

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550161

研究課題名(和文)光応答性金属ナノ粒子ネットワークの合成と高効率光エネルギー利用

研究課題名(英文) Fabrication of Photoresponsive Metal Nanoparticle Networks and Their Use for High-Efficiency Photon Energy

研究代表者

小畠 誠也 (Kobatake, Seiya)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00325507

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属ナノ粒子による局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)は粒子サイズ、形、粒子間距離、周囲の環境などに依存するため、金属ナノ粒子はセンシングプローブやバイオイメージングなどへの応用が期待されている。本研究では、LSPRバンド付近に閉環体の吸収を持つジアリールエテンポリマーを合成し、それらを被覆した銀ナノ粒子の合成とそれらを用いた光開環反応速度の照射波長依存性、さらには、ジアリールエテンポリマーで架橋した金ナノ粒子ネットワーク体の合成と光開環反応性の評価を行った。その結果、金ナノ粒子のギャップ間で光開環反応が促進されていることが明らかとなり、高効率な光開環反応が観察された。

研究成果の概要(英文)：We synthesized several diarylethene polymers having absorption maximum of the closed-ring isomer around the LSPR band, and fabricated Ag nanoparticles covered with their polymers. We quantitatively evaluated the difference in the photocycloreversion reaction of the nanoparticles by various wavelength of the incident light. We synthesized gold nanoparticle network consisting of gold nanoparticles and diarylethene polymers (Au-poly(DE)-NW). Au-poly(DE)-NW was evaluated by dynamic light scattering and transmission electron microscopy. Au-poly(DE)-NW obtained is soluble in an organic solvent, and the localized surface plasmon resonance of the network was shifted to longer wavelength than that of the single gold nanoparticle. The network showed photochromism in an organic solvent. The photocycloreversion reaction of the diarylethene moiety was found to be promoted in the gap mode of the gold nanoparticles.

研究分野：機能材料化学

キーワード：ナノ材料 金属ナノ粒子 フォトクロミズム 光反応 ジアリールエテン ネットワーク構造 プラズモン

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子はバルクの金属の特性とは異なり、金属表面に由来する物理的性質が粒子全体に現れている。表面プラズモン共鳴に起因する吸収バンドは、粒子の大きさ、形状、粒子間距離、媒体の屈折率などに大きく依存するため、着色剤としての利用だけでなく、バイオセンサーなどの各種分析用途にも応用されている。近年、表面プラズモン共鳴が金属ナノ粒子近傍に増強電場を及ぼし(図1)、金属粒子近傍において効率良く光反応が誘起されることが報告され、新しい光反応場として注目されている。このような増強電場と物質との相互作用に基づく光反応に関する研究は光化学および材料化学の両分野に重要な役割を果たす。

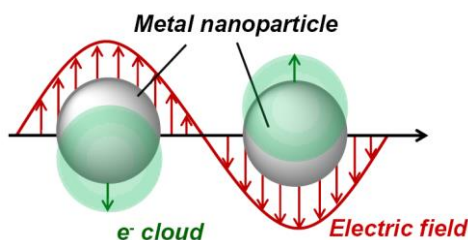


図1 金属ナノ粒子の増強電場：粒子周辺では増強電場を受け、被覆分子を高効率に励起可能

一方、金属ナノ粒子を複数個つなげた金属ナノ粒子ネットワークの合成が報告されている。しかし、有機溶媒に可溶で、かつ、被覆分子およびネットワーク構造中の金属ナノ粒子数を制御することは難しく、たいていの場合、凝集構造を形成し沈殿してしまう。有機溶媒に可溶で、かつ、金属ナノ粒子間での高効率な増強電場効果が起こるネットワーク構造の構築ができれば、増強効果の定量的な評価が可能となる。このようなネットワーク構造では、光を高効率にエネルギー変換でき、光反応、発光、光電変換などエネルギー

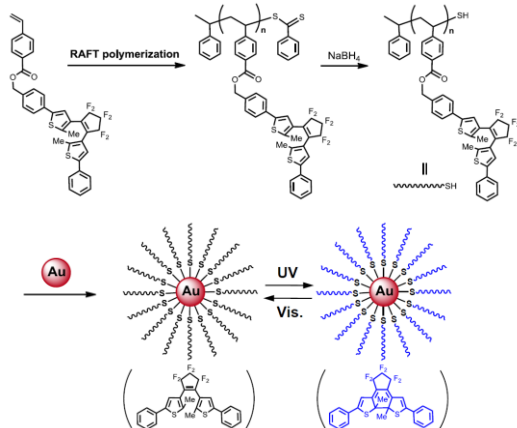


図2 ジアリールエテンポリマーを被覆した金ナノ粒子の合成

の有効利用が可能となる。

我々はフォトクロミック化合物であるジアリールエテンを側鎖に有するスチレンモノマーを合成し、ラジカル重合によるフォトクロミックポリマーの合成およびリビングラジカル重合による分子量の揃ったフォトクロミックポリマーの合成に成功している(図2)。さらに、フォトクロミック色素がポリスチレンの側鎖に高密度で導入されているため、そのポリマーを被覆した金ナノ粒子はフォトクロミック反応に伴い光学特性が大きく変化し、フォトクロミック反応に及ぼす金ナノ粒子からの増強電場効果が顕著に観測できる。大きな粒子の作製と鎖長の異なるポリマーを利用することにより局在プラズモン共鳴による増強電場効果がさらに大きくなり、増強電場効果を利用した高効率なフォトクロミック反応が実現できている。また、リビングラジカル重合を用いるこのような手法ではブロックポリマーの合成も可能であることから金ナノ粒子表面からの増強電場効果の距離依存性を明らかにすることができ、光エネルギーを化学反応に変える高効率なフォトクロミック反応場を見出している。

### 2. 研究の目的

本研究では、光機能性を有するフォトクロミックジアリールエテンポリマーを被覆した金属ナノ粒子のフォトクロミック反応に及ぼす局在プラズモン共鳴による増強電場効果をさらに詳細に研究するために、図3に示すようにネットワーク構造の構築とそれを利用した高効率なフォトクロミック反応系の実現を目指した。

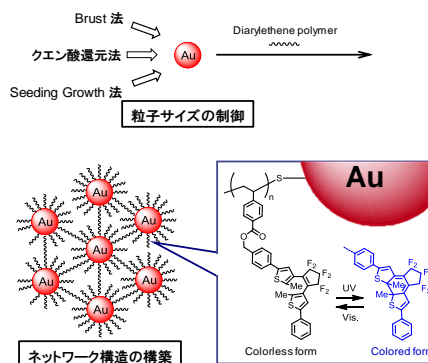


図3 本研究の目指す有機溶媒に可溶性金属(金)ナノ粒子ネットワーク

### 3. 研究の方法

本研究では、光の高効率利用のための反応場として、有機溶媒に可溶性金属ナノ粒子のネットワーク構造体の形成を目指して研究を進めた。金属表面では光照射により強い光電場が形成され光反応が増強される。金属ナノ粒子からなるネットワーク構造体ではさらに大きな増強効果が期待できる。金ナノ粒

子に被覆したジアリールエテンポリマーの光開環反応の照射波長依存性に加えて、銀ナノ粒子に被覆したジアリールエテンポリマーについても検討した。その結果、これまで報告している照射波長依存性がより短波長でも大きな増強効果があることを明らかにし、それらを定量的に見積もることに成功している。さらに、ネットワーク構造形成のための方法論として、ポリマー被覆金属ナノ粒子を作製したのちに光架橋を行う2段階法と両末端にSH基を有するポリマーを用いて1段階でネットワーク化する方法を提案し、1段階法による金ナノ粒子ネットワークの作製に成功している。さらに、金ナノ粒子近傍での増強効果とギャップ間での増強効果を考慮した高次電場増強効果に関する解析を進め、金ナノ粒子単体での増強効果よりも大きな増強効果が得られた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 金属ナノ粒子近傍でのプラズモン増強反応

銀ナノ粒子のプラズモンバンド付近に閉環体の吸収極大を持つ数種類のジアリールエテンポリマー (poly(DE)) を合成し、それぞれ銀ナノ粒子に被覆し、光開環反応性に影響を及ぼすジアリールエテンの構造および照射波長依存性について検討した。poly(DE) およびそれらを被覆した銀ナノ粒子 (Ag-poly(DE)) の光照射に伴う吸収スペクトル変化とその差スペクトル変化を図4に示す。Ag-poly(DE) の吸収スペクトルは、poly(DE) のスペクトルと大きく異なり、410 nm 付近に銀ナノ粒子のプラズモンバンドが見られ、光照射に伴い可視域に吸収の変化が観察された。さらに差スペクトルにはプラズモンバンドの変化による負のピークが見られた。Ag-poly(DE) の光開環反応は poly(DE) と比較して速度が速く、光反応が増強されていることが認められた。また、照射波長およびジアリールエテンの分子構造によっても増強度が異なることが明らかとなり (図5)、銀ナノ粒子近傍でのジアリールエテンのフォトクロミック増強反応が認められた。

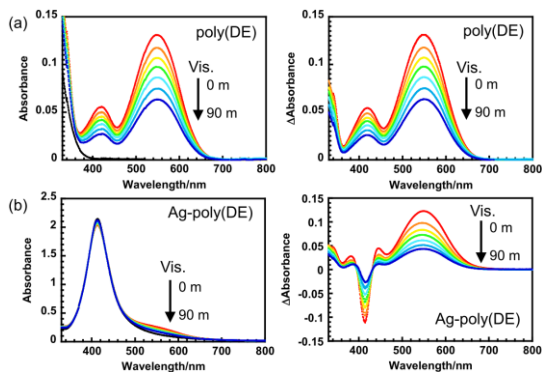


図4 500 nm 光照射下での poly(DE) (a) と Ag-poly(DE) (b) の吸収スペクトル変化 (左) および差スペクトル変化 (右)

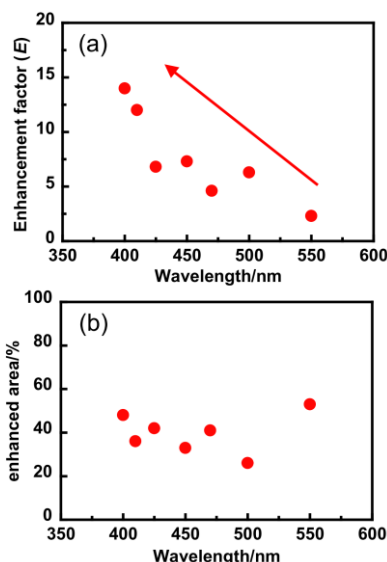
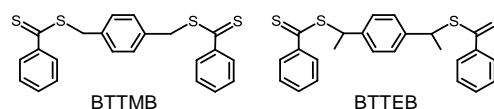


図5 Ag-poly(DE) の光開環反応における増強度 (a) と増強エリア (b) の照射波長依存性

##### (2) 金属ナノ粒子ネットワークの創製

まず、両末端のチオール基を有するポリマーを合成するために、2種類の二元系 RAFT 剤 (BTTMB および BTTEB) を用いてスチレンの重合を行った。BTTMB より BTTEB を用いて合成した poly(St) の方が  $M_w/M_n$  が小さく、鎖長をより制御できることが明らかとなった。また、ポリマーの  $^1H$  NMR スペクトルでは、BTTEB を用いた方が重合初期から構造の明確なポリマーが得られることが明らかとなった。このように、両末端にジチオベンゾエート基を有する poly(St) が合成できた。



次に、poly(St) の両末端のジチオベンゾエート基を水素化ホウ素ナトリウムで還元することによりチオール基へと変換し、クエン酸還元法で作製した金ナノ粒子と反応させることによって、金ナノ粒子のネットワーク化を行った。図6には、単一およびネットワーク化した金ナノ粒子の TEM 画像を示す。単一の金ナノ粒子は粒子が重なることなく観察されるのに対し、ネットワーク構造では

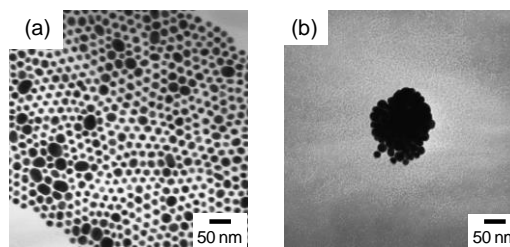


図6 単一金ナノ粒子 (a) およびネットワーク構造体 (b) の TEM 画像

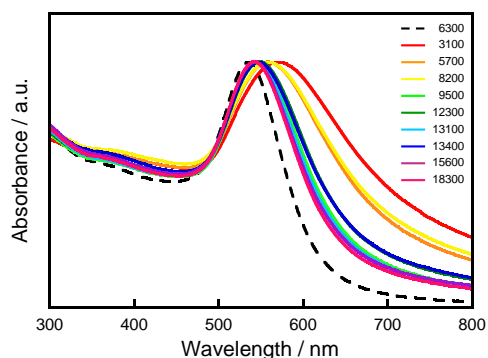


図 7 単一の金ナノ粒子 (---) およびネットワーク構造体のトルエン中での吸収スペクトル

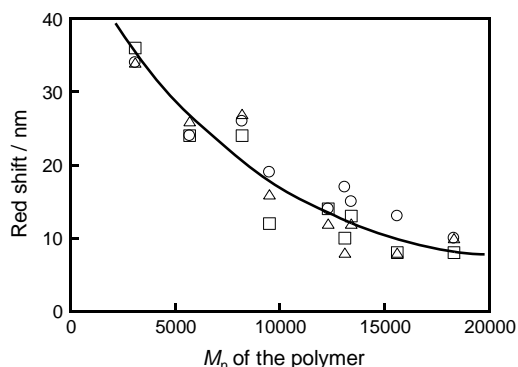


図 8 ネットワーク構造体の長波長シフトのポリマー鎖長依存性

粒子の三次元的な積み重なりが観察され、ネットワーク構造の存在が確認できた。図 7 には、単一およびネットワーク化した金ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。単一の金ナノ粒子のプラズモンバンドによる最大吸収波長  $\lambda_{\max}$  は 535 nm であるのに比べて、ネットワーク構造体では長波長にシフトしていることが認められた。そのシフト値はポリマーの鎖長に大きく依存しており、ポリマー鎖長に対してプロットしたものを図 8 に示す。このように、プラズモンバンドは粒子間距離に大きく依存し、粒子間距離が短いほど大きな長波長シフトが認められた。

以上のように、両末端にチオール基を有する poly(St) を用いて被覆した金ナノ粒子はネットワーク構造を形成し、溶液中でポリマー鎖長に依存した粒子間距離の制御が可能となった。

### (3) 金ナノ粒子ネットワークの光反応増強効果

側鎖にジアリールエテンを有するスチレンモノマー (DE) を合成し、金ナノ粒子ネットワーク構造体 (Au-poly(DE)-NW) の作製を行った。Au-poly(DE)-NW は紫外光および可視光照射に伴ってフォトクロミズムを示した。図 9 には、poly(DE)、Au-poly(DE)、および Au-poly(DE)-NW の吸収スペクトルと差スペクトルを示す。差スペクトルは紫外

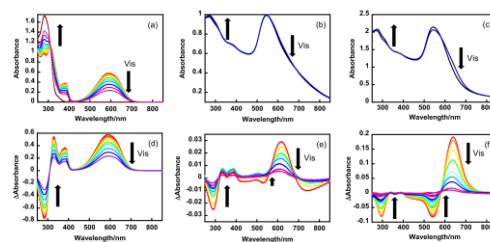


図 9 poly(DE) (a,d), Au-poly(DE) (b,e), Au-poly(DE)-NW (c,f) の THF 中での 600 nm 照射

光照射前のスペクトルを基準としたスペクトルを示している。これらの差スペクトルを比較すると、Au-poly(DE) と Au-poly(DE)-NW では可視域に大きな負のピークを生じていることがわかる。この負のピークは金ナノ粒子由来のプラズモンバンドが poly(DE) のフォトクロミズムによって変化していることを意味している。poly(DE)、Au-poly(DE)、および Au-poly(DE)-NW の光開環反応における照射時間に対する吸光度の変化を図 10 に示す。図 10 のプロットの傾きが負に大きくなるほど、光開環反応が速いことを意味する。poly(DE)、Au-poly(DE)、Au-poly(DE)-NW の順で傾きは負に大きくなり、光開環反応下の吸収スペクトル変化および差スペクトル変化が速くなっていることがわかる。これは金ナノ粒子ネットワークのギャップモードにより大きな電場増強が起きているためと考えられる。

このように、金属ナノ粒子ネットワーク体の構築を行い、そのギャップ間で高効率な光開環反応が観察された。

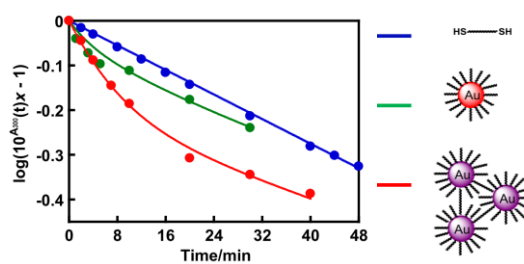


図 10 600 nm 光照射下での THF 中での光開環反応

## 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 17 件) (すべて査読有)

① E. Sugata, S. Kobatake  
Synthesis and optical properties of gold nanoparticle networks cross-linked with chain-length-controlled polymers  
*RSC Advances* **5**(44), 34704-34708 (2015).  
[DOI: 10.1039/c5ra02264a]

② C. Iwaihara, D. Kitagawa, S. Kobatake  
Polymorphic crystallization and thermodynamic



phase transition between the polymorphs of a photochromic diarylethene  
*Cryst. Growth Des.*, **15**(4), 2017-2023 (2015).  
[DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00196]

③ D. Kitagawa, S. Kobatake  
Photoreversible current ON/OFF switching by photoinduced bending of gold-coated diarylethene crystals  
*Chem. Commun.*, **51**(21), 4421-4424 (2015).  
[DOI:10.1039/c5cc00355e]

④ R. Seno, S. Kobatake  
Synthesis and characterization of amphiphilic silica nanoparticles covered by block copolymers branching photochromic diarylethene moieties on side chain  
*Dyes and Pigments*, **114**(1), 166-174 (2015).  
[DOI:10.1016/j.dyepig.2014.11.010]

⑤ M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake  
Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators  
*Chem. Rev.*, **114**(24), 12174-12277 (2014).  
[DOI:10.1021/cr500249p]

⑥ D. Kitagawa, S. Kobatake  
Crystal thickness dependence of photoinduced crystal bending of 1-(5-methyl-2-(4-(*p*-vinylbenzoyloxymethyl)phenyl)-4-thiazolyl)-2-(5-methyl-2-phenyl-4-thiazolyl)perfluorocyclopentene  
*Photochem. Photobiol. Sci.*, **13**(5), 764-769 (2014).  
[DOI:10.1039/C3PP50417D]

⑦ H. Shoji, D. Kitagawa, S. Kobatake  
Alkyl substituent effects in photochemical and thermal reactions of photochromic thiophene-*S,S*-dioxidized diarylethenes  
*New J. Chem.*, **38**(3), 933-941 (2014).  
[DOI: 10.1039/c3nj01246h]

⑧ D. Kitagawa, S. Kobatake  
Thermodynamic phase transition through crystal-to-crystal process of photochromic 1,2-bis(5-phenyl-2-propyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene  
*Chem. Asian J.*, **9**(1), 289-293 (2014).  
[DOI: 10.1002/asia.201301020]

⑨ D. Kitagawa, S. Kobatake  
Crystal thickness dependence of photoinduced crystal bending of 1,2-bis(2-methyl-5-(4-(1-naphthoyloxymethyl)phenyl)-3-thienyl)perfluorocyclopentene  
*J. Phys. Chem. C*, **117**(40), 20887-20892 (2013).  
[DOI: 10.1021/jp4083079]

⑩ D. Kitagawa, H. Nishi, S. Kobatake  
Photoinduced twisting of a photochromic diarylethene crystal  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**(35), 9320-9322 (2013).[Published as VIP]  
[DOI: 10.1002/anie.201304670]

⑪ H. Shoji, S. Kobatake  
Thermal bleaching reactions of photochromic

diarylethenes with thiophene-*S,S*-dioxide for a light-starting irreversible thermosensor  
*Chem. Commun.*, **49**(23), 2362-2364 (2013).  
[DOI: 10.1039/C3CC00053B]

⑫ S. Imao, H. Nishi, S. Kobatake  
Thermo- and photoresponsive reversible changes in localized surface plasmon resonance of gold nanoparticles covered by poly(*N*-isopropylacrylamide) with photochromic diarylethene end group  
*J. Photochem. Photobio. A*, **252**, 37-45 (2013).  
[DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.11.006]

⑬ H. Nishi, T. Asahi, S. Kobatake  
Plasmonic enhancement of a photocycloreversion reaction of a diarylethene derivative using individually dispersed silver nanoparticles  
*Chem. Phys. Chem.*, **13**(16), 3616-3621 (2012).  
[DOI: 10.1002/cphc.201200442]

⑭ D. Kitagawa, S. Kobatake  
Morphology, wettability and photomicro-patterning of superhydrophobic surface with high adhesive force by crystal growth of a photochromic diarylethene  
*Chem. Sci.*, **3**(5), 1445-1449 (2012).  
[DOI: 10.1039/C2SC20051A]

⑮ H. Nishi, T. Asahi, S. Kobatake  
Plasmonic enhancement of gold nanoparticles on photocycloreversion reaction of diarylethene derivatives depending on particle size, distance from the particle surface, and irradiation wavelength  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(14), 4898-4905 (2012).  
[DOI: 10.1039/C2CP23820A]

[学会発表] (計 64 件)

① 濱田裕之, 小島誠也  
銀ナノ粒子に被覆されたジアリールエテンポリマーの光開環反応の照射波長依存性, 日本化学会第 95 春季年会 (日本大学, 千葉県船橋市, 2015 年 3 月 26-29 日)

② 菅田絵実, 小島誠也  
高プラズモン共鳴を有する金属ナノ粒子ネットワークの創製, Bio Medical Forum 2015 (大阪府立大学, 大阪府堺市, 2015 年 1 月 23 日)

③ 濱田裕之, 小島誠也  
光応答性ポリマーを用いた金ナノ粒子ネットワークの光反応増強の評価, Bio Medical Forum 2015 (大阪府立大学, 大阪府堺市, 2015 年 1 月 23 日)

④ 菅田絵実, 小島誠也  
ポリマー被覆金属ナノ粒子ネットワークの作製および光学特性評価, 2014 年光化学討論会 (北海道大学, 北海道札幌市, 2014 年 10 月 11-13 日)

⑤ Seiya Kobatake, Daichi Kitagawa  
Photoresponsive Bending and Twisting of Photochromic Diarylethene Crystals, XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry

(Bordeaux, France, July 13-18, 2014).

⑥ 菅田絵実, 藤岡千里, 小島誠也  
ポリスチレン被覆金属ナノ粒子ネットワークの作製および光学特性評価, 日本化学会第94 春季年会 (名古屋大学, 愛知県名古屋市, 2014 年 3 月 27-30 日)

⑦ Seiya Kobatake  
Photoresponsive Molecular Machinery of Photochromic Diarylethene Crystals (Invited), International Symposium on Green Photonics 2014 (Nara Institute of Science and Technology, Nara, February 26, 2014)

⑧ 菅田絵実, 藤岡千里, 小島誠也  
金属ナノ粒子ネットワークによるプラズモンセンサーの開発, 大阪市立大学「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」第4 回シンポジウム (大阪市立大学, 大阪府大阪市, 2014 年 2 月 14 日)

⑨ 濱田裕之, 平松邦昭, 小島誠也  
光応答性ポリマーで架橋した金ナノ粒子ネットワークのプラズモンセンサーの開発, 大阪市立大学「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」第4 回シンポジウム (大阪市立大学, 大阪府大阪市, 2014 年 2 月 14 日)

⑩ Seiya Kobatake, Hiroaki Shoji, Daichi Kitagawa  
Light-starting Irreversible Thermosensors of Photochromic Diarylethenes: Thermal Reactivities by Introducing Substituents, 7th International Symposium on Photochromism (ISOP 2013) (Berlin, Germany, September 23-26, 2013).

⑪ 小島誠也, 平松邦昭, 濱田裕之  
ジアリールエテンポリマーで架橋した金ナノ粒子ネットワークの電場増強光開環反応, 2013 年光化学討論会 (愛媛大学, 愛媛県松山市, 2013 年 9 月 11-13 日)

⑫ Seiya Kobatake  
Rapidly Photoresponsive Molecular Machinery of Photochromic Diarylethene Crystals (Invited), 26th International Conference on Photochemistry (ICP 2013) (Leuven, Belgium, July 21-26, 2013).

⑬ 平松邦昭, 小島誠也  
ジアリールエテンポリマー被覆金ナノ粒子ネットワークの作製と光学特性評価, 日本化学会第93 春季年会 (立命館大学, 滋賀県草津市, 2013 年 3 月 22-25 日)

⑭ 平松邦昭, 小島誠也  
光応答性ポリマーを被覆した金ナノ粒子ネットワークの新規プラズモンセンサーの開発, 大阪市立大学「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」第3 回シンポジウム (大阪市立大学, 大阪府大阪市, 2013 年 2 月 8 日)

⑮ 小島誠也  
フォトクロミック分子集合体材料の設計と機能 (invited), 第61 回高分子討論会 (名古屋工業大学, 愛知県名古屋市, 2012 年 9 月 19-21 日)

⑯ 小島誠也, 小路弘晃, 北川大地

フォトクロミックジアリールエテンの加熱副反応を利用した温度センサーの設計, 2012 年光化学討論会 (東京工業大学大岡山キャンパス, 東京都目黒区, 2012 年 9 月 12-14 日)

[図書] (計 1 件)  
「最先端材料システム One Point (第 8 巻) フォトクロミズム」  
高分子学会[編集], 共立出版  
入江正浩, 小島誠也 (2 章分担任執筆)

[その他]  
ホームページ等  
<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/kobatakela/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
小島 誠也 (KOBATAKE, SEIYA)  
大阪市立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 00325507