

Catechol 誘導体薄膜を用いた銀ナノ粒子形成に基づくヤヌス光沢膜

Janus glossy film based on Ag nanoparticle formation using catechol derivative

^{○1} 山形大院理工, ² 大阪有機化学工業, ³ 千葉大院工, ⁴ 立教大理, ⁵ 山形大理

[○] 大毛瑞貴¹, 赤石良一², 橘京香³, 桑折道済³, 永野修作⁴, 松井淳⁵

E-mail: s213235m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】一般的に、着色された透明な材料は、表裏が同色に観察される。一方、金属ナノ粒子は特定の波長で強い散乱を示すため、バルクと異なった散乱色が観察される。そこで、異種金属ナノ粒子のプラズモン共鳴を利用することで、膜の表裏で異なる散乱色を呈したヤヌス状材料の創製が見出されている^[1]。本研究では、多機能性分子である Catechol 誘導体の合成および薄膜化を行い、Catechol が持つ還元特性を利用し簡便にヤヌス状色材が形成された結果を発表する。

【実験】pDOPAm-CTA は開始剤として 2,2'-azobis(isobutyronitrile)、連鎖移動剤として 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate (CTA) を用いた可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合によって合成した (Fig.1)。続いて、スピコート法を用いて pDOPAm-CTA 薄膜を作製し、真空アニールにより残存溶媒を除去した。この薄膜を 200 mM 硝酸銀水溶液中に浸漬させ、密閉容器内で加熱した。作製した薄膜の構造を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。

【結果と考察】¹H-NMR により pDOPAm-CTA ($n=55$ および 74) の合成を確認した。また、UV-Vis 測定により catechol の二分子架橋に由来する $\lambda=340$ nm の吸収および quinone に由来する $\lambda=395$ nm 吸収が見られなかったことから、Catechol 部位が酸化されていないことが明らかとなった。続いて、スピコート法により

pDOPAm-CTA 薄膜をガラス基板上に成膜し、AgNO₃ aq に浸漬し加熱を行ったところ、空気界面 (Fig. 2a) では金状の、基材接着界面 (Fig. 2b) では銀状の光沢を示した。実際にそれぞれの膜界面における反射率測定を行ったところ、金箔および銀プレートに類似した形状を示した。また、AFM 観察により AgNO₃ aq 中で加熱した薄膜の表面には粒径 ~ 70 nm 程度の銀ナノ粒子が形成されていることが明らかとなった (Fig. 3)。従って、pDOPAm-CTA 膜の可視光吸収と銀ナノ粒子のプラズモン共鳴の相乗効果により、ヤヌス状に呈色したと考えられる。現在、詳細なメカニズムを検討している。

【参考文献】[1] T. Tatsuma et al., *ACS Photonics*, **2016**, 3, 1782–1786.

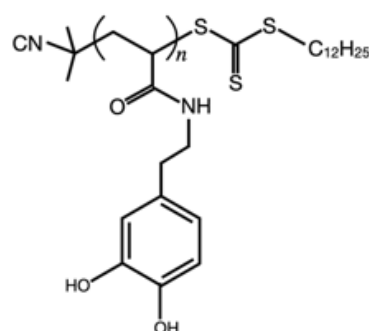


Fig. 1 Chemical structure of pDOPAm-CTA

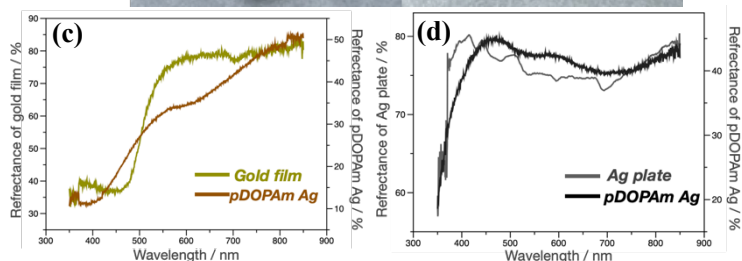
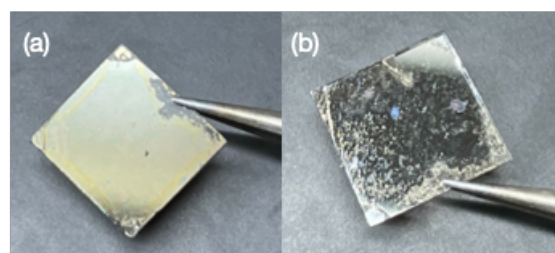


Fig. 2 Photograph and reflectance spectrum of pDOPAm-CTA ($n=55$) thin films. Photograph of (a) air interface (like gold) and (b) substrate interface (like silver) after thermal annealing in AgNO₃ aq. Reflectance spectrum of (c) Gold film and air interface of pDOPAm-CTA film and (d) Ag plate and substrate interface of pDOPAm-CTA film.

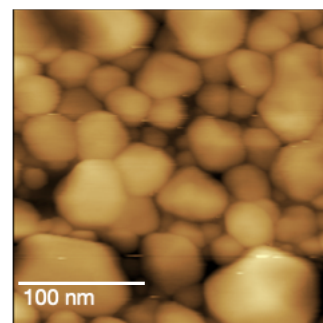


Fig. 3 AFM image of pDOPAm-CTA ($n=74$) thin film. Immersed in AgNO₃ aq (200 mM) for 24 h.