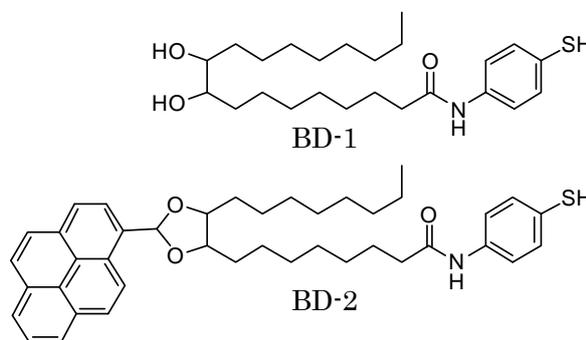


ベンゼンチオール誘導体を利用した新奇な金・銀クラスターの調製と分光特性

(鹿児島大院理工・九大院工*) 蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, Kwati Leonard, 山田 淳*
One-pot preparation and spectroscopic properties of gold and silver nanoclusters using novel benzene thiol derivatives

(Kagoshima Univ.) Junichi Kurawaki, Hiroaki Okamura, Kwati Leonard, Sunao Yamada*

【緒言】 我々は、還元性安定化剤としてジヒドロキシ脂肪酸から合成した dendritic benzene thiol derivatives (BDs) で局在表面プラズモン共鳴を示す金ナノ粒子や金ナノロッドの一段階創製法について報告してきた [1,2]。さらには、Scheme 1 に示す BD-1 や BD-2 を用いて金ナノクラスター (AuC) や銀のナノクラスター (AgC) の一段階創製にも成功した。AuCs は伝導電子のフェルミ波長に依存する発光特性を持つことが知られている。今回我々が創製した BD-1 で保護された AuC (AuC@BD-1 と略す) を、355 nm の波長で励起すると 450-460 nm にピークを有する発光スペクトルを示した。Jellium model を用いたクラスターサイズの計算とマスメクトルから主に $\text{Au}_9(\text{BD-1})_6$ が生成していると結論付けた。同様に、光機能性分子 BD-2 を用いて AuC や AgC の一段階創製を行った。それらの結果について詳報する。



Scheme 1

【実験】 溶媒 50 mL に BDs 0.2 mmol を溶かし、塩化金酸 (48.6 mM) 1.0 mL を混合し激しく 3 分間攪拌した後、25°C で静置した。溶媒はエタノール (EtOH)、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフランを用いた。吸収、発光そして ^1H -NMR スペクトルを測定し、さらに質量分析を行い、生成した AuC や AgC の分光特性について調べた。

【結果と考察】 本節では AuC の結果について述べる。塩化金酸と BDs を混合しただけで、AuC が容易に生成したことからベンゼンチオールは Au^{3+} を還元するのに十分

な還元力を有し、かつ安定化剤としても機能することがわかった。エタノール溶液中における AuC の生成過程のスペクトルを Fig. 1 に示した。Fig. 1(a)における、260 nm の吸収と 300 nm 付近の肩はベンゼンチオール誘導体由来、227 nm と 321 nm の吸収は塩化金酸に由来する。塩化金酸に由来する吸収バンドは、ベンゼンチオール誘導体の還元反応により 5 時間以内には完全に消失する。さらに反応開始直後から中間体と推測される 395 nm の吸収バンドが現れる。さらに、このバンドが消失するに連れ 2 つ目の中間体と推測される 600 nm 周辺の吸収との間に 1 つ目の等吸収点が観測された。反応開始後 5 時間経過すると第 2 の等吸収点が現れ、600 nm 付近の吸収が消失するに連れ、350 nm 付近の吸収が徐々に大きくなった。これらの現象は、発光性クラスターが数段階の反応過程から形成されていることを示唆している。さらに 350 nm で励起すると約 460 nm に極大波長を有する発光スペクトルが観測され、クラスターの生成に伴い発光強度も増大した。このことから AuC が生成していると結論された。

一方、 ^1H -NMR スペクトルは、AuC との結合部位に近いベンゼン環とアミド結合の隣のプロトンの低磁場シフトを示しており、これは Au-S 相互作用を示唆している。さらに、Jellium model と MALDI-TOF-MS から主に $\text{Au}_9(\text{BD-1})_6$ を生成していることがわかった。また、本研究で用いた非プロトン性極性溶媒の双極子モーメントと発光波長に相関があることが示唆された。同様の実験を BD-2 を用いて行った結果、AuC@BD-2 の創製に成功した。Ag C の結果についても併せて当日報告する。

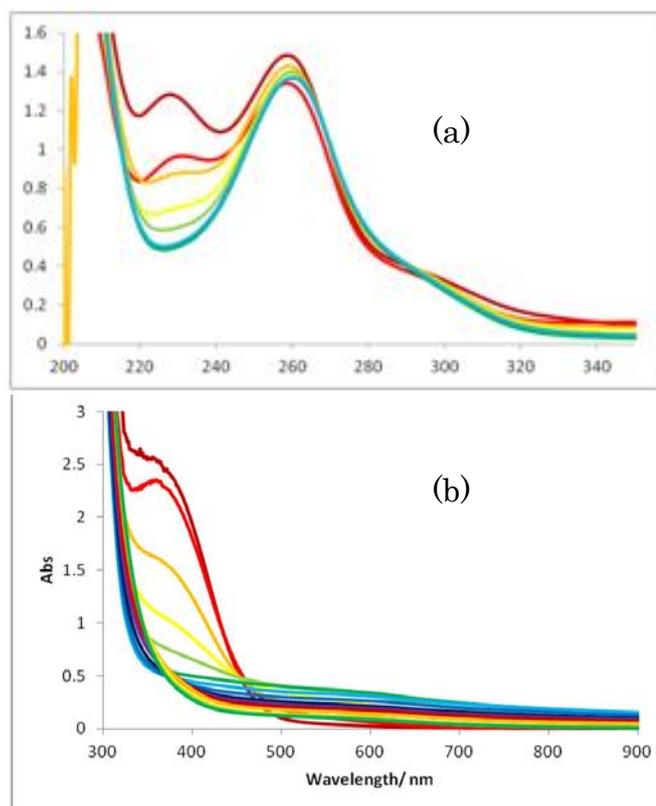


Fig. 1 Absorption spectra of AuC produced in ethanol solution. (a) 200-350 nm region and (b) 300-900 nm region.

[1] Leonard, K. Kawashima, M. Okamura, H. Kurawaki, J. Mater. Lett, 2010, 64, 2240.

[2] Okamura, H. Kurawaki, J. Iwagawa, T. Hamada, T. Kawashima, M. Chem. Lett. 2010, 39, 1258.