

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008-2009
 課題番号：20710081
 研究課題名（和文）ポリマーをテンプレートとする原子レベルで配列した金属ナノワイヤーの簡便な合成
 研究課題名（英文）Facile synthesis of metal nano-wires aligned in atomic level using polymeric templates
 研究代表者
 落合 文吾（OCHIAI BUNGO）
 山形大学・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号：20361272

研究成果の概要（和文）：

重付加とフリーラジカル重合を組み合わせた簡便な手法により、分子量が制御可能なグラフトコポリマーを合成する手法を確立した。このグラフトコポリマー中の C=S 基への金属原子の反応により、幹鎖のみに金属塩を単原子幅で集積した含金属塩ナノワイヤーの合成に成功した。この金属塩を還元し、含金属ナノワイヤーの合成へと拡張することもできた。さらに、本手法をナノ粒子合成へも適用し、高屈折率ナノ粒子の開発も達成した。

研究成果の概要（英文）：

A facile synthetic method for graft copolymers with controllable molecular weight was established via combination of polyaddition and conventional free radical polymerization. Nano-wires containing metal salts were successfully synthesized via the addition of metal salts to the C=S moieties in the stem chains of the graft copolymers. Reducing the metal salt yielded nano-wires containing 0-valent metals. In addition, highly refractive nano-particles were developed by applying this method to nano-particle synthesis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ポリマー、金属ナノワイヤー、イオウ、グラフトコポリマー

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールで粒子状や棒状に精密配列された金属（以下、金属塩・金属酸化物などを含む）は、特異な光特性および電気特性

を示すことから、バイオイメージング・発光素子・光エネルギー変換デバイス・分子配線などに利用されている（*Annual Rev. Biomed. Eng.* **2005**, *7*, 55-76、*Nature Mater.*

2005, 4, 435 など)。このような材料の作成には、第一に金属の精密配列と、第二に精密配列した金属の凝集を防ぎながら機能に応じた官能基を付与する適切なコーティングが必須である。特に、ポリマーでコートされた金属ナノワイヤー・ナノロッドには、ポリマーの絶縁性・有機物との親和性と金属ナノ構造の導電性・特異な光特性(プラズモン・蛍光・一定の波長の光の反射など)を適切に組み合わせることで、上述の機能を付与することができる。一般的な金属の精密配列方法としては、金属塩溶液からの金属(塩)の自己集合によるナノ構造体化とそれに続くコーティング、およびブロック共重合体ミセルなどのテンプレート内に、金属を集積し、その後テンプレートの除去とコーティングを行う手法が挙げられる。これらの手法は煩雑であり(ナノ構造体の合成、有機構造での修飾、ポリマーの合成と被覆など)また不安定な金属ナノ構造体の精密合成には特殊な技術を要する。また、ナノ構造体の微小化が求められている中、既存の手法ではナノ構造体の構造をこれ以上小さくすることは困難である。すなわち、特殊なノウハウを必要としない簡便な手法により、原子レベルで精密に配列されたナノ構造体を構築し、さらに適切なコーティングを付与することは非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究は、グラフトコポリマーの合成、グラフトコポリマーへの金属集積、得られたナノワイヤーの金属配列状態の評価、の3段階からなり、従来にない簡便な超精細なナノワイヤーの合成法を提供することである。

3. 研究の方法

簡便に合成できる金属配位性の幹ポリマーをもつグラフトコポリマーの幹ポリマー部位への金属集積挙動を検討した。この金属集積により得られたナノ構造体の金属の配列状態と光学特性を明らかとし、機能性ポリマーコート型金属ナノワイヤーの構築を行った。

4. 研究成果

第一に金属ナノワイヤーのテンプレートとなるグラフトコポリマーの合成法を最適化した。これにより幹ポリマーに対するメタクリル酸メチルの仕込み比を変えることで、枝ポリマーの長さが自由に制御可能となった。また、この際得られるポリマーの分子量はメタクリル酸メチルの仕込み比に従って増加するというリビング重合のような挙動を示した。これは、一般には金属試薬や特殊な化

合物を要するリビング重合を用いず分子重量制御を達成した希少な例であり、新しい分子量が制御された高分子量グラフトコポリマーの合成法として有用と期待できる。また、この成果は、テンプレートして得られたポリマーを利用した際に、金属部位の直線性や絶縁部位の厚さなどの制御に有効に作用する。さらに得られたテンプレートポリマーに銀塩およびパラジウム塩を作用させたところ、幹ポリマー部位へのこれらの金属の集積がエネルギー分散型分光法(EDX法)や熱分解挙動などによって確認された。これにより次世代の電子デバイス等に有効と期待される単原子幅の金属ナノワイヤーの前駆体が合成

できたことを確認できた。さらに、前年度の成果を元に、まずテンプレートとなるグラフトコポリマーと様々な金属塩の反応を行った。トリフルオロ酢酸銀および酢酸パラジウムとの反応において、グラフトコポリマーの幹鎖のC=Sのみを選択的に金属塩が付加する条件を見出した。得られた金属塩を含むグラフトコポリマーを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、この部分が原子レベルで金属が線状に配列していることが分かった。さらに原子間力顕微鏡(AFM)を用いた観察を行ったところ、グラフトコポリマーの特徴であるグラフト鎖の排除効果のために、幹鎖がからまらずに比較的直線上に存在できることが分かった。マイカ上に作成したサンプルは、屈曲していたが、グラフトの結晶面に沿ったと考えられる直線状の形状をしていた。金属付加したグラフトコポリマーのAFMフェイズイメージは、ワイヤーの幅方向に対して中心が堅く、周辺が柔らかいことを示し、目的の含金属ナノワイヤーが得られていることを支持した。また、金属付加していないグラフトコポリマーのフェイズイメージは、ポリマーの柔軟さのために不明瞭であったが、全体的に同程度の堅さであった。

含金属ナノワイヤーは、テトラヒドロホウ酸ナトリウムなどによって還元可能であり、ゼロ価の金属が配列した含金属ナノワイヤーに変換することもできた。この含金属ナノワイヤーは、近赤外領域にまで吸収を持つため、光電変換材料などとしての応用が期待される。

この研究をさらに含金属ナノ粒子の合成へと拡張し、高屈折率ナノ粒子の合成に成功した。

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)

Synthesis of refractive star-shaped polysulfide by anionic polymerization of phenoxy propylene sulfide using an initiating system consisting of trifunctional thiol derived from five-membered cyclic dithiocarbonate and amine. Hirata, M.; Ochiai, B.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 525-531.査読有り

One-pot synthesis of graft copolymer by combination of free radical polymerization and polyaddition. Ochiai, B.; Kato, Y.; Endo, T. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 8001-8002.査読有り

Polyaddition of bifunctional cyclic carbonate with diamine in ionic liquids: *in situ* ion composite formation and simple separation of ionic liquid Ochiai, B.; Satoh, Y.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4629-4635.査読有り

Synthesis of rare-metal absorbing polymer by three-component polyaddition through combination of chemo-selective nucleophilic and radical additions Ochiai, B.; Ogihara, T.; Mashiko, M.; Endo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1636-1637.査読有り

Thermally latent reaction of hemiacetal ester with epoxide catalyzed by recyclable polymeric catalyst consisting of Salen-zinc complex and polyurethane main chain Komatsu, H.; Ochiai, B.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3673-3681 査読有り

Solid-supported synthesis of well-defined amphiphilic block copolymer from methacrylates Nagai, D.; Fujii, A.; Ochiai, B.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1990-1997.査読有り

〔学会発表〕(計4件)

高分子学会関東支部第24回群馬・栃木地区講演会・2010/3/9・群馬大学工学部・「二酸化炭素および二硫化炭素を用いる高分子合成」落合文吾

2009年度高分子学会中国四国支部高分子講演会・2010/1/20・岡山大学環境理工学部・「二酸化炭素および二硫化炭素とエポキシドの反応を利用する高分子合成」落合文吾

第18回ポリマー材料フォーラム・2009/11/27・タワーホール船堀「二酸化炭素・二硫化炭素を利用した高分子合成」落合文吾

次世代ポリエステル材料設計研究会・名古屋工業大学・2009/6/19・「二酸化炭素・二硫化炭素を利用する高分子合成」落合文吾

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：多官能チオールと金属化合物との重

縮合反応による金属錯体ならびに有機 - 無機ハイブリッド材料

発明者：落合文吾、今田裕久
権利者：国立大学法人山形大学

種類：特許出願

番号：特願 2010-108776

出願年月日：H22.5.10

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ochiai.yz.yamagata-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

落合 文吾 (OCHIAI BUNGO)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：20361272

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし