

# pH に応答する新規両親媒性物質による 金ナノ粒子の可逆的な回収と再分散

(中央大理工<sup>1</sup>・東理大工<sup>2</sup>) ○伊村くらら<sup>1</sup>・伊村芳郎<sup>2</sup>・  
河合武司<sup>2</sup>・新藤斎<sup>1</sup>

【緒言】金ナノ結晶は、触媒化学や生化学などの幅広い分野での応用が期待される有用な材料である。本研究では、金ナノ粒子の可逆的な回収と再分散を目的として、pH に応答するカルボキシル基とアミノ基を有する新規両親媒性化合物 C16CA(Fig. 1)を合成し、金ナノ粒子の保護剤に用いた。溶液の pH を変化することでナノ粒子は C16CA の超分子体 に吸着し相分離することを見出した。さらに、ナノ粒子を凝集することなく再び分散することにも成功した。

【実験】クエン酸還元法で得た金ナノ粒子（直径 15 nm）の水分散液に、C16CA 水溶液を加えて[C16CA]/[Au] = 2 - 100（物質質量比）とした。pH 調整には、0.1 N 塩酸および水酸化ナトリウム水溶液を用い、粒子の分散状態は TEM および UV-vis スペクトルにより確認した。C16CA の形成する超分子構造の解析には、FT-IR および XRD を用いた。

【結果および考察】合成して得た C16CA は、pH 6 以上では高い水溶性を持つが、pH 2 - 6 では水中で超分子体を形成し析出した。XRD 測定および FT-IR スペクトルから、pH 6 では C16CA のアミンがプロトン化することで COO<sup>-</sup> - NH<sup>+</sup> のイオンコンプレックスが生じ、ラメラ構造を形成したことが明らかとなった。C16CA 水溶液と金ナノ粒子分散液を混合して得た C16CA 保護金ナノ粒子分散液 (Au-C16CA) は、塩基性条件では 522 nm の局在表面プラズモン吸収を示し、TEM 観察からも直径 15 nm の金ナノ粒子がよく分散していることが示された(Fig. 2)。次に、塩酸を加えて水溶液の pH を低下していくと、pH6 以下で C16CA のラメラ超分子体が析出し、金ナノ粒子はラメラの析出と同時に超分子へ吸着した。水溶液から相分離した赤紫色のラメラ析出体は、ろ過により水溶液から完全に取り除かれ、残った水相には表面プラズモン由来の吸収は見られなかった(Fig. 2)。すなわち、金ナノ粒子がほぼ全て超分子体へ取り込まれ分離されたことを示している。さらに、水酸化ナトリウム水溶液を、この析出体へ加えると、超分子が直ちに溶解し金ナノ粒子も再分散した。分離-再分散を経由した粒子の形態変化について、保護剤として加える C16CA の量論比から検討を行った。[C16CA]/[Au] < 20 では、再分散溶液の UV-vis スペクトルには 523 nm のピークに加えて 600 nm 付近にショルダーが現れ、ナノ粒子の凝集を示していた。一方で、[C16CA]/[Au] = 100 では 523 nm の波長の吸収のみが現れ、クエン酸還元で調製したものから変化していないことがわかった(Fig. 2)。TEM 観察からも、回収前と再分散後の金ナノ粒子の粒径および形態に変化は見られなかった。つまり、保護剤として十分量の C16CA を加えることで、金ナノ粒子の液相からの分離と再分散を達成することができた。pH 変化のみによるナノ粒子の回収方法は、汎用性が高く非常に有意義なものと考えられる。

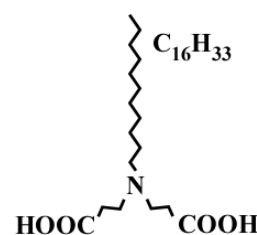


Fig. 1 Molecular structure of C16CA.

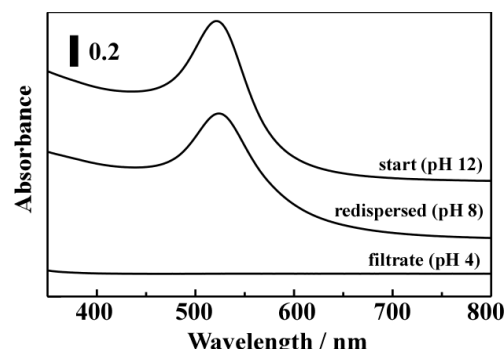


Fig. 2 UV-vis spectra of Au-C16CA. [C16CA]/[Au] = 100.

pH-responsive removal and redispersing of Au nanoparticles using amphiphilic calboxylate

C. IMURA, Y. IMURA, T. KAWAI, H. SHINDO (Chuo Univ., Tokyo Univ. Sci., cimura@kc.chuo-u.ac.jp)

We synthesized a novel amphiphilic compound (C16CA) bearing carboxyl groups and amino group. Supramolecular structure of C16CA transformed from micelle to lamellar aggregate by pH change. C16CA also acted as capping agent of Au nanoparticle (NPs). C16CA capped Au NPs could be precipitated with lamellar aggregates at medium pH region of pH 3-6. Finally, we could remove the Au NPs from the solvent by filtration. Adding the NaOH aqueous solution to the C16CA-Au aggregates, C16CA aggregates dissolved and Au NPs redispersed. It was confirmed that the structure of Au NPs rarely changed via precipitation - redispersion by TEM observation and UV-vis spectra.