

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05589

研究課題名(和文) ナノ金属上での有機分子の長距離秩序構造構築と分子プラズモニック材料としての展開

研究課題名(英文) Construction of long-range ordered molecular array on nanostructured metals and their applications as plasmonic materials

研究代表者

河内 岳大 (Kawauchi, Takehiro)

龍谷大学・先端理工学部・教授

研究者番号：70447853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金表面を開始点とした表面開始重合による高密度 共役ポリマーブラシの作製について検討した。条件最適化により、グラフト密度 $0.05 \sim 0.1$  chains/nm<sup>2</sup>のポリフルオレンブラシを得た。金ナノロッドアレイ(AuR)基板を用いてもポリマーブラシが得られることを確認した。AuR基板がSERS基板としても機能することを利用し、重合プロセスをラマン分光により分析できることも示した。-メルカプトアルキル基を有し、ビオローゲンを非共役で樹状に配列した分子のAuナノ粒子上での自己組織化についても検討した。合成条件の最適化を行う中で、マイクロ波加熱を利用したビオローゲンナノ粒子のワンポッド合成法を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリマーブラシは、種々の基板表面を高分子により化学修飾する手法として知られているものの、その研究はビニルポリマーによる濡れ性や接着性などの表面改質に関するものであった。本研究は、有機分子を長距離構造制御した分子プラズモニックデバイスを指向した 共役系ポリマーブラシという高分子合成における新分野の開拓を含んでいる。また、本実験系では、使用するナノ構造化金属基板がSERS基板としても機能するため、ラマン分光による表面での重合反応の詳細な化学分析を実施した。触媒調整や開始反応などを追跡して溶液系との差異を議論できることを示したことから、高分子合成化学および界面化学における学術的意義も大きいと考える。

研究成果の概要(英文)：The fabrication procedure of high-density  $\pi$ -conjugated polymer brushes by surface-initiated polymerization on a gold surface was developed. Polyfluorene brushes with graft density of  $0.05\text{-}0.1$  chains/nm<sup>2</sup> were successfully obtained under optimized conditions. Polymer brushes were also obtained using gold nanorod array (AuR) substrates. Since the AuR substrates acts as SERS substrates, the polymerization process were analyzed in detail by Raman spectroscopy. Self-assembly of non-conjugated viologen dendron molecules with  $\pi$ -mercaptoalkyl groups on Au nanoparticles was also investigated. While optimizing the synthesis conditions, we found a one-pod synthesis method of viologen nanoparticles using microwave heating technique.

研究分野：高分子合成

キーワード：ポリマーブラシ 表面開始重合 共役系高分子 自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造への光照射で誘起される局在表面プラズモン共鳴により、近傍にある有機分子のラマン散乱が異常増強する現象(表面増強ラマン散乱、SERS)が1970年代に見出されたのを嚆矢として、近年、分子の電子系とプラズモンとの相互作用を巧みに利用する分子プラズモニクスが注目を集めている[1]。今日では、SERSは一分子を観察する手法として定着し、分子と光の強結合状態により生じるラビ分裂を利用した光学特性制御や、増強電場による二光子励起による重合反応など、分子プラズモニクスは物性物理の観点のみならず、化学を基盤とした材料研究へも広がりを見せている。しかしながら、これまではナノギャップの作り込みなど、金属側の精密構造制御が主体であり、有機分子側の構造制御はほとんどなされていない。この状況の要因は、プラズモン共鳴と一様に相互作用しうるサブ $\mu\text{m}$ スケールにおよぶ有機分子長距離秩序構造を、望みの方向で作製することが困難なことにある。例えば、 $\pi$ 共役系高分子の場合、基板に対して主鎖が平行に配向することは多いものの、垂直配向や傾斜配向(分子スケールでの濃度分布がある配列、ピラミッド配列など)を達成することは難しい。

## 2. 研究の目的

本研究では、金属のみならず、有機分子側も精密に構造を制御した有機-金属ナノ構造制御材料の開発を目指した。有機分子は金属表面プラズモンの波長と比較して $10^2 \sim 10^3$ も小さく、プラズモンによる光は分子の集合体に印加されることから、有機分子の構造制御はサブ $\mu\text{m}$ スケールにおよぶ長距離配列が求められる。有機半導体分子をサブ $\mu\text{m}$ スケールで金属表面に対して垂直かつ高密度に配列させる方法論として、金属表面開始重合による $\pi$ 共役系ポリマーブラシの作製について検討した。また、以前の課題研究(15K04590など)において、金属表面上にアクセプター分子であるピオローゲンを非共役でピラミッド状に配列制御することに成功している。そこで、この手法をナノ構造化金属に適用し、有機分子が非共役の金属-有機構造体の作製についても検討した。

## 3. 研究の方法

一般に、高分子鎖を基板表面に対して垂直配向するには、 $0.01 \text{ chains/nm}^2$ 以上の高密度で高分子鎖をグラフトする必要がある。このような高密度ポリマーブラシの作製は、あらかじめ合成した高分子鎖を化学吸着する"grafting-to"法では難しく、表面に固定化した開始点から重合して高分子をその場合成する"grafting-from"法を行う必要がある。このgrafting-from法では、表面を開始点とする連鎖重合が進行しなければならない。我々は、このような条件に適合する重合系として、横澤らにより開発された鈴木-宮浦クロスカップリング反応に基づいたAB型モノマーの触媒移動型連鎖縮重合[2]を選択した。Figure 1に示す方法でAB型フルオレンモノマーの表面開始重合を行った。スパッタにより作製したAu基板に開始剤前駆体の自己組織化単分子膜(SAM)を形成させた後、Pd触媒で処理した。これを開始剤基板として用い、AB型フルオレンモノマーの表面開始重合を行った。得られた基板の蛍光測定ならびにAu溶出後の遊離ポリマーのサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定などにより評価した。次に、彌田らにより開発されたナノ構造化したAuナノロッドアレイ基板[3]を用いて同様の表面開始重合を実施し、金属と有機半導体の両方の構造制御を試みた。Auナノロッドアレイ基板はSERS基板としても利用できることから、得られたポリマーブラシのラマン分光測定についても実施した。

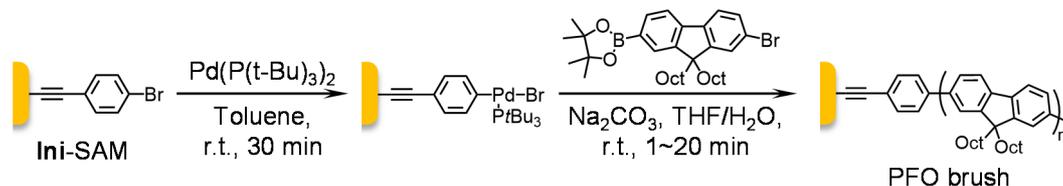


Figure 1. Preparation procedure of PFO brush by surface-initiated polymerization of functionalized AB-type fluorene monomer with Ini-SAM on a Au plate substrate.

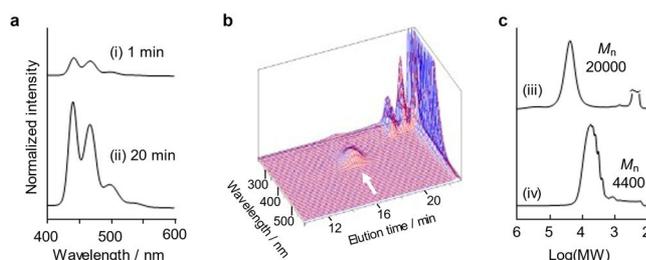
## 4. 研究成果

### 【高密度 $\pi$ 共役ポリマーブラシを得るための条件の最適化】

鈴木-宮浦クロスカップリング反応に基づいたAB型モノマーの触媒移動型連鎖縮重合により、ポリフルオレン(PFO)の開始・停止末端および分子量が制御できる[2]。この重合系を金基板上での表面開始重合に適用し、種々の反応条件(Au表面における開始剤の自己組織化単分子膜(Ini-SAM)の作製条件、Ini-SAMとPd触媒との反応による活性化、重合条件)を最適化することで高密度PFOブラシの作製を試みた。

条件最適化後に得られた基板の蛍光測定スペクトルを Figure 2a に示している。ポリフルオレン由来の蛍光が明瞭に観測され、その強度は重合時間の経過とともに増加し、PFO 鎖から成るポリマーブラシが得られていることが確認できた。次に、基板の金薄膜を溶解させて遊離させたポリマーについて、フォトダイオード (PDA) 検知器と UV-vis 検知器を備えたサイズ排除クロマトグラフィー測定を行った。Figure 1b に示す PDA 検知器で得られたスタックプロットでは、溶出時間 16.4 min のポリマー領域にピークが観測され、その UV スペクトルはポリフルオレンと一致した ( $\lambda_{\text{max}} = 379.1 \text{ nm}$ )。また、UV 検知器で得られた溶出曲線から求めた数平均分子量  $M_n$  は 20000、 $M_w/M_n$  は 1.22 であった (iii in Fig. 2c)。一般的に、表面開始重合によるポリマーブラシの作製においては、基板から脱離した開始剤分子による重合や、成長したポリマー鎖の脱離などにより、溶液中にもポリマー鎖が存在することが多い。そこで、有機層の SEC 測定を行ったところ、やはり PFO が生成していることが確認されたものの、その  $M_n$  は 4400 と表面開始のものとは大きく異なることがわかった。溶液中で進行した重合の機構は不明だが、パラジウム化合物の触媒活性は非常に高いので、重合中に遊離した僅かなパラジウム化合物により重合が開始したものと考えられる。また、UV 検知 SEC における表面開始重合で得られたポリマーの強度から概算したグラフト密度は  $0.05\text{--}0.1 \text{ chains/nm}^2$  と高密度であった。

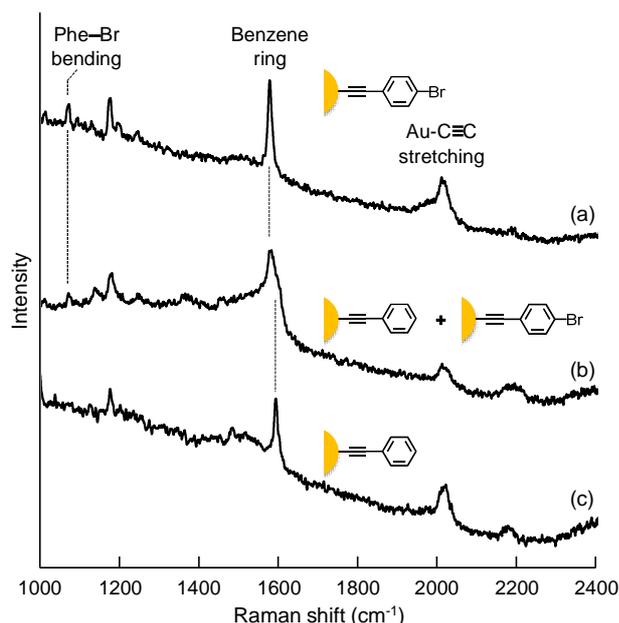
同様に、AB 型カルバゾールモノマーの表面開始重合により、ポリカルバゾールブラシ基板を作製できることも確認した。



**Figure 2.** **a** Fluorescence spectra of the PFO brush substrates prepared by the polymerization for 1 (i) and 20 min (ii). **b** A stacked trace plot of PDA-detected SEC curves of PFO detached from the PFO brush prepared by the polymerization for 20 min. **c** UV(380 nm)-detected SEC curves of PFO detached from the PFO brush prepared by the polymerization for 20 min (iii) and PFO generated from the solution during the surface-initiated polymerization (iv).

#### 【SERS 測定による表面開始重合の化学分析】

ブロックコポリマーテンプレートプロセスにより作製した Au ナノロッドアレイ基板を用いて同様に表面開始重合を行い、ナノ構造化した金属上にポリマーブラシを作製することにも成功した。また、Au ナノロッドアレイ基板は表面増強ラマン散乱 (SERS) 基板として働くため、ラマン分光測定により金表面にある分子種の詳細な化学分析が可能となることから、各反応プロセスの解析も合わせて行った。一例として、Ini-SAM 基板と Pd 化合物 ( $\text{Pd}(\text{P}(\text{t-Bu})_3)_2$ ) との反応解析結果について述べる。Figure 3a に Ini-SAM の SERS スペクトルを示している。Phe-Br の変角振動とともに、Au に化学結合したエチニレン基由来の伸縮振動が観測され、確かに Ini の自己組織化単分子膜が形成していることが確認できた。この Ini-SAM 基板を  $\text{Pd}(\text{P}(\text{t-Bu})_3)_2$  のトルエン溶液に室温で 30 分間浸漬した後、大量の水でクエンチした後の基板の SERS スペクトルを Figure 3b に示している。比較のため、Pd 化が進行した場合の生成物に相当するエチニルベンゼンの SAM の SERS スペクトルも (b) に示している。クエンチ後のスペクトルにおけるベンゼン環領域では、Ini-SAM と同じラマンシフトにバンドが見られるのに加え、高波数側に反応生成物であるフェニルエタノール SAM のベンゼン環とラマンシフトが一致するバンドが観測された。この結果から、パラジウム化合物で処理することにより Ini-SAM の一部がパラジウム錯体化していたことが確認できた。ベンゼン環領域のピーク分割を行い、面積比から求めた反応の進行率は 36% であった。また、Phe-Br 変角振動バンドの面積の減



**Figure 3.** SERS spectra of Ini-SAM prepared on a Au nanorod array substrate (a) and a substrate obtained by treating the Ini-SAM with  $\text{Pd}(\text{P}(\text{t-Bu})_3)_2$  in toluene followed by quenching with water (b), and a SAM of phenylacetylene prepared on a Au nanorod array substrate (c).

少率から求めた反応の進行率は 43% となり、ベンゼン環のピーク分割により求めた値と良い一致を示した。これらの結果は、Au ナノロッドアレイを基板として用いることで、反応率の算出など、Au 表面での化学反応の定量分析がある程度可能であることを示している。

【Au ナノ粒子上での非共役有機分子ユニットの配列制御】

AB 型モノマーの触媒移動型連鎖縮合重合を金属表面に適用することで、共役したドナー有機分子の配列制御に成功した。そこで、次に有機分子ユニットの非共役での金属表面上での構造制御にも着手した。以前の課題研究 (15K04590 など) で得られた知見をもとに、 $\pi$ -メルカプトアルキル基を有するビオローゲン樹状配列分子を合成し、それらの Au ナノ粒子上での自己組織化について検討した。アルケニル基の炭素鎖が 2~4 ではグラフト密度の低い SAM しか得られなかったが、炭素数 10 では理論値に近い SAM が得られることがわかった。

【マイクロ波加熱を利用したビオローゲンナノ粒子のワンポッド合成】

また、ビオローゲン樹上配列分子の合成条件最適化を行う中で、マイクロ波加熱を利用したビオローゲンナノ粒子のワンポッド合成法を開発した。モノマーである 4,4'-ビピリジンと 1,3,5 トリス(プロモメチル)ベンゼン (TBMB) および停止剤である臭化エチルの DMF 溶液について、マイクロ波加熱を用いて 80 から 150 までの反応温度を精密にプログラム制御することで、停止剤存在下であっても成長反応と停止反応を速度論的に制御でき、ワンポットでレド

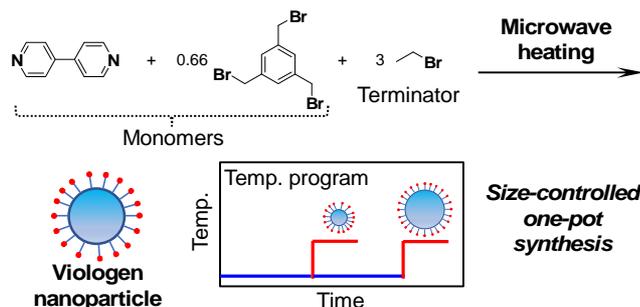


Figure 4. One-pot synthesis procedure of viologen nanoparticles by microwave heating.

ックス活性ビオローゲンナノ粒子が合成可能なことを明らかにした (Figure 4)。具体的には、第一段階として 80 で 20 分間マイクロ波加熱した後、第二段階である 150、5 分間の加熱を行い、得られる各ステップでの反応混合物の NMR 解析を行った。その結果、80 では 4,4'-ビピリジンが主に TBMB と反応して分子量が増加しており、その後の 150 への昇温で臭化エチルとの停止反応が進行したことが確認できた。また、ナノ粒子のサイズは第一段階の反応時間を変えることによって制御でき、10 分では粒径  $142 \pm 15$  nm であったのに対し、20 分に延長すると  $269 \pm 67$  nm にまで増加することが動的な光散乱測定によって明らかとなった。

[1] 村越敬「分子ナノプラズモニクス」化学と工業, 2014, 67, 897. [2] Yokozawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7236. [3] Iyoda, T. *Nanotechnology*, 2015, 26, 395302.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Komoda Kenya, Kawauchi Takehiro	4. 巻 53
2. 論文標題 Size-controlled one-pot synthesis of viologen nanoparticles via a microwave heating technique	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 937-942
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-021-00480-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 薦田健矢, 河内岳大
2. 発表標題 マイクロ波加熱によるピオローゲンナノ粒子のワンポット合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 薦田健矢, 河内岳大
2. 発表標題 表面開始重合による 共役ポリマーブラシの作製
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西田周平, 河内岳大
2. 発表標題 ピオローゲン樹状配列分子が形成する自己組織化単分子膜の特性
3. 学会等名 第68回高分子高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 薦田健矢, 河内岳大
2. 発表標題 表面開始重合により作製した 共役系ポリマーブラシの構造解析
3. 学会等名 第68回高分子高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鷹野太祐, 河内岳大
2. 発表標題 表面開始重合による 共役系ポリマーブラシの作製
3. 学会等名 第71回高分子高分子討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------