

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750123

研究課題名（和文） 新規機能性ポリマー・ピーポッドの合成と応用

研究課題名（英文） Syntheses and Applications of New Polymer-peapods

研究代表者

仲程 司 (NAKAHODO TSUKASA)

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号：10375371

研究成果の概要：新規ナノ複合素材の作製を目的として、不斉官能基など、様々な機能性官能基を導入したナノサイズの筒状高分子（ポリマーナノチューブ）の作成と、その内部に金属ナノ粒子やフラーレン（C<sub>60</sub>）、マグネタイトナノ粒子（ナノサイズの磁性物質）などを内包したポリマー・ピーポッド（さやえんどうに似た構造を持つポリマーナノチューブ複合体）の作成と、その特性について検討した。本研究成果により、さまざまなナノサイズの物質を内包した新規な機能性ポリマー・ピーポッドの簡便な合成手法が確立された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ポリマーナノチューブ, ピーポッド, マグネタイトナノ粒子, ポーラスアルミナ, 金属ナノ粒子, フラーレン

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、様々な金属イオンを化学的手法により還元し、ナノメートルサイズの金属ナノ粒子として取り出す技術が発達している。これにより数々の金属ナノ粒子に関する研究報告が盛んに行われるようになってきた。金属はナノサイズレベルまで微細化することで表面の活性が非常に高くなり、バルク金属からは考えられないような表面プラズモン吸収を生じる。また、結晶の頂点に位置す

る特異な原子の数が増えるため、強い触媒効果が現れるようになる。バルク状態では触媒効果を示さない金属までもが、微粒子化すると触媒能を発現する等、様々な量子サイズ効果が現れることが知られている。しかしながら、このような金属ナノ粒子は非常に活性が高いことに起因して、一部水中では安定なものを除き、一度空気中に取り出してしまおうと、各々が接触・凝集し、活性を失ってしまうという欠点がある。そこで最近、金属ナノ粒子

を有機分子で保護することによって安定に単離する試みがなされてきた。金属ナノ粒子は有機分子で保護安定化することにより、空气中で安定に取り扱え、また有機溶媒へ再溶解性を持たせることが可能になる。このようにして合成された有機分子保護金属ナノ粒子は、保護基をリガンド交換反応により比較的容易に交換できる特徴を持つ。この為、単一機能を有する材料としてではなく、更に複雑な機能を有する複合機能性材料として発展させることが可能である。

(2) 近年、申請者の所属する研究室において、保護リガンドの末端にチオフェン環を有する金属ナノ粒子を用い、金属ナノ粒子を高密度に含有したポリマーナノチューブを世界で初めて合成することに成功した。このようにして得られたポリマーナノチューブは、内部空間と外部空間で異なる特性を付与することが可能であり、分子認識場を備えた新規ナノ空間保持物質としての展開が期待できる。またポリマー部分がポリチオフェンで構成されているため、導電体としての特徴も併せ持つ。本研究では、様々な金属ナノ粒子やフラレン類を、ポリマーナノチューブ内部の中空間を利用して包接、配列制御することを目指す。それとともに、ポリマーナノチューブの内部空間を電子顕微鏡や様々なスペクトル測定における観察の場として利用し、内包された金属ナノ粒子や内包されたフラレン類の直接観察とその動的挙動観察を行うことも目的とする。特に、導電性を有するポリマーナノチューブは、電子顕微鏡観察下においては、電子線照射におけるチャージアップの影響も軽減できると考えられることから、すぐれた観察場としての応用が期待される。以上のことから、本研究は、ナノサイエンス分野の発展に大きく貢献できるものと期待できる。

## 2. 研究の目的

### (1) 新規機能性ポリマーナノチューブの創生に関して

陽極酸化によって作製されるポーラスアルミナは、ナノサイズの規則正しい筒状の細孔を有する構造体である。このアルミナ・メンブレンを鋳型並びに電極として用い、規則正しく重合反応を起こす物質を電解重合して用いることにより、細孔内部の壁面に重合膜を生成させることが可能である。これにより、ナノサイズの細孔径を有する筒状高分子（ポリマーナノチューブ）が合成できる。また、アルミナは、その母体金属のアルミニウムが酸、アルカリ、いずれにも溶解する性質を有する金属（両性金属）である。そのため、強アルカリ処理により、その鋳型となるポー

ラスアルミナのみを取り除き、ポリマーナノチューブに導入された様々な機能性官能基を破壊することなく、ポリマーナノチューブの構造体を取り出す事が可能となる。合成するポリマーナノチューブは、使用するポーラスアルミナの種類と、電解重合の時間制御により、その長さや太さ、内径サイズを自由にコントロールできると考えられる。この時、合成したポリマーナノチューブをアルミナの鋳型から取り出す前に、外部より様々な物質を導入することで、ポリマーナノチューブ内部に様々な分子やナノサイズの物質を内包したポリマー・ピーポッドの作成を試みる。

(2) 機能性ポリマーナノチューブの包接挙動と内部空間を活用した金属ナノ粒子、フラレン類の TEM 観測場としての活用に関して  
ポリマーナノチューブに担持された金属ナノ粒子は、その直径が 10nm 以下になると、それ自体があたかも一つの原子のように振る舞い、軌道エネルギー間の遷移による鋭敏な吸収と発光スペクトルを与えるようになる。このような光学特性は、ポリマーナノチューブに導入する機能性官能基を変えることや、ナノクラスター集合体の形状を変化させることにより、容易にチューンナップできると考えられる。金属ナノ粒子は、リガンド交換により、その保護基となる有機分子を比較的容易に交換できる特徴を持つ。金属ナノ粒子自身に疎水性場、親水性場等を自由に導入できるため、ポリマーナノチューブに導入した機能性官能基との間で分子認識場を備えた包接効果（内包挙動）も期待できる。また、チオフェンをモノマーとして用いた場合、ポリマーナノチューブは自らが導電性材料となる。このように、金属ナノ粒子の持つ特性を活用すると共に、導電性など、様々な機能を有する新規なポリマー・ピーポッド（金属ナノ粒子、またはフラレン類を内包したポリマーナノチューブ複合体）作成の試みは、非常に興味深いと考えられる。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究では、優れた電気化学的特性を有し、ポリマー、オリゴマーとしてエレクトロニクスやフォトンクス分野において次世代の機能性材料として期待されている複素環化合物であるチオフェンに着目し、電解重合能を有する新規なターチオフェン誘導体、又は 3, 4 位置に酸素原子が結合したジオキシチオフェンを有するモノマーを重合素材として用いた。各種のターチオフェン誘導体、ジオキシチオフェン類は、すでに合成報告例のある方法に従い合成し、さらにこれを化学修飾することで、不斉軸を有する BINOL、蛍光特性やフラレン類と親和性を有するピ

レン等、様々な機能性官能基を導入した誘導体を得ることで、モノマーを合成した。

(2) 電解重合に先立ち、得られたモノマーの電極酸化における重合電位をサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定、またはディファレンシャルパルスボルタンメトリー (DPV) 測定により調査し、各モノマーに対しての最適な電極酸化条件を確定した。その後、独自に作成した電解セルを用い、ポーラスアルミナを鋳型に用いて電解重合することでポリマーナノチューブを合成した。ターチオフェン及び3,4-ジオキシチオフェン類は、重合時における酸化電位が低いため、導入した様々な機能性官能基を壊すことなく重合反応を行う事ができた。また、チオフェン環の2,5位で規則正しく重合できることから、規則正しい $\pi$ 共役ポリマー構造が構築され、これにより得られたポリマーナノチューブには、導電性材料としての機能が付与されていると考えられる。

(3) 以上の方法を用いて合成したポリマーナノチューブに、マグネタイトナノ粒子や金属ナノ粒子の分散液を物理的に流し込むという非常に簡易な方法を用いて、PNTヘナノマテリアルの導入を行い、ポリマー・ピーポッドの作成を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 新規ナノ複合素材の作製を目的として、不斉官能基など、様々な機能性官能基を導入したポリマーナノチューブの合成に成功した。得られた各種のポリマーナノチューブは、重合時に用いた市販品のポーラスアルミナの細孔径 (約 200nm) とほぼ同一の外形サイズを有していることが各種電子顕微鏡を用いた観察の結果から確かめられた。今回、電解重合時の反応場 (鋳型) として用いたポーラスアルミナは、規則正しい細孔サイズを有するものが市販品として容易に手に入るばかりでなく、電解質や陽極酸化の条件を変えることにより、細孔径と細孔の深さを自由にコントロールしたものが作製できる技術が既に確立されている。このサイズ制御の自由度が高いポーラスアルミナを鋳型として用いることで、ポリマーナノチューブの長さや直径に関しても自由に設計することが可能であると考えられる。さらに、ポーラスアルミナは酸、アルカリ、いずれにも溶解する性質を有する物質であるため、酸または塩基処理を使い分けることにより、機能破壊を引き起こすことが懸念される材料においても、鋳型のポーラスアルミナのみを溶解し取り除くことが可能である。実際本研究においては、鋳型となるポーラスアルミナ除去の際、水酸

化ナトリウム溶液の他に、リン酸溶液を用いることによっても、ポーラスアルミナの除去が行えることを確認している。

(2) 合成したポリマーナノチューブに、マグネタイトナノ粒子や金属ナノ粒子の分散液を物理的に流し込むという非常に簡易な方法を用い、ポリマーナノチューブ内部へ様々なナノマテリアルの導入を行い、ポリマー・ピーポッドの作成を行った。得られた各種のポリマー・ピーポッドの透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察や、Raman 測定、UV-vis 測定をおこなった。その結果、ポリマーナノチューブ内部に金属ナノ粒子やマグネタイトナノ粒子、 $C_{60}$  等が内包されていることを確認した。さらに、マグネタイトナノ粒子を内包したポリマーナノチューブにおいては、マグネタイトナノ粒子が内包環境においても安定的にその性質を保持し、外部磁場との間で吸引的な相互作用を示すことを確認した。また、ピレン基を導入したターチオフェンをモノマーとするポリマーナノチューブにおいては、ピレン基の蛍光特性が付与され、蛍光を示すポリマーナノチューブが得られた。さらにこの内部へ $C_{60}$ を導入した後は、導入された $C_{60}$ との相互作用の結果、蛍光が消光されることを確認した。本研究により、さまざまなナノマテリアルを複合した新規な機能性ポリマー・ピーポッドの簡便な合成手法が確立された。

(3) このように、ナノサイズの中空空間を有し、様々な機能化の付与を自在に行う事ができるポリマーナノチューブは、新規な材料として多方面への利用が期待でき、その応用範囲も無限である。また、アルミナ・メンブレンを鋳型として用いるポリマーナノチューブの合成法は、カーボン・ナノチューブや、分子の自己集合化を利用して作製する脂質ナノチューブなどと比べ、長さや直径、内径サイズまで自由に設計できる利点がある。しかも最近では、円柱構造の細孔だけでなく、三角形や六角形といった形状の細孔を持つアルミナ・メンブレンの製造も報告されている。これらを用いることで、三角柱や六角柱構造を有するポリマーナノチューブの合成も行え、形状認識を利用した分子認識が可能となる。更に、極小空間においては、攪拌効率の向上や反応熱の制御が厳密に行える為、反応効率が向上することが知られているが、ポリマーナノチューブの中空空間を反応場として利用すれば、分子認識場を備えた、高効率のリアクターとしての展開も期待できる。こうしたことから、ポリマーナノチューブは、今後のグリーンケミストリーの展開において重要な役割を担うことが期待できる。将来、社会的にますます注目されると予想され

るナノテクノロジーの発展と応用を加速する意味でも、本研究結果は非常に意義深く、またナノサイエンス分野の発展に大きく貢献できるものとする。

#### 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1件)

- ① Ryuhei Umeda, Hiroshi Awaji, Tsukasa Nakahodo, Hisashi Fujihara, Nanotube Composites Consisting of Metal Nanoparticles and Polythiophene from Electropolymerization of Terthiophene-Functionalized Metal (Au, Pd) Nanoparticles, Journal of the American Chemical Society, 130, 3240-3241, 2008、査読有

[学会発表] (計8件)

- ① 藤本 伸幸、アニオン性ポリマーナノチューブの合成と特性、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学理工学部
- ② 小谷 道彦、半導体ナノ粒子-ポリマーナノチューブ複合体の合成と特性、日本化学会第89春季年会、2009年3月28日、日本大学理工学部
- ③ 仲程 司、電解重合法を用いる金属ナノクラスターポリマーの合成と高次機能化、第32回有機電子移動化学討論会、2008年6月27日、近畿大学
- ④ 淡路 寛司、キラル金属ナノクラスター-ポリマーナノチューブ複合体の合成と機能化、日本化学会第88春季年会、2008年3月28日、立教大学
- ⑤ 永田 敬介、キラルポリチオフェンナノチューブの合成と特性、日本化学会第88春季年会、2008年3月28日、立教大学
- ⑥ 佐藤 圭介、レドックス活性ポリチオフェンナノチューブの合成と特性、日本化学会第88春季年会、2008年3月28日、立教大学
- ⑦ 三森 雅士、磁性ナノ粒子-ポリマーナノチューブ複合体の合成と機能化、日本化学会第88春季年会、2008年3月28日、立教大学
- ⑧ 淡路 寛司、ポリチオフェンナノチューブ複合体の合成と機能化、第38回中部化学

関係学協会支部連合秋季年会、2007年11月11日、三重大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

仲程 司 (NAKAHODO TSUKASA)

近畿大学・理工学部・助教

研究者番号：10375371

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：