

1P081

キラルチオール置換反応による光学活性三角形銀ナノプレートの合成と

その不斉光学特性

(中央大・理工) ○西田直樹, 小島康裕, 田中秀樹

【緒言】異方性ナノ結晶のひとつである三角形銀ナノプレートは、特定の結晶面が露出した形状を持ち、球状の銀ナノ粒子とは異なる表面プラズモン吸収帯を持つなど、特異的な性質を持つ。我々は以前、還元剤を使用しない三角形銀ナノプレートの光還元による作製法を報告した[1]。一方、光学活性をもった分子で保護された金属ナノ粒子は、分子単体とは異なる新たな光学活性を発現することが知られている。そこで本研究では、三角形ナノプレートと光学活性分子を組み合わせることにより、さらに特異的な光学活性の発現を目指した。具体的には、光学活性を持った三角形ナノプレートをチオール置換反応で合成し、評価を行った。

【実験】硝酸銀と PVP のエタノール溶液に、超高压水銀ランプによる紫外線照射を行うことによって、三角形銀ナノプレートを得た[1]。この溶液に、光学活性分子であるグルタチオン (GSH) のメタノール溶液を Ar ガス置換下で加え、遮光および密閉して一晩攪拌した。得られた生成物を走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察、紫外可視吸収スペクトル、円偏光二色性 (CD) スペクトル測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定を行い評価した。

【結果と考察】図 1 に GSH 置換反応後の三角形ナノプレート (Ag:SG) の CD スペクトルを示す。350 nm 付近で負、600 nm 付近では正のコットン効果が得られたことが見て取れる。この波長領域は GSH 分子そのものの光学活性波長とは異なることから、GSH を付加することによって三角形ナノプレートに起因する領域に光学活性が誘起されたと考えられる。

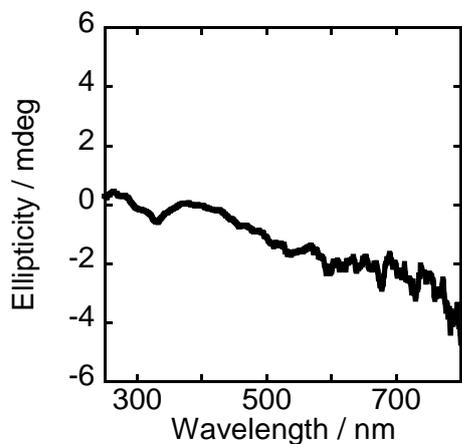


図 1. Ag:SG の CD スペクトル

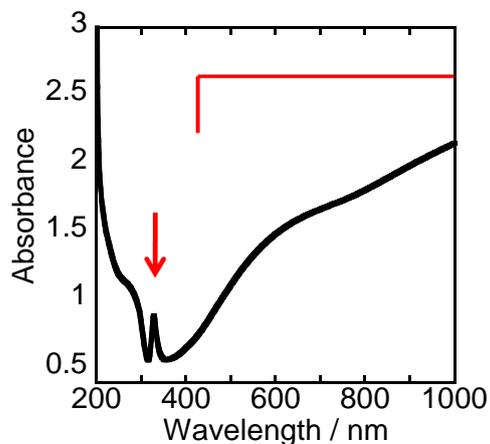


図 2. Ag:SG の吸収スペクトル

次に、図2にAg:SGの吸収スペクトル測定の結果を示す。350 nm 付近に鋭い吸収ピークと400~1000 nmにかけてブロードな吸収が得られた。これらの吸収は三角形ナノプレート特有のプラズモン吸収帯に由来する。これらからGSH置換反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。さらにこの波長は、図1で得られた三角形ナノプレートのコットン効果の波長とも対応する。このことより、GSH置換反応によって三角形ナノプレートの表面プラズモンバンドに起因するコットン効果が得られたことが示唆される。

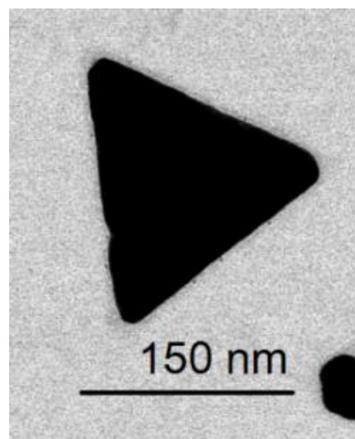


図3. Ag:SGのSTEM像

図3にAg:SGのSTEM像を示す。STEM像を見ると、形状がほぼ正三角形で一辺の長さが150 nm程度の三角形ナノ結晶が見てとれる。この形状はGSH置換反応前の、PVP保護三角形ナノプレートの形状とほぼ同じである。このSTEM像よりGSH置換反応によっても三角形はその形状を保っていることがわかった。

図4にAg:SGのXPSスペクトルを示す。置換反応前のPVP保護ナノプレートではAg 3dの結合エネルギーは367.5 eVに見られているが[1]、今回のAg:SGのAg 3dの結合エネルギーは368.2 eVに見られた。この結合エネルギーは金属銀に対応する。三角形ナノプレートのPVPがGSH置換反応により外れたことが示唆される。さらに、S 2p スペクトルでは、結合エネルギーが162.1 eVに見られた。この結合エネルギーはS-Agとよく一致しており[2]、GSH分子(≥ 164 eV)とは異なる結合エネルギーである。これらのXPSの結果から、三角形ナノプレートのPVPからGSHへの置換反応が成功したことが示唆された。

[1] H. Murayama, N. Hashimoto, H. Tanaka, Chem. Phys. Lett. 482 (2009) 291.

[2] B. Zeng, L. Huang, F. Zhao, L. Hu, J. Electroanal. Chem. 576 (2005) 85.

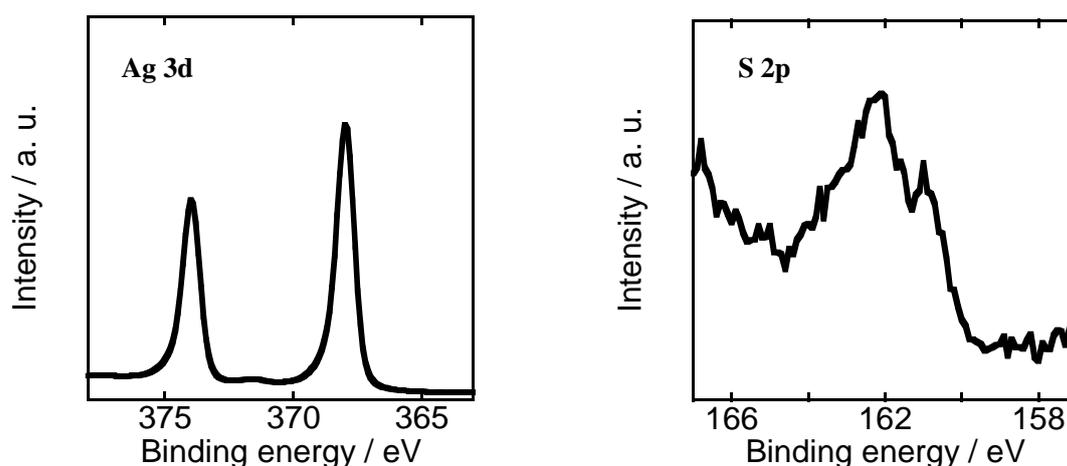


図4. Ag:SGのXPSスペクトル