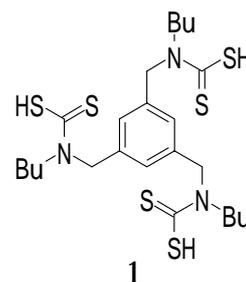


アミノスルフィドを用いた金ナノ粒子の選択的調製

茨大理 石田 光男、泉岡 明

<緒言>金属ナノ粒子はバルクの金属に比べ、単位体積あたりの表面積が著しく大きく触媒としての期待が持たれている。また、表面に有機分子を吸着させる事で水溶液や有機溶媒にも分散させることができるなど、様々な分野での応用が期待されている。

しかし、一般的な調製法ではある特定の分布で金属ナノ粒子が得られ、特定サイズならでは物性の評価や構造体形成を目指す研究の足枷となっている。そのため、特定の原子数からなる金属ナノ粒子を選択的に合成、もしくは分離する方法を確立する必要がある。最近我々は、ジチオカルバメート部位を3つ持った配位子1を用いて金ナノ粒子を調製すると、 Au_{13} が選択的に調製できる事を報告した¹⁾。今回、サイズ選択的に金ナノ粒子を調製できる物理吸着型の配位子の設計。合成を行い、それらが吸着した金ナノ粒子の粒径分布の検討を行った。



<分子設計>金ナノ粒子は図1に示すように面心立方最密充填様式で切頭四角錐の形状を取り、原子数が13,38,79,140など一定の魔法数からなっている事が知られている。金ナノ粒子の生成過程は金イオンの還元による核の生成と核の生長を経て種々の原子数のナノ粒子が生成すると考えられる。そこで、サイズ選択的に金ナノ粒子を合成するために、我々は生長している金ナノ粒子の(111)面を単分子で覆う事により更なる生長を阻害し、配位子に応じたサイズ of 金ナノ粒子が選択的に調製することが出来るのではないかと期待し、スルフィド部を3箇所有するアミノスルフィド分子2を設計した。分子2のPM3計算を行ったところ、最安定配座は図3のようになり、3つの硫黄原子が同時に金ナノ粒子表面に吸着した場合、中心の窒素原子は吸着できない事が考えられる。また、分子内S...S間距離は6.4 nmであり、図2に示したように金ナノ粒子の(111)面8つに配位子2がそれぞれ1分子吸着すると考えれば Au_{140} が選択的に得られると期待される。

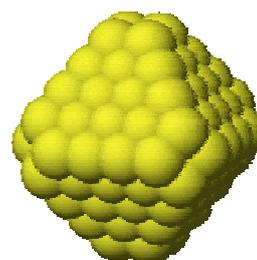
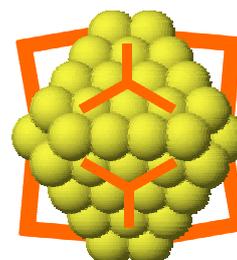
図1 Au_{140} の模式図

図2 配位予想図

<実験>配位子となる分子2はScheme1に示す経路で合成した。トリエタノールアミンを塩化チオニルで塩素化し、ドデカンチオールと反応させ、再結晶により目的物2を得た。配位子2が吸着した金ナノ粒子は分子2とテトラ n-オ

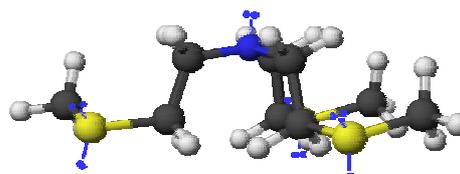
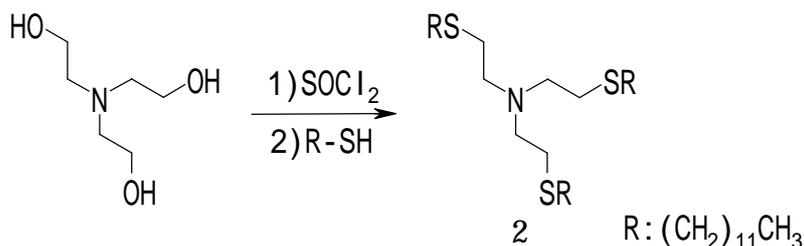


図3 アミノスルフィドの安定配座

クチルアンモニウムブロミドのトルエン溶液に塩化金酸水溶液を加え、水素化ホウ素ナトリウム水溶液で還元することにより得た。



Scheme 1

<結果及び考察>配位子 2 を用いて調製した金ナノ粒子の粒径を調べるため、X 線小角散乱を測定した。球体近似で解析したところ、最大分布径 1.63 nm ($\sigma = 0.13$ nm) で金ナノ粒子が分布していることがわかった(図 4)。この結果をバルクの金属の密度から金原子 1 個あたりの体積を求め、考えられる魔法数とそれらが作る球の直径をプロットしたもの(図 5)と照らし合わせると Au₇₉、Au₁₁₆、Au₁₄₀、Au₂₀₁ などが存在している可能性が考えられる。また、最も多く分布しているものは分子軌道計算により期待された Au₁₄₀ である事がわかる。

また、得られた金ナノ粒子は、トルエン中では数週間サイズ分布がほとんど変化せず安定に存在した。一方、クロロホルム中では数日で粒径が約 8nm まで生長し、あまり安定に存在しないことがわかった。しかしながらこの不安定性はクロロホルム中で各種配位子への交換反応が容易に行える可能性を示唆している。配位子交換反応については現在検討中である。

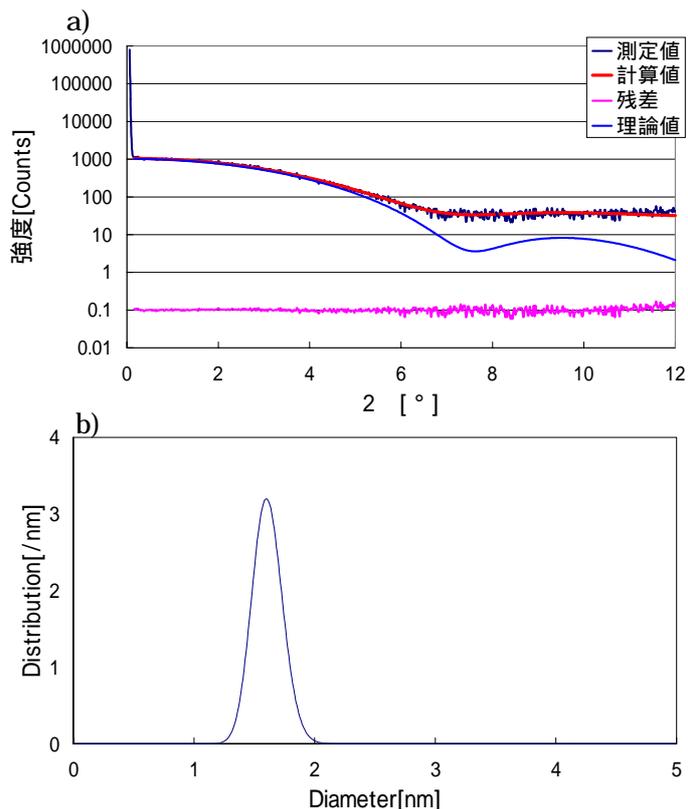


図 4 アミノスルフィド吸着金ナノ粒子の X 線小角散乱
a)測定データ
b)粒径分布

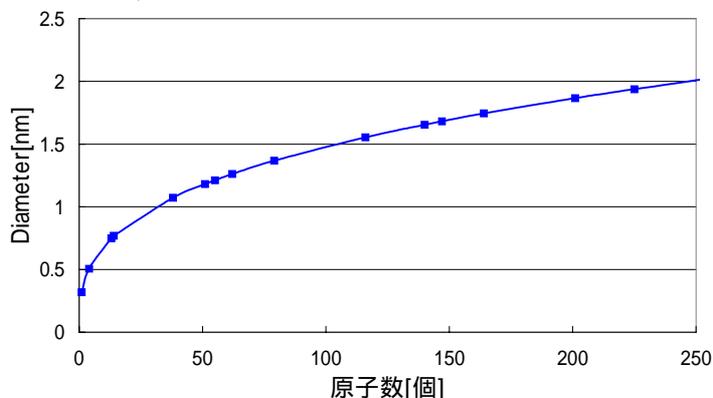


図 5 金原子数とナノ粒子の粒径