

単分散球状マグネタイトナノ粒子の表面デンドロン修飾

(東北大多元研) ○日野出充樹・蟹江澄志・松原正樹・西田 怜・
中谷昌史・村松淳司

【緒言】磁性ナノ粒子からなる組織構造の形成は、粒子由来の特性発現のみならず、その組織構造に由来した特性の発現が期待できることから、高密度磁気記録材料や新規スピントロニクス材料としての応用が期待されている。当研究室では、表面にカルボキシル基を有する Au ナノ粒子に、**Fig. 1** に示す末端にアミノ基を有する有機デンドロン分子を精密に表面修飾することにより、ナノ粒子が自己組織的に三次元構造を形成することを示してきた¹⁾。そこで本研究では、磁性ナノ粒子からなる自己組織構造の形成・動的制御を目的とし、単分散球状 Fe_3O_4 ナノ粒子表面へ、自己組織性を有する有機デンドロン分子を精密に修飾する手法の開発を行った。

【実験】単分散球状 Fe_3O_4 ナノ粒子表面のデンドロン修飾は以下の手順で行った。まず錯体熱分解法により単分散球状 Fe_3O_4 ナノ粒子を合成し、ついで、テトラエトキシシランを用いた表面シリカコートにより $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子 (**Fig. 2 (a)**) を合成した。得られた $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子は粒径 33.8 nm (コア粒径 8.2 nm, シリカ層厚 12.8 nm) であった。続いて、別途調製したカルボキシル基を有するシランカップリング剤を用いて $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子表面にカルボキシル基を導入した。この際、カルボキシル基はあらかじめ $t\text{-BuMe}_2\text{Si}$ 基で保護し、シランカップリング反応後に脱保護処理を施した。また、カルボキシル基の $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子表面への導入量は、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OEt})_3$ を共存させることで段階的に制御した。表面カルボキシル基修飾 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子への有機デンドロン修飾は、アミド化により行った。得られたデンドロン修飾 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子の TEM 像を **Fig. 2 (b)** に示す。**Fig. 2 (a)** に比べ、粒子表面に有機層の存在が確認された。現在、組織構造について解析中である。

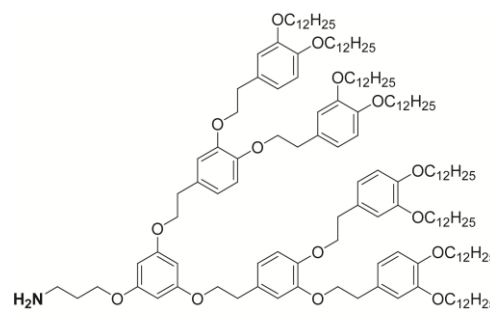


Fig. 1 A organic dendron used in this study.

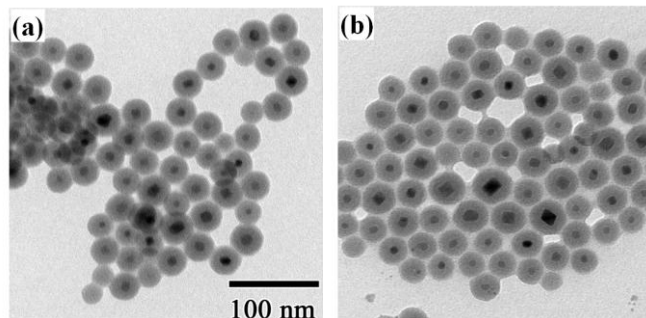


Fig. 2 TEM images of (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NPs; (b) Dendron-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NPs.

1) K. Kanie, M. Matsubara, X. Zeng, F. Liu, G. Ungar, H. Nakamura, A. Muramatsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 808 (2012).

Surface Modification of Monodispersed Magnetite Nano-Sphere by Dendron Molecules

M. HINODE, K. KANIE, M. MATSUBARA, R. NISHIDA, M. NAKAYA, A. MURAMATSU (IMRAM, Tohoku Univ., kanie@tagen.tohoku.ac.jp)

Formation of magnetic nanoparticle-based hieratical structures has attracted a great deal of attention as high-density recording media and new spintronics materials. Recently, we have developed the organic-inorganic hybrid dendrimer with a gold nanoparticle as an internal core, which indicates thermotropic cubic liquid-crystalline phase through self-organization ability of organic dendron moieties. Thus, we focused our attention on the introduction of the similar ability into $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles. Carboxyl modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles were synthesized by silane coupling reaction using a silane coupling agent with a ω -carboxyl group. Dendron modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles were carried out by the amidation reaction between the carboxyl-groups of the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles and amino-groups of the organic dendrons. Self-organization behavior of the resulting hybrid nanoparticles will be also discussed.