の範囲で測定した。

③固体高分解能 NMR マジック核回転法を用い、重水素化した MSA 被覆金ナノ粒子の重水素核 NMR スペクトルを測定した。7T の超電導磁場、セラミック製の円筒形ローター(外径 4mm)を用いて室温で測定した。

【結果と考察】

図 1 に MSA 被覆金ナノ粒子の粉末 X 線回折の結果を示す。(a)はナトリウム塩、(b)は重水素化物、(c)は軽水素化物である。(111)のピークから Scherrer の式を用いて粒子サイズを計算したところ、ナトリウム塩、重水素化物、軽水素化物ともに直径約 2nm であった。

図 1. MSA 被覆金ナノ粒子の粉末 X 線回折
a)Na 塩 (b)重水素化物 (c)軽水素化物

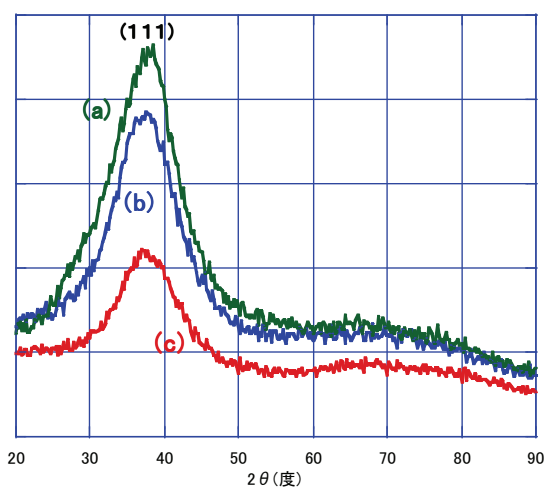


図 2 に MSA 被覆金ナノ粒子の重水素化物の重水素核 NMR スペクトルを示す。スペクトルの全体の形からこの重水素核の核四極子結合定数 eQq/h を求めたところ、167kHz であった。

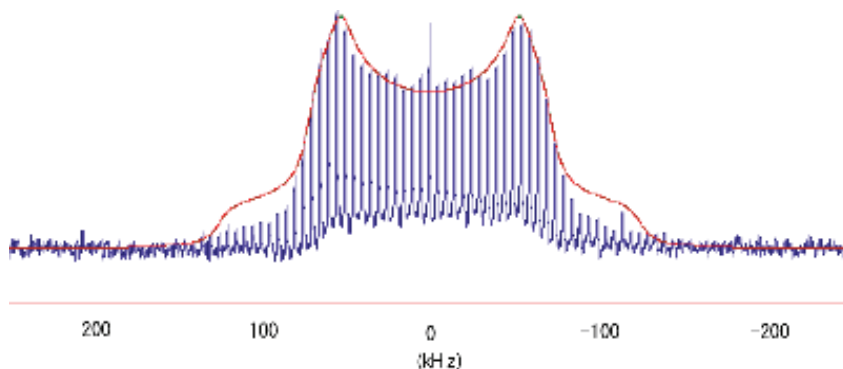


図 2. 重水素核 NMR スペクトルの形状(292K)

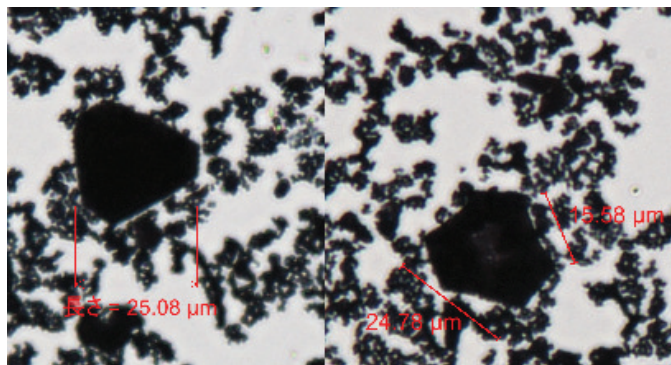
核四極子結合定数は重水素核の核四極子モーメントと重水素周りの電場勾配の相互作用を現わしており、重水素周りの結合状態の影響を強く受けた値となっている。水素結合周りが大きく運動している場合はスペクトルの形が全く違ったものとなるため、この形は水素結合を形成しているメルカプトコハク酸のカルボキシル基や水分子が大きな振幅の運動をしていないことを明確に示している。核四極子結合定数と水素結合(O-O 距離)の間には、多くの化合物についての経験式として次の式が与えられている。

$$\frac{eQq}{h} = 311.0 - \frac{223.8}{(R(O-O) - 1.433)^3}$$

この式を用いて計算したところ、O-O 距離を 2.6 Å と見積もることができた。この値はカルボキシル基同士の水素結合に多く見られる値であるため、メルカプトコハク酸のカルボキシル基同士が水素結合を形成していると考えられる。

論文[2]~[4]に従って単結晶の育成を行った。小さな微結晶の中にいくつか大きなものができた。形は三角形や六角形などであった。

図 3. MSA 被覆金ナノ粒子の単結晶



【結論】

重水素核 NMR スペクトルから MSA 分子のカルボキシル基及び水分子はほとんど運動していないと考えられる。また水素結合距離を 2.6 Å と見積もることができた。表面分子の硬さが金ナノ粒子の形状を維持し、超格子的な結晶を形成していると考えられる。

[1] S.Chen and K.Kimura Langmuir 1999,15,1075

[2] K.Kimura,et al. Chem.Lett.2001,372

[3]S.Wang,et al. J.Am.Chem.Soc.2004,126,7438

[4]Y.Yang,et al. Angew.Chem.Int.Ed.2006,45,5662