

有機配位子で保護された金ナノロッドの調製

(茨城大・理) ○大友 将平、野口 高明、泉岡 明

【緒言】 ナノ材料のひとつとして金ナノ粒子があり、様々な配位子が吸着した安定な金ナノ粒子が調製されている。しかし、単一粒子での物性評価は困難であり、その構造化が課題となっている。異方性を持つ金ナノロッドは、その形状のため球状の粒子に比べ規則的に配列しやすいと予想され、ナノ粒子の構造化にとって有用な物質と考えられる。しかし、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を配位子として調製される金ナノロッドは有機溶媒への溶解性が低く、取り扱いが困難である。これまで、CTAB 修飾金ナノロッド(CTAB@AuNR)の自己集合による配列¹⁾や、メルカプトカルボン酸を用いた金ナノロッド末端同士での結合²⁾、金ナノロッド表面のCTA⁺との錯形成による配列³⁾などが報告されているが、これらはいずれも水溶液中での反応である。一方、CTAB@AuNR のドデカンチオール(DT)との配位子交換による有機層への抽出も報告されている^{4,5)}。しかし、このDT@AuNR は凝集した状態である事が示唆され、有機溶媒中で金ナノロッドを安定に分散させたという報告は少ない。アルカンチオールが吸着した金ナノロッドはアルキル鎖の分散力による配列が可能であり、またCTAB@AuNR に比べ取り扱いが容易になる事が期待される。本研究では、CTAB@AuNR のアルカンチオールとの配位子交換を行い、有機溶媒中での金ナノロッドの安定的な分散、及びアルキル鎖の分散力を利用した金ナノロッドの構造化を検討した。

【実験】 CTAB 水溶液に塩化金酸を加え、水素化ホウ素ナトリウム水溶液により還元し、CTAB 修飾金ナノ粒子(CTAB@Au)を得た。また、塩化金酸、硝酸銀、アスコルビン酸を含むCTAB水溶液に、調製したCTAB@Auを加え、静置することによりCTAB@AuNRを得た。得られたCTAB@AuNRは遠心分離により過剰なCTABを除くことにより精製した。テトラオクチルアンモニウムブロミド(TOAB)とDTのトルエン溶液に、超音波照射下でCTAB@AuNRを加え、DT修飾金ナノロッド(DT@AuNR)を調製した。反応後の溶液は遠心分離により過剰なTOABとDTを除去し、得られた金ナノロッドはトルエンに溶解させ、UV-vis スペクトル測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

【結果と考察】 Fig.1 にCTAB@AuNR とDT@AuNR のUV-vis スペクトルを示した。DTに配位子交換した金ナノロッドは長波長側の吸収がブルーシフトした。また長波長側の吸収強度が短波長側の吸収強度と比べ相対的に減少した。一般的に、金ナノロッドが凝集すると近赤外領域までブロードな吸収帯を示す事が知られている。今回得られたDT@AuNRのUV-vis スペクトルでは、全体的にややブロードな吸収を示すものの、900 nm 以降に吸収帯を持たず、トルエン溶液中で十分に分散している事が示唆された。

Fig.2 に金ナノロッドの配位子交換前後の TEM 像を示した。配位子交換後でも金ナノロッドがトルエン溶液中に分散している事が確認された。金ナノロッドのサイズは短軸が 7.3 nm、長軸が 34.1 nm 程度であり、配位子交換前後で大きな変化は見られなかった。しかし、配位子交換後の金ナノロッドは長軸の中心付近がへこんだものや、末端の一部が削られたような金ナノロッドも多く見られた。これは配位子交換反応中に DT のエッチング効果により金ナノロッド表面が削られたものと考えられる。CTAB@AuNR においては金ナノロッド間距離にあまり規則がなかったのに対し、交換後の金ナノロッド間の距離は約 1.5 nm とほぼ均一となった。この金ナノロッド間距離は DT のアルキル鎖の長さに対応している。この事から、CTAB から DT への配位子交換はほぼ完全に行われ、DT@AuNR では配位子のアルキル鎖間で相互作用が働いている事が示唆される。このアルカンチオール修飾金ナノロッドのより高次な配列については現在検討中である。

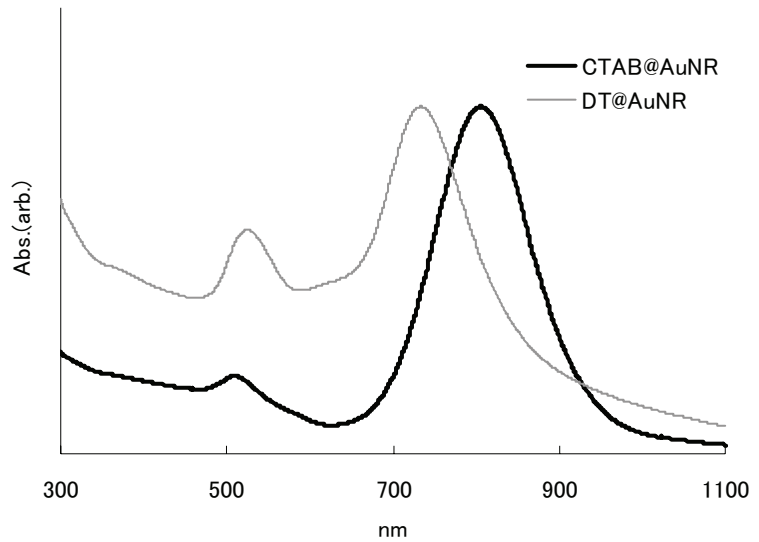


Fig.1 配位子交換前後の金ナノロッドの UV-vis スペクトル

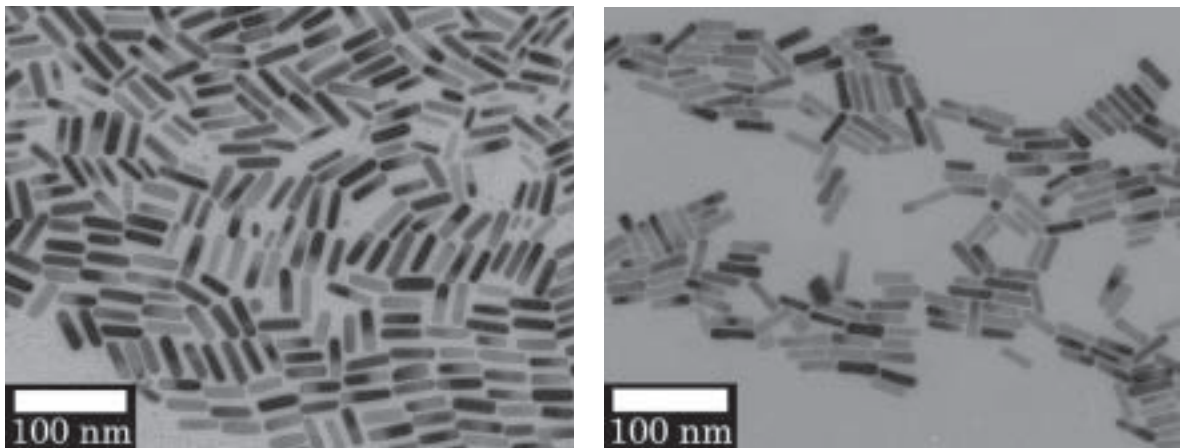


Fig.2 配位子交換前(左)後(右)の TEM 像

- 1) M.A.El-Sayed *et al. J.Phys.Chem.B* 104 (2000) 8635
- 2) K.George Thomas *et al. J.Phys.Chem.B* 108 (2004) 13066
- 3) T.Pradeep *et al. Langmuir* 24 (2008) 4589
- 4) K.George Thomas *et al. J.Phys.Chem.B* 111 (2007) 6839
- 5) Kimberly Hamad-Schifferli *et al. Langmuir* 24 (2008) 9966