

新奇的な金ナノ粒子-デンドロン複合体の創製とプラズモン誘起電子移動

(鹿児島大院理工¹, 九大院工²) Kwati Leonard¹, 蔵脇淳一¹, 岡村浩昭¹,
秋山 毅², 山田 淳²

【緒言】我々は、機能性金ナノ粒子の簡便な合成法の開発ならびに金ナノ粒子(AuNP)複合体系でのプラズモン誘起の光化学反応の機構解明を目的とした分光研究を進めている。現在よく用いられている金ナノ粒子の合成法の一つに、界面活性剤などの分散安定剤の存在下で、塩化金酸イオンなどの金イオンを還元剤と反応させる方法がある。得られた金ナノ粒子はその後、金と結合するチオール末端を有する表面修飾剤を添加することによって機能が付与され、さまざまな用途に用いられる。このとき、界面活性剤や過剰な還元剤などの不要な成分を取り除くため、超遠心分離などの精製操作が必要とされる。我々が開発したジヒドロキシ脂肪酸由来の樹状分子デンドロン(Fig. 1 参照)は、カルボン酸末端側にチオール基を導入した表面修飾剤が、金ナノ粒子合成の分散・安定化剤として有効であるのみならず、NaBH₄のような還元剤を用いることなく、デンドロン自身が有する還元力でもって Au, Ag のナノ粒子やナノロッドが生成することを初めて見出した。さらにはチオフェノール基を有するデンドロンを用いた際には、還元剤や界面活性剤を追加することなく、室温で安定な金ナノ粒子が得られることも見いだした。それらのキャラクタリゼーションとその金・デンドロン複合体にピレン分子などの蛍光プローブを可溶化させた色素複合体系での分光測定実験の結果を報告する。

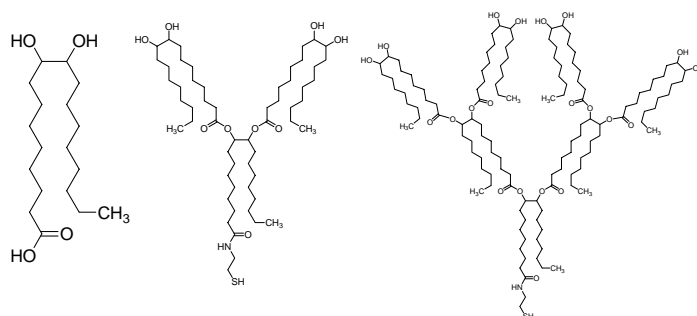
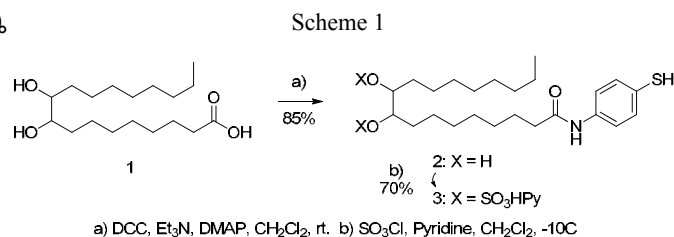


Fig. 1 Molecular Structures of Generation 1, Generation 2, Generation 3.

【実験】今回の実験で用いた還元性安定剤 2 および 3 は、オレイン酸から導かれるジヒドロキシ脂肪酸 1 から合成した (Scheme 1)。

化合物 1 を DCC で活性化したのち、4-アミノチオフェノールと反応させることで、チオフェノール末端を有する化合物 2 が得られた。これを、ピリ



ジン存在下、クロロスルホン酸で処理することで、ジオール部分をスルホン酸エステルへと変換した。反応混合物を濃縮し、シリカゲルショートカラムクロマトグラフで不溶物を除去することで、化合物 3 のピリジニウム塩をほぼ純粋なかたちで得た。

【結果と考察】 Fig. 2(a)に示すように、Generation 1,2,3(G₁,G₂,G₃)を用いて調製した Au ナノ水溶液 (G₁-AuNP, G₂-AuNP, G₃-AuNP) の吸収スペクトルは世代数の増加に伴い、それぞれピーク波長が 537, 547 そして 560 nm に長波長シフトするという結果が得られた。また、今回 AuNP を調製する際使用した超音波(周波数：38 kHz)の照射時間に Au ナノ粒子の生成が重要な因子であることを見出した(Fig. 2(b),(c))。この超音波照射により金ナノロッドを容易に創製することにも成功した。そして G₁-AuNP, G₂-AuNP, G₃-AuNP の試料の TEM 画像を測定し(Fig.3)、AuNP の粒径サイズを求めたところ、それぞれ 10.1±0.4 nm , 12±0.3 nm そして 15±0.4 nm であった。

Fig.4 に本系にピレン(Py)を可溶化させた際の Py の典型的な蛍光スペクトルを示す。金ナノ粒子が存在する系ではさらに蛍光強度の減少が観測され、Py から AuNP への電子移動に基づく蛍光消光が金ナノ粒子表面近傍で起こっていることを示唆している。そのことは Fig.5 から明らかなように、AuNP の生成量に伴い、Py が金ナノ粒子表面近傍に位置する確立が高まるため、蛍光の消光度合いが大きくなることから支持される。

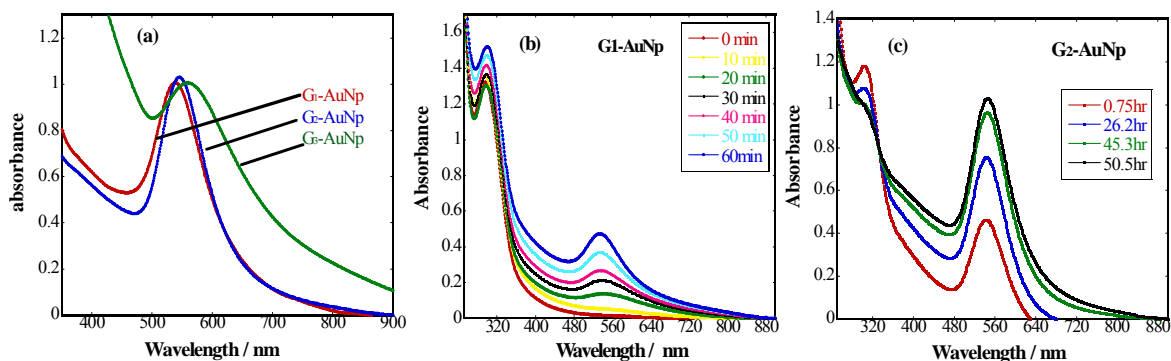


Fig.2 Absorption spectra of (a) G₁-AuNP, G₂-AuNP, and G₃-AuNP at a 1:1 molar ratio, (b) G₁-AuNP with increasing irradiation time (c) Age G₂-AuNP.

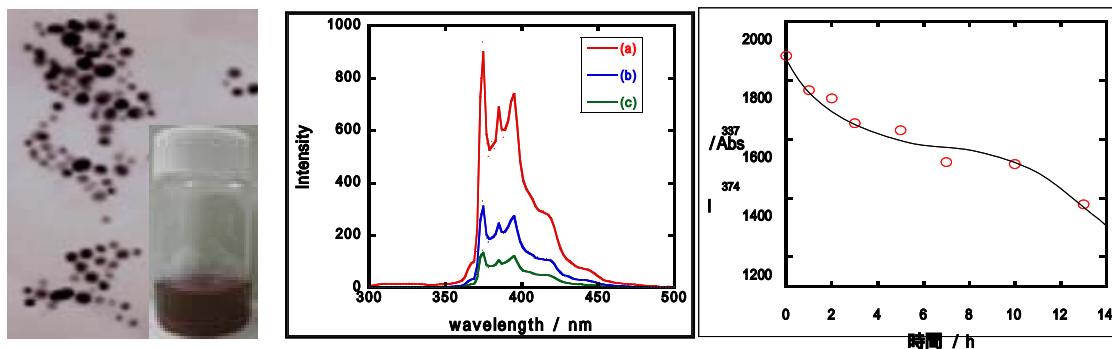


Fig. 3 TEM image of G₂-AuNP. Fig. 4 Fluorescence spectra of pyrene for G-AuNP systems. Fig. 5 Time dependence of fluorescence intensity of pyrene.