

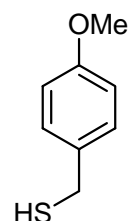
## 4-メトキシ- $\alpha$ -トルエンチオール配位子を用いた アニオン性金ナノ粒子の調製

(茨城大学・理<sup>1</sup>, (株)リガク・X線研究所<sup>2</sup>)

小林 祐介<sup>1</sup>, 幕内 悦予<sup>1</sup>, 志賀 美紗子<sup>1</sup>, 佐々木 明登<sup>2</sup>, 泉岡 明<sup>1</sup>

【序】近年、X線結晶構造解析により Au<sub>25</sub>等の金クラスターの構造が報告されている[1]。金クラスターの中には、安定電子数の関係からイオン性クラスターになるものも知られている。今回我々は2 nmサイズの金クラスターの構造と組成を明らかにする目的で、配位子に MTT を用いて Burst 法[2]によって金ナノ粒子を調製した。得られた2 nmの金ナノ粒子はアニオン性ナノ粒子であり、カチオン交換を行っても粒径や配位子との比率が変化しないことを見いだした。

【実験】ナノ粒子の調製は Brust 法に従って行った。テトラオクチルアンモニウムブロミド(TOABr)のトルエン溶液に塩化金酸水溶液、MTT を順次加え、SBH 水溶液を加え還元を行った。溶媒を留去し、余分な TOABr を除いた。得られた固体(TOA-MTT@Au)をアセトニトリルに溶かし、少量の水とアセトニトリルに溶かしたセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTABr)溶液に加え攪拌した。溶媒を留去しエタノールを加えて沈殿を落とし、得られた固体をトルエン:ヘキサン=3:1の混合溶媒を用いて精製した。得られたナノ粒子(CTA-MTT@Au)の TEM、<sup>1</sup>H-NMR、X線小角散乱、熱重量分析を行った。TEMの試料はトルエンに溶かした試料を水に浮かべて分散させたものをグリッドに乗せ調製した。



4-メトキシ- $\alpha$ -トルエンチオール  
(MTT)

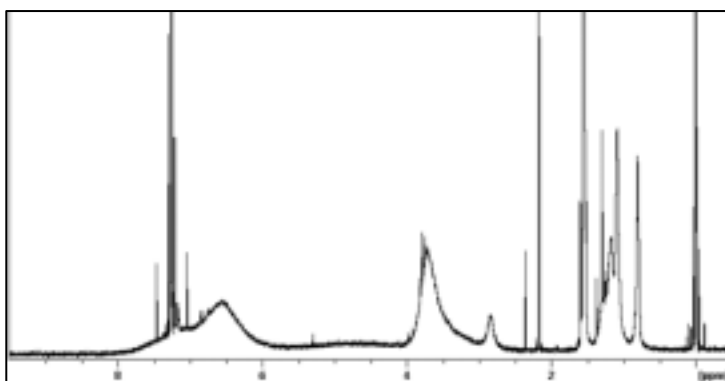


図 1. TOA-MTT@Au の <sup>1</sup>H-NMR

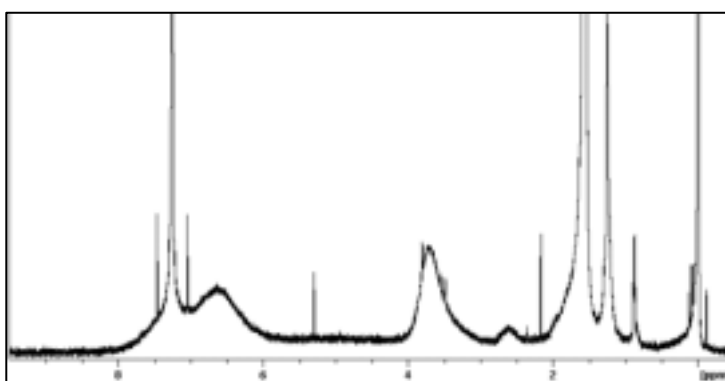


図 2. CTA-MTT@Au の <sup>1</sup>H-NMR

【結果と考察】TOA-MTT@Au の  $^1\text{H-NMR}$  を図 1 に示す。TOA-MTT@Au は洗浄を繰り返しても MTT:TOA<sup>+</sup>比(15:1 程度)が変化せず、また TOA<sup>+</sup>の N-メチレン部位がブロードニングしていることから、アニオン性ナノ粒子のカウンターカチオンとして TOA<sup>+</sup>が吸着していることが考えられる。次に、対カチオン交換反応を試みた。吸着している TOA<sup>+</sup>は、MTT とカチオンの比を変化させることなく CTA<sup>+</sup>に交換できた(図 2)。

カウンターカチオンを CTA<sup>+</sup>に交換したナノ粒子の TEM 像を図 3 に示す。ドデカンチオール修飾金ナノ粒子の場合とは異なり、ナノ粒子は積み重なって凝集していることが確認された。このことから、このナノ粒子はイオン性のナノ粒子であることが示唆される。また、図 3 の TEM 像から見積もられる CTA-MTT@Au の平均粒径は約 2.2 nm であり、X 線小角散乱測定で見積もられた平均粒径 2.0 nm(  $\sigma = 0.2$ )とほぼ一致した。

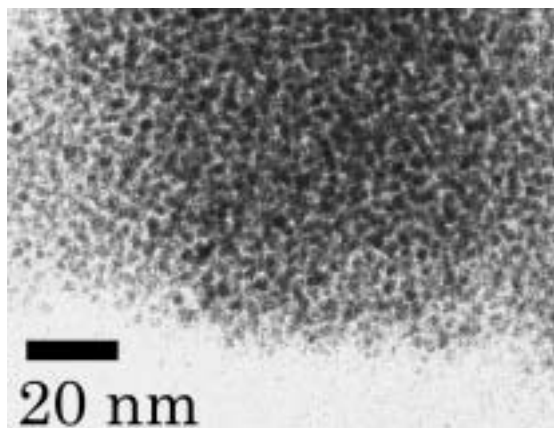


図 3. CTA-MTT@Au の TEM 像

次に、ナノ粒子のおおよその分子式を決定

する為に TG 測定を行った。TGA から得られた減量率は 17.8 % であった。260 °C 以降のなだらかな減少は、Br の脱離と考えられる。また、 $^1\text{H-NMR}$  から得られた結果より、MTT:CTA は 14:1 であり、平均粒径などを考慮すると、分子式は  $\text{Au}_{175}\text{MTT}_{42}\text{CTA}_3\text{Br}_{23}$  であると見積もられた。この CTA-MTT@Au は 3 つの CTA<sup>+</sup>を対カチオンとするトリアニオンナノ粒子と考えることができる。対カチオンの交換反応が容易に

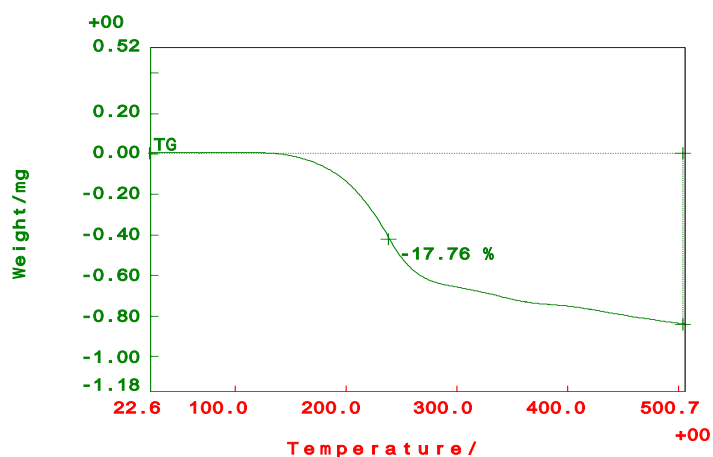


図 4. CTA-MTT@Au の TGA プロファイル

行えて、交換の前後でも粒径が殆ど変化しないことから、様々な対カチオンを導入し、構造体を形成できる可能性がある。アニオン性ナノ粒子の構造について今後議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] M. W. Heaven *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3754
- [2] M. Brust *et al*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801