

1P037

## チオール化したシアノビフェニル系液晶分子を用いた金ナノ粒子の創製

(愛知教育大<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>) 日野和之<sup>1</sup>, 徳斉尚<sup>1</sup>, 平野貴広<sup>1</sup>, 中野博文<sup>1</sup>, 西信之<sup>2</sup>

【序】金属ナノ粒子の光学現象を外部電場によって制御することは、他の外部刺激（磁場・温度）による制御に比べて、迅速性、簡便性の観点から最も現実的であり、ナノサイエンス、ナノテクノロジーの両面からその実現が強く望まれている。これまでに、光学特性（波長・強度）の制御は、主に粒子サイズのコントロールによって行われてきた。しかし、この方法では、特定のサイズの方法は一つの光学特性しか現さず、連続的な制御が困難であった。この欠点を克服するために、外部電場によって連続的に分子配向を制御できる「液晶分子」と「金属ナノ粒子」を組み合わせることを考えた。液晶分子のもつアルキル基の末端をチオール化して金属ナノ粒子を創製すれば、光学現象が外部電場に強く依存し、その制御に向けての指針を得られると考えられる。本研究では、シアノビフェニル系液晶分子の中からシアノオクチルオキシビフェニル（8OBPCN）を選び、そのチオール置換体であるシアノメルカプトオクチルオキシビフェニル（HS8OBPCN）を対象とした。今回の実験では、金属ナノ粒子が安定に存在する可能性を検討し、その創製を試みることを目的とする。

【実験】(1) HS8OBPCNの有機合成：オクタジオールをハロゲン化し、シアノビフェニルオール（HOBPCN）とカップルさせ、アルキル末端をチオアセチル化し、最後に加水分解してチオール化した。(2) 金ナノ粒子の合成は3つの方法で行った。(a) ヒドリド還元法：塩化金酸の水溶液相の上に、シアノビフェニル系分子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、テトラヒドロホウ酸ナトリウム（NaBH<sub>4</sub>）を加えた。(b) アルコール還元法：塩化金酸のエタノール溶液に、シアノビフェニル系分子を加え、加熱還流した。(c) 光還元法：塩化金酸のエタノール溶液に、シアノビフェニル系分子を加え、高圧水銀灯の光を照射した。

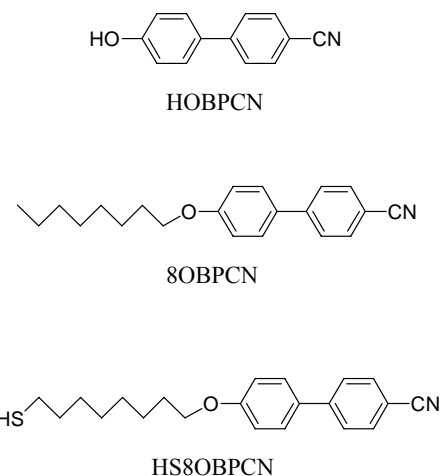


図1. シアノビフェニル系分子の構造

【結果と考察】図2に、ヒドリド還元法により合成した金-8OBPCN ナノ粒子のUV-VIS吸収スペクトルを示す。8OBPCNは340 nmよりも長波長領域に吸収を示さない（図2a）。図2bの520 nm近傍に金ナノ粒子の表面プラズモン吸収が見られることから、TOABrのみの場合にも金ナノ粒子（~2 nm）を生成することが分かる。HAuCl<sub>4</sub>に対する8OBPCNの濃度が増加すると、吸収強度は増加したが、吸収波長は変わらなかった（図2c-2e）。金-アルキルチオールナノ粒子の場合と異なり、濃度比を変えてもナノ粒子のサイズを制御できないことが分かる。これは、金ナノ粒子に対する8OBPCNの親和性がアルキルチオールよりも低く、ナノ粒子のサイズは主として先駆体の金-TOABrナノ粒子によって決まり、生成量が8OBPCNの濃度が高

くなるにつれて増加するためと考えられる。

金-アルキルチオールナノ粒子の分離と同様にして、金-8OBPCN ナノ粒子を金-TOABr ナノ粒子から分けるために遠心分離を試みたが失敗した。おそらく、親和性に基づく溶解度の差が小さいことが原因である。以上より、金ナノ粒子との親和性が、TOABr  $\leq$  8OBPCN  $\ll$  アルキルチオールの順に大きくなると考えられる。

次に、8OBPCNのもつアルキル基がナノ粒子の形成にどのような影響を与えるかについて調べるために、8OBPCNの代わりにHOBPCNを用いてナノ粒子の合成を試みた。吸収スペクトルを図3に示す。プラズモン吸収はほとんど観測されず、HOBPCN単体に比べて長波長側にシフトした吸収ピーク (~360 nm) が観測された (図3a)。HAuCl<sub>4</sub>とTOABrを添

加しない場合の吸収スペクトルは、HOBPCNと変わらなかった (図3b)。還元反応の反応性を上げるために、メタノール/水1相系でHOBPCNをNaBH<sub>4</sub>と反応させたところ、360 nmに吸収ピークを示した (図3c)。これは、図3aで観測された吸収ピークに一致している。よって、トルエン相にHOBPCNが単独で存在する場合には、NaBH<sub>4</sub>によって還元されないが、TOABrを用いて金イオンを共存させた場合に、-CN基が-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>基に還元されることが分かる。これは、ナノ粒子生成時に表面に吸着したヒドライドによって還元反応が誘起されるためと考えられる。

8OBPCNはナノ粒子を形成し、HOBPCNは自身が還元される。2つの場合の比較から、アルキル基同士の疎水性相互作用が金ナノ粒子の安定化に重要な役割を果たしていると考えられる。以上の実験から、シアノビフェニル系分子を用いた金ナノ粒子の生成および分離の条件として、1) -CN基だけでなく-SH基を有すること、2) オクチル鎖のように長いアルキル鎖をもつことが示された。HS8OBPCNは以上の条件を満たす。

HS8OBPCNを用いて金ナノ粒子の創製を試みた。ヒドリド還元法およびアルコール還元法では、塩化金酸イオンがバルク固体へ凝集した。一方、光還元法では溶液が黒紫色に変化した後、凝集することのない安定なナノ粒子を生成した。遠心沈殿により粒子を集め、トルエンに溶解した。HS8OBPCNは340 nmよりも長波長領域に吸収を与えない。一方、今回得られた金ナノ粒子は530 nm近傍に強い表面プラズモン吸収を示す。したがって、粒子サイズが数ナノメートルスケールであると考えられる。今回の実験から、HS8OBPCNを保護分子として安定な金ナノ粒子が生成することが分かった。今後の研究展開として、1) 濃度や温度の条件を検討し、粒子サイズをサブナノからナノメートルスケールまで作り分け、2) 得られたナノ粒子を液晶に溶解し、非線形光学現象や発光現象などの光学特性の外部電場効果を明らかにするという手順を考えている。

【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。

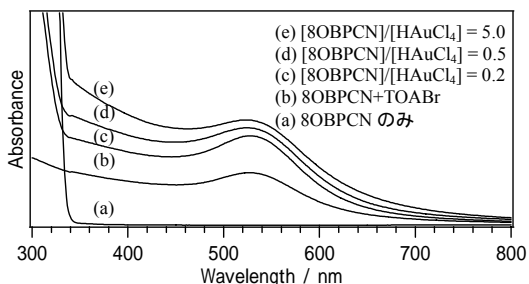


図2. 金-8OBPCN ナノ粒子の UV-VIS 吸収スペクトル

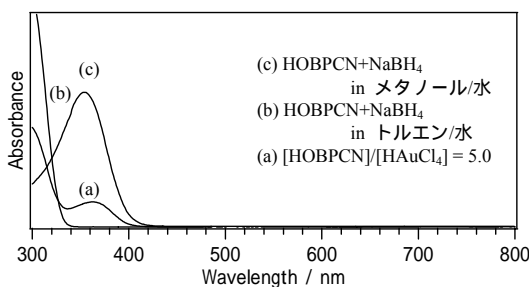


図3. HOBPCN系の UV-VIS 吸収スペクトル