

平成21年 5月19日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550123

研究課題名（和文） 温度応答性高分子ミセルまたは星型ポリマーによる金ナノ
微粒子触媒の創製および再利用研究課題名（英文） Preparation and Reuse of Gold Nanocluster Catalysts with
Thermosensitive Polymer Micelles or Star-Shaped Polymers

研究代表者

金岡 鍾局 (KANAOKA SHOKYOKU)

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10275167

研究成果の概要：

添加塩基存在下でのリビングカチオン重合により合成した構造の明確な温度応答性ブロックコポリマーまたは星型ポリマーの水溶液中で、金イオンを還元することにより、数 nm 程度でサイズの揃った安定な金ナノ微粒子を得ることに成功した。生成した金ナノ微粒子は、有機反応の触媒として有効であり、また温度応答性を利用することで触媒の再利用が可能となった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計			

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料合成

1. 研究開始当初の背景

金ナノ微粒子は、表面プラズモンに起因する光学吸収を持ち、かつ、そのサイズにより溶液の色が変化することから染色材料、光学材料に応用されている。また、このような特性を利用して、バイオセンサーへの応用などの研究が展開されている。一方、ナノ微粒子はバルクの金と異なる性質を示すことが知られている。例えば、ナノ微粒子にすることで有機反応の触媒として作用する。金ナノ微粒子は低毒性であり、触媒への利用は望まれているが、コスト面から考えると、実用的には触媒の回収・再利用が必須となる。

一般に、微粒子を保護・分散安定化させるために、チオール基またはアミノ基を有する低分子化合物、ポリマーが用いられる。しかし、触媒に用いるには保護ポリマーと微粒子の相互作用が比較的弱いものが適していると考えられる。そこで申請者は、弱く相互作用する刺激応答性ポリマーを含むポリマー水溶液中で金ナノ微粒子を生成し、その保護ポリマーの刺激応答性を利用して触媒回収・再利用することを着想するに至った。再利用可能な金ナノ微粒子触媒を創製するには以下の3点、(1) 微粒子のサイズ制御、(2) 刺激応答性の保護ポリマー、(3) 高い分散安定性が要求される。

一方、我々の研究室では、リビングカチオン重合により温度、光、pH など、種々の刺激に高感度に応答するビニルエーテルポリマーを合成してきた。この中で、側鎖オキシエチレンを有するポリマーは水溶性で、温度に応答して LCST 型相分離挙動を示す。このポリマーを含む両親媒性ジブロックコポリマーは、均一なサイズの球状ミセルを形成する [Macromolecules, 37, 336 (2004)]。また、特定の金属イオンと比較的強く相互作用することが報告されている。さらに、リビングポリマーと二官能性ビニル化合物を反応させる方法で、非常に分子量分布の狭い星型ポリマーを定量的に合成する方法を確立し [J. Am. Chem. Soc., 128, 7497 (2006)]、種々の温度応答性星型ポリマーの選択的な合成が可能となった。

2. 研究の目的

このような高分子ミセルや星型ポリマー（一分子ミセル構造）を用いると、数 nm から数十 nm の範囲にわたる均一サイズの反応場が得られる。これら構造の明確な温度応答性ポリマーを用いると、前段落に挙げた3点が達成され、分散安定性が高く、かつ粒子径の揃った金ナノ微粒子触媒の創製、再利用の実現が期待される。そこで、構造の明確な温度応答性ポリマーを用いて、分散安定性が高く、かつ粒子径の揃った再利用可能な金ナノ微粒子触媒を創製することを本研究の目的とした。

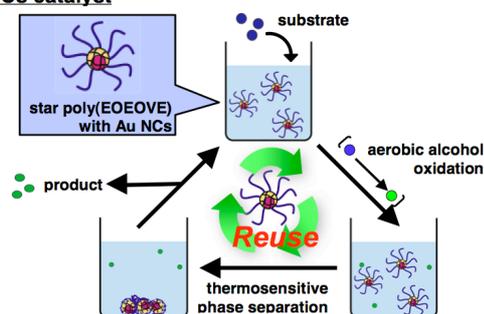
本課題研究開始時点で、ビニルエーテルのブロックコポリマー、星型ポリマー水溶液中で、塩化金酸を水素化ホウ素ナトリウムにより還元すると、条件により 10nm 以下程度の金ナノ微粒子が生成することが予備検討でわかっていた。そこで本研究は、2年間で以下のことを明らかにすることを目的とした。

均一サイズ金ナノ微粒子の創製 添加塩基存在下でのリビングカチオン重合により種々の温度応答性ブロックまたは星型ポリマーを合成し、生成ポリマー水溶液中で金ナノ微粒子の創製を検討する。用いるポリマーの一次構造と生成金ナノ微粒子のサイズおよびサイズ分布との関係を明らかにし、触媒活性の大きな数 nm 以下の金ナノ微粒子生成に最適なポリマー構造を明らかにする。具体的には、オキシエチレン側鎖の構造（応答温度が異なる）、疎水性セグメントの構造、シーケンス（ブロック、ランダム、星型に関しては2種類の枝をもつものなど）、組成を変化させて微粒子合成を検討し、最適構造の設計を目指す。

金ナノ微粒子の触媒作用および再利用 温度応答性を利用した金ナノ微粒子触媒の回収・再利用の概念を、星型ポリマーを例

にとり、下図に模式的に示す。例えば、水溶液中での酸化反応に用いたのち、温度を上昇させると保護ポリマーの相分離により触媒のみが沈殿し、ろ別・回収できると考えられる。この回収操作の段階で、微粒子が凝集して大きな粒子を形成しないこと、回収した微粒子触媒が再び分散（水中に溶解）することを可能にする保護ポリマーの構造を明らかにし、上記の金ナノ微粒子を生成させる際の最適構造と併せて、総合的な最適構造の設計を目指す。球状ミセル、星型ポリマー分子の内側に金ナノ微粒子が存在すれば、分散安定性が向上すると考えられる。そこで、金ナノ微粒子がポリマー中で存在する箇所についても明らかにする。

Au NCs catalyst



3. 研究の方法

本研究は、リビングカチオン重合により合成した種々のブロック、星型ポリマーを用いて、サイズの揃った金ナノ微粒子を合成し、触媒活性の検討、温度応答性を利用した再利用の実現を目的とし、下記の研究を行う。

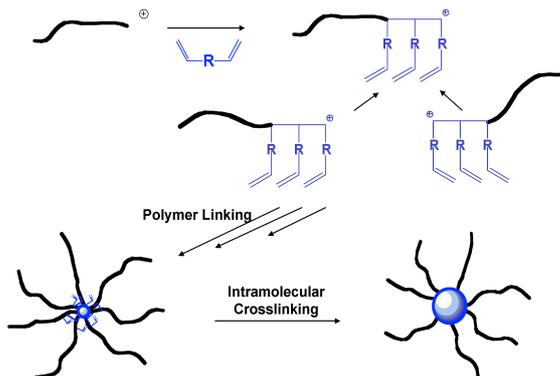
2007年度均一サイズ金ナノ微粒子の創製

種々の温度応答性ポリマーの精密合成

まず、エステルや環状エーテルなどの添加塩基存在下、ハロゲン化金属 (EtAlCl₂, SnCl₄ など) とビニルエーテルの塩化水素付加体 (カチオン源) を組み合わせた開始剤系により、右に模式的に示した種々の形態およびシーケンスを有するポリマー (ブロック、星型ポリマー) を合成する。疎水性モノマーには、通常のアシル基に加え、結晶性を有する長鎖アシル基、多環式アシル基、フェニル基を用いる。また、疎水性部位に比較的弱く金微粒子と相互作用する官能基の導入を検討する。

星型ポリマーはスキーム1に示すように、リビングポリマーに二官能性ビニルエーテルを添加する方法により合成する。二官能性ビニルエーテルの置換基 (R) を変化させることで、構造の異なるマイクロゲル核を持つ星型ポリマーを合成する。また、ブロックポリマーを枝とするもの、2種類の枝をもつ星型ポリマーを合成し、金ナノ微粒子

生成反応の検討に用いる。



スキーム 1

金ナノ微粒子のサイズ制御

合成したポリマー水溶液に、塩化金酸を混合し、激しく攪拌しながら水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を添加して金ナノ微粒子を調製する(右図)。得られた金ナノ微粒子溶液は、表面プラズモン吸収を紫外-可視スペクトル、実際のサイズおよび分布は透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)により解析する。

上述の微粒子生成反応について、さまざまな構造のポリマーを用いて検討し、生成微粒子サイズおよび分布と(1)ポリマーの形態および大きさ(ミセル形成の場合はその大きさ)、(2)ポリマー鎖のシーケンス、(3)オキシエチレン鎖の構造、(4)疎水性部位の側鎖構造、(5)オキシエチレンモノマー単位と金イオンの仕込み比、との関係について詳細な議論を進める。また、ポリマー中で金ナノ微粒子が存在する位置の特定を、TEM、AFMなどを用いて試みる。さらに、それらの結果に基づき、金ナノ微粒子生成反応の制御に最適なポリマー構造を明らかにする。

2008年度-金ナノ微粒子の触媒作用

アルコール酸化反応に対する触媒活性

得られた金ナノ微粒子を用いて、アルコール酸化反応について検討する。まず、ベンジルアルコールを水中、室温付近という温和な条件下で生成金ナノ微粒子に作用させる。ベンジルアルコール消費量と生成物である安息香酸の生成量は、ガスクロマトグラフにより求める。ここでは、微粒子を保護しているポリマーの構造と、(1)反応速度、(2)トータルの収率、(3)副生物(ベンズアルデヒドなど)の生成量の関係について調べる。

温度応答性を利用した金ナノ微粒子の回収・再利用

オキシエチレン側鎖ポリマーをセグメントに持つジブロックコポリマー[高分子論文集, 62, 87 (2005)]、または枝に持つ星

型ポリマー[J. Am. Chem. Soc., 128, 7497 (2006)]は、高感度に温度に応答して相分離することがわかっている。そこで、室温での反応終了後、反応溶液を高温にし、高分子ミセルまたは星型ポリマーを相分離させることで金ナノ微粒子触媒の沈殿・ろ別を試みる。必要であれば遠心分離を利用する。

これまでの研究例では、反応に用いると触媒活性は示すが、反応中に徐々に凝集して大きな粒子を形成する(一部沈殿)ことが欠点であった[J. Am. Chem. Soc., 127, 9374 (2005)]。本系では、反応中の凝集に加え、ポリマーの温度応答相分離を用いて沈殿させるときの凝集も防がなくてはならない。したがって、まずミセル構造が強固なポリマー、例えば、結晶性を有する疎水基を持つジブロックコポリマー、または、一分子でミセルとみなせ、中心部分が架橋している星型ポリマーを用いて調製した微粒子について、触媒の再利用化を検討する。

4. 研究成果

2007年度

エステルや環状エーテルなどの添加塩基存在下、ハロゲン化金属(EtAlCl₂, SnCl₄など)とビニルエーテル(VE)のプロトン酸付加体(カチオン源)を組み合わせたリビング重合開始剤系により、オキシエチレン側鎖VEセグメントを有する、ブロックコポリマーおよび星型ポリマーを合成した。ブロックコポリマーの疎水性セグメントに、アルキル側鎖またはフェニル基を導入した。また、星型ポリマーは、リビングポリマーに疎水性二官能性VEを添加する方法により合成した。得られたポリマーの水溶液に塩化金酸水溶液を混合し、一定速度で激しく攪拌しながら、0℃で水素化ホウ素ナトリウムを添加して金ナノ微粒子を調製した。得られた金ナノ微粒子のサイズおよびサイズ分布を透過型電子顕微鏡(TEM)により解析した。ブロックコポリマー、星型ポリマー、いずれの場合も3~4nmで大きさの揃った金ナノ微粒子が生成した。しかし、微粒子の安定性は異なっており、星型ポリマー担持微粒子が非常に安定で、長期にわたって自発的な凝集が起こらないことを確認した。また、ポリマーに対して金イオン濃度が増加すると、生成する微粒子サイズが増大した。オキシエチレンVEポリマーは温度応答性を有しており、得られた星型ポリマー担持微粒子も温度を上げると相分離をし、その後、温度を下げると凝集体を生成することなく、再び溶液に戻った。このようにして得られた微粒子は、ベンジルアルコールの酸化反応の触媒として有効に働くことが示された。

2008 年度

添加塩存在下のリビングカチオン重合を用いた同様の手法で、枝がブロックコポリマーからなる星型ポリマー、2種類の枝を有する星型ポリマー（ヘテロアーム型）などを合成し、金ナノ微粒子の創製を検討した。その結果、枝ポリマーの重合度が 150 から 200 のオキシエチレン側鎖 VE 星型ポリマーを用いた場合に、3~4nm で大きさの揃った金ナノ微粒子が生成し、安定性も非常に優れたものになることがわかった。

さらに、得られた微粒子触媒を用いてベンジルアルコール誘導体等の酸化反応を検討したところ、触媒として有効に働くことが明らかとなった（下表）。さらに、ポリマーが高温で不溶になる性質を利用することにより反応後にポリマーで保護された微粒子触媒のみを沈殿させ、分離・回収・再使用することができ、ベンジルアルコールの酸化反応で少なくとも6回目まで同程度の活性を保った（下表）。

Table 1. Reusability and Versatility of Au NCs.

run 1	run 2	run 3	run 4	run 5	run 6
Yield (%)	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
Substrate					
Yield (%)	93 ^a	89 ^a	91 ^b	71 ^c	
^{a, b} [substrate] = 16.7 mM, [Au] = 0.33 mM, [KOH] = 50 mM, at 27 °C in water. ^c [Au] = 0.66 mM, at 32 °C in water.					

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計6件）

1. K. Seno, I. Tsujimoto, S. Kanaoka, S. Aoshima, Synthesis of Various Stimuli-Responsive Gradient Copolymers by Living Cationic Polymerization and their Thermally or Solvent Induced Association Behavior, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 6444-6454 (2008). 査読あり
2. K. Seno, S. Kanaoka, S. Aoshima, Thermosensitive diblock copolymers with designed molecular weight distribution: Synthesis by continuous living cationic polymerization and micellization behavior, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2212-2221 (2008). 査読あり
3. S. Kanaoka, N. Yagi, Y. Fukuyama, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai, Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl

Ether Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12060-12061 (2007). 査読あり

〔学会発表〕（計20件）

1. 西田 真吾、矢木 直人、金岡 鍾局、青島 貞人、櫻井 英博、角山 寛規、佃 達哉、リビングカチオン重合による構造の明確な星型ポリマーの合成および安定な金属ナノ微粒子触媒の創製、第57回高分子討論会、2008年9月25日、大阪市立大学
 2. N. Yagi, S. Nishida, S. Kanaoka, S. Aoshima, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Sakurai, Precision Synthesis of Various Thermosensitive Star-Shaped Polymers and Size-Controlled Formation of Reusable Gold Nanoclusters Catalysts, 235th ACS National Meeting, 2008年4月8日, New Orleans
 3. 矢木 直人、西田 真吾、金岡 鍾局、青島 貞人、櫻井 英博、角山 寛規、佃 達哉、リビングカチオン重合による様々な構造を有する星型ポリマーの選択的合成とリユース可能な金属ナノ微粒子触媒の創製、第57回高分子学会年次大会、2008年5月30日、パシフィコ横浜
 4. 金岡 鍾局、矢木 直人、紺谷 征嗣、福山 由希子、青島 貞人、角山 寛規、佃 達哉、櫻井 英博、温度応答により回収できるリユース型金ナノ微粒子触媒の創製—構造の明確な星型ポリマーによる保護と分散安定性の飛躍的な向上、第56回高分子討論会、2007年9月21日、名古屋工業大学
 5. S. Kanaoka, S. Aoshima, Stimuli-Responsive Star-Shaped Polymers by Living Cationic Polymerization: New Methodologies for Effective Synthesis and Stable Gold Nanoclusters, 235th ACS National Meeting, 2007年8月19日, Boston
6. 研究組織
- (1)研究代表者
金岡 鍾局 (KANAOKA SHOKYOKU)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：10275167
- (2)研究分担者 なし
- (3)連携研究者 なし