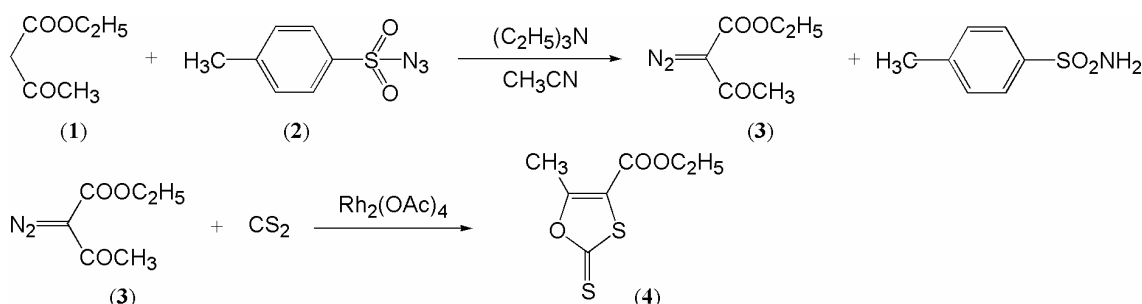


2P036 チオカルボニル分子を用いた金ナノ粒子の創製

(愛知教育大¹・分子研²) 日野和之¹, 中野博文¹, 西 信之²

【序】Brustらの先駆的な研究以来、金 - チオールナノ粒子の構造と性質については、様々なアプローチによってその詳細が明らかにされてきた。しかしながら、粒子サイズの制御については、金イオンとチオール分子の仕込みの物質比を変えて、還元時の統計的な反応確率を変えるとといった、消極的な制御しか行われて来なかった。そこで我々は、保護剤として用いる有機硫黄化合物自身に反応性をもたせ、金ナノ粒子の積極的なサイズ制御を行うことを考えた。本研究では、1,3-オキサチオール-2-チオン誘導体（チオカルボニル分子）の2量化反応に注目した。この分子は、ジスルフィド中間体を経て反応するため、このとき金ナノ粒子を形成すると考えられる。置換基を変えて、2量化反応の反応性を制御することにより、ナノ粒子の成長速度すなわち粒子サイズを制御することが可能になると思われる。

【実験】(1)チオカルボニル分子の合成：アセト酢酸エチル(1)とトシルアジド(2)を攪拌し、ジアゾアセト酢酸エチル(3)を合成した。次に、酢酸ロジウム(II)の存在下で二硫化炭素と還流し、5-メチル-2-チオキソ-1,3-オキサチオール-4-カルボキシラート(4)を得た。



(2) 金ナノ粒子の合成：塩化金酸 (HAuCl_4) 水溶液相の上に、チオカルボニル(4)のトルエン溶液相をのせた2相系を用意した。テトラオクチルアンモニウムブロマイド (TOABr) を入れ、塩化金酸イオンをトルエン相に移動させた。テトラヒドロホウ酸ナトリウム (NaBH_4) を加えて還元し、金ナノ粒子を生成させた。金 - チオカルボニル(4)ナノ粒子を未反応物質や金 - TOABrナノ粒子と分けるために遠心分離を行った。(3) 金ナノ粒子の分析：透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、エネルギー分散X線分光法、電子エネルギー損失分光法、質量分析法、赤外吸収分光法、紫外可視 (UV-VIS) 吸収分光法、蛍光分光法などを用いて、金ナノ粒子の幾何・電子構造を調べた。

【結果と考察】 HAuCl_4 とチオカルボニル(4)を物質比で、1:1、1:10、1:100の割合で混合して生成した金ナノ粒子のUV-VIS吸収スペクトルを図 1a - 1c に示す。図 1a、1bでは520nm近傍にプラズモン吸収バンドが観測されているのに対して、図 1cではほとんど観測されていない。また、金イオンに対するチオカルボニル分子の相対量の増加とともに紫

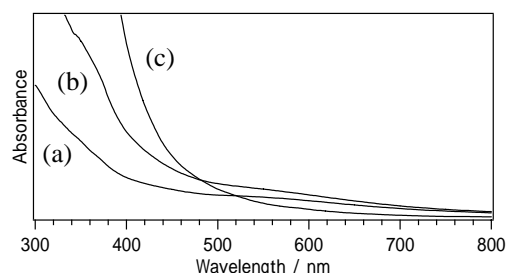


図 1. 金ナノ粒子の UV-VIS 吸収スペクトル (a) $[\text{AuCl}_4^-]:[\text{チオカルボニル}]=1:1$, (b) 1:10, (c) 1:100

外領域の吸収バンドが可視領域にシフトしていることが分かる。チオカルボニル分子は 360nm 以下にしか吸収を示さず、このバンドは金属コアのバンド間遷移や配位子から金属コアへの電荷移動吸収によるものと考えられる。図 2a、2b に 1:10 サンプルと 1:100 サンプルの TEM 像を示す。1:10 サンプルの粒子径は 3~4nm であるのに対して、1:100 サンプルのそれは 1nm 以下 (サブナノメートル) のスケールである。この結果は、プラズモン吸収バンドの観測結果に対応している。図 2a に比較して図 2b のコントラストが良くないのは、遠心分離過程が完全ではなく、有機分子がバックグラウンドに存在するため、粒子が TEM グリッドに均一に分散しないからである。

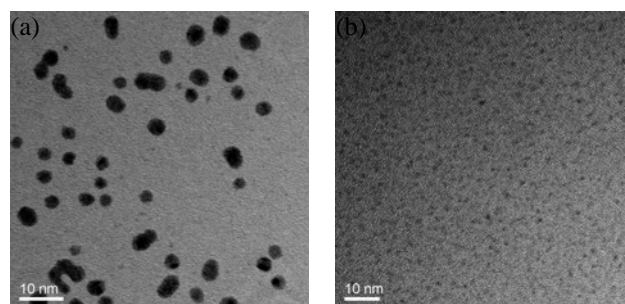


図 2. 金ナノ粒子の TEM 像
(a) $[\text{AuCl}_4^-]:[\text{チオカルボニル}]=1:10$, (b) $1:100$

サブナノメートルスケールの粒子が生成する理由を考えるために、1,3-オキサチオール-2-チオン(5)の 2 量化反応機構を議論する (図 3)。チオカルボニルイリド(8)は 1,5-環化反応によって 1,3-オキサチオール-2-チオン

(5)と平衡状態にあり、1,3-環化反応によって(9)と平衡状態にある。

また、(9)は C-S 結合が外れた両性イオン(10)と平衡状態にある。両性イオン(10)の二量化によって

テトラチアン(12)の硫黄が一つ外れて 1,2,4-トリチオラン(6)が生成する。

(9)または(11)の硫黄が一つ外れてチオケテン(13)となり、チオケテン(13)の二量化によって 1,3-ジチエタン(7)が生成する。

チオケテン(13)は両性イオン(10)と反応し、1,2,4-トリチオラン(6)が生成する。

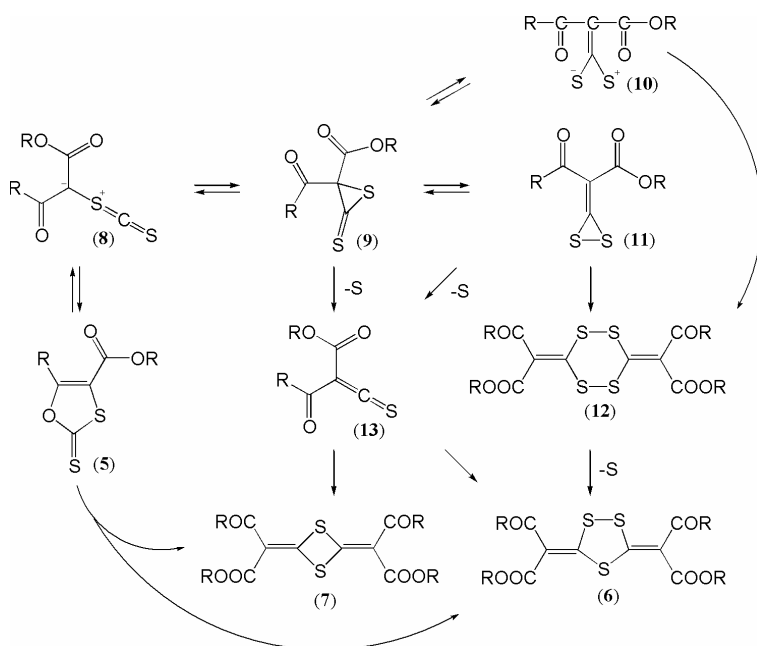


図 3. 1,3-オキサチオール-2-チオン(5)の 2 量化反応機構

以上のように、1,3-オキサチオール-2-チオン(5)はジスルフィド中間体を経て二量化することから、粒子表面でジスルフィド中間体との結合過程が触媒的に促進され、速やかに表面が保護されるためにサブナノメートルスケールで粒子成長が中断すると考えられる。今後の展開として、1,3-オキサチオール-2-チオン(5)の置換基の電子求引 / 供与性や嵩高さを変化させ、2 量化反応の反応性を制御することにより、ナノ粒子の成長速度すなわち粒子サイズを制御することを計画している。

【謝辞】 金ナノ粒子の合成・分析機器を使用させていただきました分子科学研究所佃グループに感謝いたします。本研究は文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの一環として行われました。