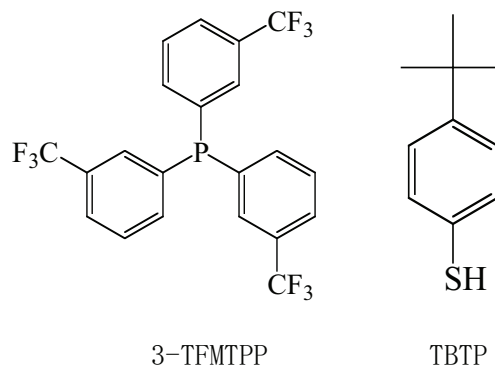


(茨城大・理) ○助川智史、泉岡明

【序】 これまでに、ホスフィンが吸着した Au_{11} ⁽¹⁾ やチオラートが吸着した Au_{25} ^{(2), (3)}、 Au_{102} ⁽⁴⁾ が単離され、その構造が明らかにされてきた。金ナノ粒子の安定性にはコアの電子数や配位子の立体保護能力が大きく関与していると考えられ、吸着させる配位子の選択によって金原子の個数や形状が変化することが予想される。近年、triphenylphosphine (TPP) とアルカンチオールが共吸着した Au_{25} ⁽⁵⁾ の構造が明らかにされ、チオラートのみが吸着した球型の Au_{25} ^{(2), (3)} とは異なったダンベル型の構造をしていることが示された。本研究では、TPP よりも立体障害が大きいホスフィンである tris(3-trifluoromethylphenyl)phosphine (3-TFMTTP) とアルカンチオールよりも剛直な骨格を有するチオールである 4-*tert*-butylthiophenol (TBTP) が共吸着したサブナノメートルサイズ付近の金ナノ粒子を調製し、その構造と電子的性質を明らかにすることを目的としている。今回、ホスフィンが吸着した金ナノ粒子にチオールを作用させ、配位子交換反応により得られた金ナノ粒子の粒径と偏差がどのように変化するか追跡し、金ナノ粒子の成長過程について検討した。



【実験】 一般的な手順に従って配位子 3-TFMTTP を用いて金錯体 (3-TFMTTP) AuCl を調製した⁽⁶⁾。この金錯体のエタノール溶液に 1 当量の水素化ホウ素ナトリウムを加えて 4 時間攪拌した。その後溶媒を留去し、ジクロロメタンに溶かして水で洗浄し、金ナノ粒子 (粒径 0.9 nm、偏差 0.3) を得た⁽¹⁾。この金ナノ粒子を THF に溶かして 1 当量の TBTP を加え、40°C で加熱攪拌し、粒径と偏差の時間変化を X 線小角散乱 (SAXS) 測定により追跡した。加熱攪拌 52 時間後に得られた金ナノ粒子をヘキサンに溶かしてアセトニトリルで洗浄し、¹H-NMR 測定、吸収スペクトル測定を行った。

【結果と考察】 0.9 nm の 3-TFMTTP 修飾金ナノ粒子と TBTP の反応における粒径と偏差の時間変化を図 1 に示す。TBTP 添加直後から 10 時間後まで粒径が 0.9 nm から 1.1 nm まで大きくなるとともに、偏差が小さくなった。10 時間後から 30 時間後までは粒径、偏差ともにほぼ変化がなく一定であった。30 時間後以降は徐々に粒径が大きくなり、かつ偏差も徐々に小さくなった。52 時間後には粒径が 1.1 nm、偏差が 0.04 という非常に粒径分散幅の狭い金ナノ粒子が得られた。TBTP 添加前と TBTP 添加 18 時間後、及び 52 時間後の粒径分布を図 2 に示す。反応時間の増加に伴い粒径が大きくなると

もに分散が狭くなっていることがわかる。これらの結果より、金ナノ粒子は成長の途中で一旦準安定な中間体を経由し、最終的に安定なサイズに収束したと考えられる。

TBTP 添加 52 時間後に得られた金ナノ粒子の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を図 3 に、吸収スペクトル測定結果を図 4 に示す。洗浄を繰り返した結果、 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果より、3-TFMTTP と TBTP の両配位子が 3-TFMTTP : TBTP = 1 : 4 の割合で共吸着していることが示唆された。

また、吸収スペクトル測定結果より、320 nm 付近と 400 nm 付近、750 nm 付近に特徴的な吸収を持つことがわかり、すでに報告されている 320 nm と 420 nm 付近、680 nm 付近に特徴的な吸収を持つダンベル型の $\text{Au}_{25}^{(5)}$ とは異なっていた。

以上の結果より、今回調製した金ナノ粒子は Au_{25} よりも小さく、3-TFMTTP と TBTP が 1 : 4 で共吸着した金ナノ粒子であると考えられる。

金ナノ粒子の組成の考察や同じ条件でチオールの種類を変えた場合についても現在検討中である。

- (1) S. Onaka, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 1601
- (2) R. W. Murray, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3754
- (3) T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13464
- (4) P. D. Jadzinsky, *et al.*, *SCIENCE*, **2007**, 318, 430
- (5) T. Tsukuda, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7845
- (6) K. Nunokawa, *et al.*, *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, 322, 56

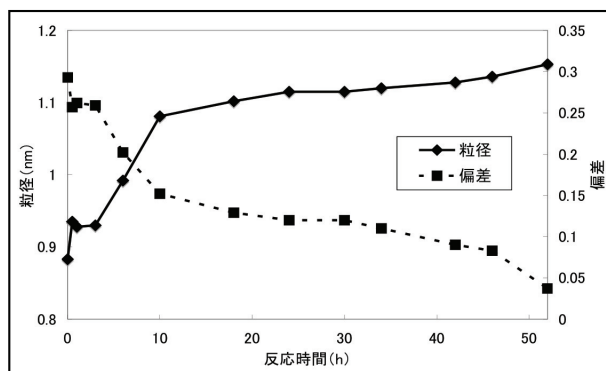


図 1 加熱攪拌した際の粒径と偏差の時間変化

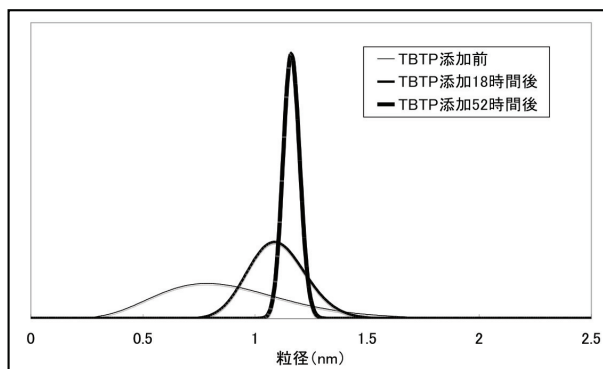


図 2 TBTP 添加前と TBTP 添加後の粒径分散の比較

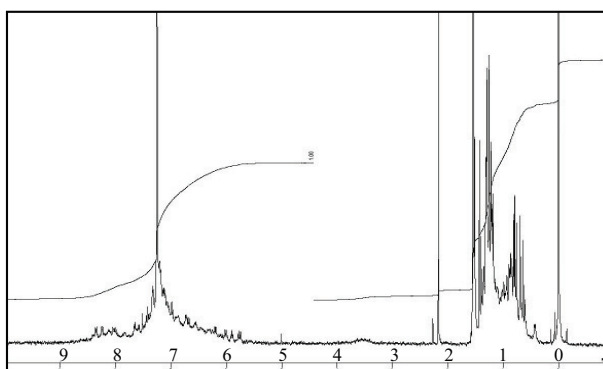


図 3 TBTP 添加 52 時間後の金ナノ粒子の $^1\text{H-NMR}$ 測定結果

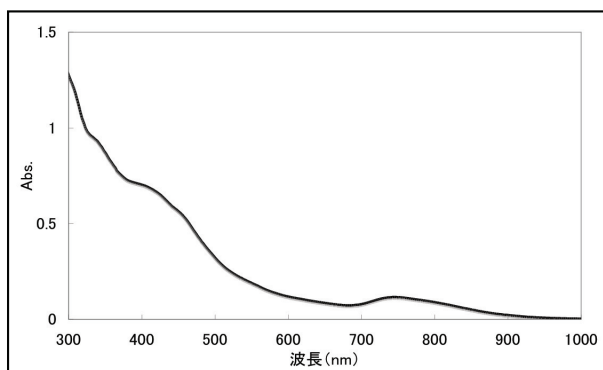


図 4 TBTP 添加 52 時間後の金ナノ粒子の吸収スペクトル測定結果