

2B10

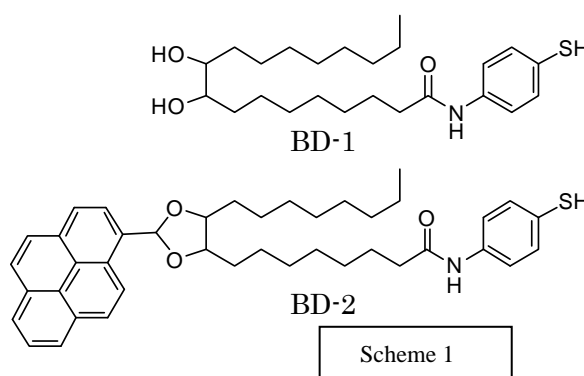
光機能性ベンゼンチオールを用いて創製した金ナノ粒子・ 金クラスターの分光研究

(鹿児島大院理工) ○蔵脇 淳一, 岡村 浩昭, 神長 暁子

Spectroscopic Studies of Gold Nanoparticles and Gold Clusters Prepared by Using Photofunctionalized Benzene Thiol Derivatives

(Kagoshima Univ.) ○Junichi Kurawaki, Hiroaki Okamura, Akiko Kaminaga

【序】一般に、原子・分子から構成される粒子は、粒径がナノスケールに達するとバルクとは異なる性質を示すようになる。金や銀のナノ粒子においては、金表面の自由電子による電場と光の振動電場が相互作用することで局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が生じる。これまで、還元性安定化剤としてジヒドロキシ脂肪酸由来の種々のベンゼンチオール誘導体 (BDs) を用いて金クラスターや金ナノ粒子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 を用いて金クラスター (AuC) や銀クラスター (AgC) の一段階創製にも成功した。今回我々が創製した BD-1 で保護された AuC (BD-1 保護 AuC) 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。BD-1 保護金クラスターの分光特性や Jellium model を用いたクラスターサイズの計算とマスペクトルから主に $\text{Au}_9(\text{BD-1})_6$ が生成していると結論付けた。本研究では、光機能性分子 BD-2 を用いた AuC や AuNP の創製とその分光特性に関する結果を詳報する。



【実験】

BD-1 保護 AuC の調製方法: エタノール 50 mL に 84.7 mg の BD-1 を溶かし 4.0 mM の BD-1 溶液を調製した。この溶液を攪拌して BD-1 を溶かした後、塩化金酸水溶液 (48.6 mM) を 1.03 mL 加え、3 分間激しく攪拌した。これを恒温槽 (25°C) にいれて 3 日間静置した。溶液の最終濃度は、 $[\text{HAuCl}_4] = 0.98 \text{ mM}$ 、 $[\text{BD-1}] = 3.9 \text{ mM}$ とし、 $[\text{HAuCl}_4] : [\text{BD-1}] = 1 : 4$ とした。反応開始から 3 日経過後の溶液を遠心分離にかけ、上澄みを取り出し測定した。NMR 測定をする際には、一度乾燥させた BD-1 保護 AuC を重メタノールに再分散させた。

BD-2 保護 AuC の調製方法: THF 50 mL に 84.7 mg の BD-2 を溶かし 4.0 mM の BD-2 溶液を調製した。この溶液に塩化金酸水溶液 (48.6 mM) を 1.03 mL 加え、3 分間激しく攪拌した。容器を遮光した後、これを恒温槽 (25°C) にいれて 1 週間静置した。溶液の最終濃度は、 $[\text{HAuCl}_4] = 0.98 \text{ mM}$ 、 $[\text{BD-1}] = 3.9 \text{ mM}$ とし、 $[\text{HAuCl}_4] : [\text{BD-1}] = 1 : 4$ とした。

【結果および考察】

BD-1 保護 AuC の生成 エタノール溶液中における BD-1 保護 AuC の生成過程を調べる目的で、各反応時間の吸収スペクトルを測定した。反応開始直後から中間体と推測される約 360 nm の吸収バンドが現れた。チオール基が塩化金酸と反応することで Au-S 錯体が形成され、Au-S 相互作用に基づく吸収バンドが現れたと考えられる。Au-S 錯体の吸収が 350 nm-400 nm 付近に存在することが報告されていることから推察して、BD-1 保護 AuC の吸収バンドは 355 nm であると推測した。励起波長 355 nm で発光スペクトルを測定したところ、最大発光スペクトルの極大波長は約 450 nm であり、Dickson らが提唱しているモデルによると、本研究で見出された金クラスターは、8-9 個の金原子から構成されていることが示された。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

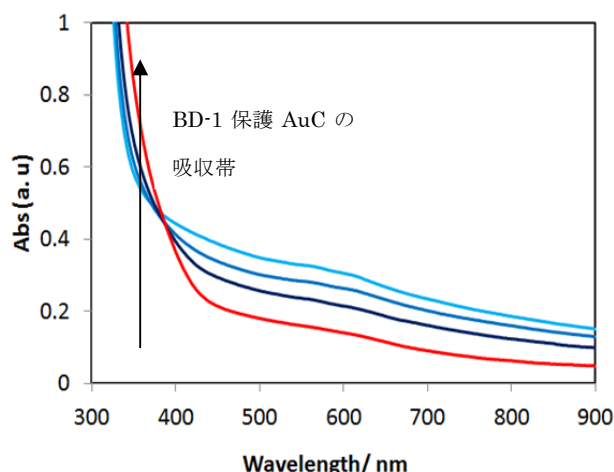


Fig. 1 BD-1 保護 AuC の吸収スペクトル

作用の存在を示唆している。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も示唆された。

BD-2 保護 AuC の生成 遮光した THF 溶液中で BD-2 保護 AuC の発光スペクトルを図 2 に示した。BD-2 溶液に塩化金酸溶液を添加した直後から消光が観測されているが、これは塩化金酸添加による重原子効果の影響が大きいと考えられる。さらに、2 週間後の発光スペクトルの強度が反応開始直後の発光強度と比較したところ、蛍光強度が減少していることから金クラスターの生成による BF-2 蛍光の消光が起こっていることが示唆される。反応開始直後と反応開始から 2 週間後の発光スペクトルを規格化したスペクトルとそれらの差スペクトルを求めたところ、得られた差スペクトルから BD-1 保護 AuC の発光波長と同じ 360 nm 付近に発光を示唆する結果が得られた。

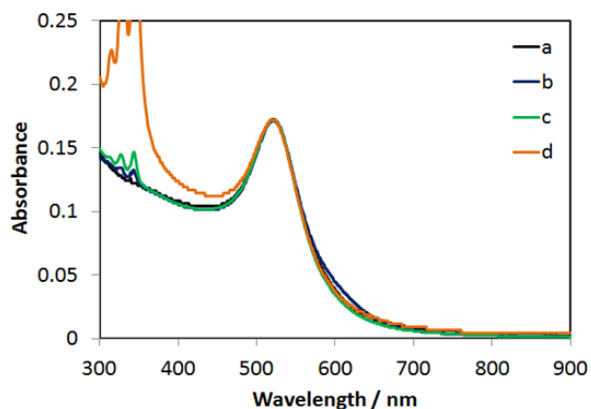


Fig. 2 BD-2 保護金ナノ粒子の吸収スペクトル

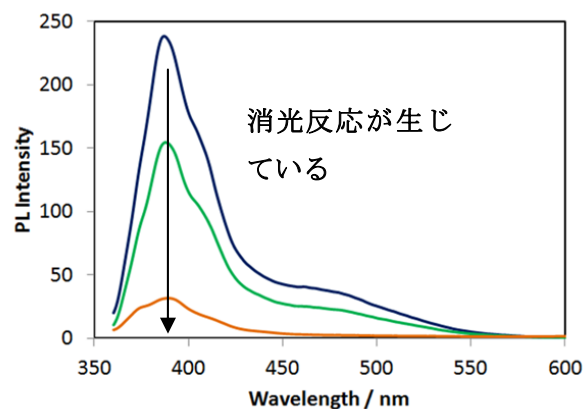


Fig. 3 BD-2 保護金クラスターの蛍光消光