

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410215

研究課題名(和文)キラル有機無機ナノハイブリッドプラズモニクス材料の創製と機能

研究課題名(英文)Synthesis and Function of Chiral Organic-Inorganic Nanohybrid Plasmonic Materials

研究代表者

藤原 尚 (FUJIHARA, Hisashi)

近畿大学・理工学部・教授

研究者番号：30190101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ターチオフェン連結C60(2-C60)と1-AuNP、2-C60と1-AgNPを用いて、フラーレンと金属ナノ粒子との複合体(Au-C60-PT-NT, Ag-C60-PT-NT)を合成した。走査型電子顕微鏡および、エネルギー分散型X線分析の結果、Au, Agの存在を確認するとともに、チューブ全体に金および銀ナノ粒子が凝集することなく分散している様子を観察した。さらに、これらハイブリッドナノチューブのラマンスペクトルを測定すると、金属ナノ粒子との複合体であるAu-C60-PT-NTおよびAg-C60-PT-NTは、2-C60-PT-NTと比較して顕著な表面増強ラマン散乱を示した。

研究成果の概要(英文)：The novel hybrid nanotubes (2-C60-PT-NT, Ag-C60-PT-NT, and Au-C60-PT-NT) involves the following new aspects: i) the template-based electropolymerization of 2-C60 produced the fullerene C60-polythiophene NTs (2-C60-PT-NT) which showed the reversible redox behaviour of the fullerene C60, and ii) the plasmonic hybrid NTs (Ag-C60-PT-NT and Au-C60-PT-NT) show a significant SERS compared to that of the NTs (2-C60-PT-NT) which were prepared from the template-based electropolymerization of 2-C60. It is worth pointing out that our approach to preparing a metal-polymer NT composite completely differs from all previous studies on the deposition of metal NPs onto the surface of polymer NTs. We observed a fluorescence enhancement and photostability for the polythiophene of the hybrid NTs (1-Ag-PT-NT) in solution, while no enhancement of the polythiophene fluorescence was observed in the mixture of the polythiophene NTs (1-PT-NT) and terthiophene-modified silver NPs (1-AgNP).

研究分野：有機無機ナノ複合化学

キーワード：ハイブリッド 有機無機ナノ材料 ナノチューブ プラズモン

1. 研究開始当初の背景

ナノ空間を有する π 電子集積・導電性ポリチオフェンナノチューブの構造と性質、機能化(不斉現象も含め)に関する研究は未開拓である。一方、金属原子が数個から数百個集合した金属ナノ粒子(クラスター)の性質や機能【プラズモンや触媒能】は、サイズや形状・形態により劇的に変化し、保護基となる有機配位子により制御が可能になる。この有機配位子保護金属ナノ粒子は、次世代のナノ材料として非常に注目を集めているが、不斉に関する研究例は極めて少ない。局在表面プラズモン共鳴とは、金属表面の自由電子が、光の電場振動などと共鳴して集団振動を起こす現象のことで、プラズモンにより空間的光捕集(光アンテナ効果)が可能となり、大きな光電場増強が得られる。例えば、金属ナノ構造体近傍に蛍光分子が存在する場合にその分子の蛍光強度が大幅に増強される[金属増強蛍光]。この現象は、光電場と蛍光分子が強くカップリングするためだと考えられており、金属ナノ構造と有機分子間の相互作用は非常に興味深い。この光電場増強効果は、表面増強ラマン散乱(SERS:金属ナノ構造体に吸着した有機分子のラマン散乱光強度が増大する現象)分光法をはじめ、次世代光デバイスの開発に役立つとされている。プラズモン共鳴を活用するプラズモニクスは活発に研究されている新学術領域である。一方、ハイブリッドナノチューブの光電場増強効果に関する知見は殆ど無い。

2. 研究の目的

本研究では、グリーンケミストリーを指向する環境調和型物質認識・変換を高効率で達成させるため、ナノ空間材料の内部構造・表面構造を有機機能分子で精密に制御し、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に基づくプラズモニクスをプラットフォームとするキラル金属ナノ粒子・半導体ナノ粒子-ポリチオフェンハイブリッドナノチューブを創製する。そして、異種機能を集積化したヘテロ接合キラルナノ空間における金属ナノ粒子(局在表面プラズモン共鳴)と有機分子との相互作用により誘起される革新的な光・電子機能と触媒機能を有するキラルプラズモニクス空間材料の創出を目指す。

3. 研究の方法

軸不斉を有するビナフチル基を金属ナノ粒子の制御リガンド部位の基本骨格として、ビナフチルの2位(2'位)に金属の配位・共有結合部位となるホスフィン(R_3P)やチオール(RSH)を、4位(4'位)または6位(6'位)に重合部位としてチオフェンを導入した新規なキラル有機配位子を合成する。これらキラル有機配位子を保護基として、ナノ粒子(Ru, Pd, Ag, Ir, Pt, Au)を合成し、金属ナノ粒子の粒子径・配列・構造・性質および不斉光学特性について明らかにする。

無機ナノ粒子と高分子の複合化は、無機ナノ粒子を高分子中に機械的に混合するだけでは、無機ナノ粒子は強く凝集するため、この問題点を克服するための革新的なアイデアが求められている。この問題点の解決策として、我々が独自に開発した方法を用いる。重合部位として機能するチオフェンを保護基とする無機ナノ粒子の電解重合を、ポーラスアルミナをテンプレートに用いて行い、重合後、ポーラスアルミナを水酸化ナトリウム水溶液で溶解し、無機ナノ粒子-ポリチオフェンハイブリッドナノチューブを合成した。本法は、無機ナノ粒子界面の重合部位が重合することにより生成する無機ナノ粒子-ポリマーナノチューブ複合体であることから、カーボンナノチューブ等の表面に単に担持された無機ナノ粒子とは全く異なり、無機ナノ粒子の凝集を防ぐことができることが大きな特色である。

4. 研究成果

(1) 最近、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴をプラットフォームとする「プラズモニクス」が化学のみならず物理の分野においても活発に研究されている。局在表面プラズモン共鳴とは、金属表面の自由電子が、光の電場振動などと共鳴して集団振動を起こす現象のことで、プラズモンにより空間的光捕集(光アンテナ効果)が可能となり、大きな光電場増強が得られる。例えば、金属ナノ構造体近傍に蛍光分子が存在する場合にその分子の蛍光強度が大幅に増強される[金属増強蛍光]。この現象は、光電場と蛍光分子が強くカップリングするためだと考えられており、金属ナノ構造と有機分子間の相互作用は非常に興味深い。この光電場増強効果は、表面増強ラマン散乱(SERS:金属ナノ構造体に吸着した有機分子のラマン散乱光強度が増大する現象)分光法をはじめ、次世代光デバイスの開発に役立つとされている。プラズモン共鳴を活用するプラズモニクスは活発に研究されている新学術領域である。一方、ハイブリッドナノチューブの光電場増強効果に関する知見は殆ど無い。

金属ナノ粒子近傍に有機蛍光体が存在する場合、金属ナノ粒子により有機分子の蛍光消光または金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による蛍光増強が観察されるが、それらの詳細な機構については未だ解明されていない。また、金属ナノ粒子による蛍光増強においても、溶液状態においては、金属ナノ粒子の凝集が起こるため、固体状態での蛍光増強が主である。そこで、新規なプラズモニクハイブリッドナノチューブの創成を目指して、ターチオフェン保護 Ag ナノ粒子(1-AgNP)のテンプレート電解重合を行い、Ag ナノ粒子-ポリチオフェンハイブリッドナノチューブ(Ag-PT-NT)を合成した(図1)。合成したポリチオフェンナノチューブ(1-PT-NT)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真

とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定の結果、チューブの直径は約 200 nm であり、テンプレート電解重合に用いたポーラスアルミナの細孔径に等しい値であることより、ポリチオフェンナノチューブがポーラスアルミナ細孔内で生成したことが分かる。

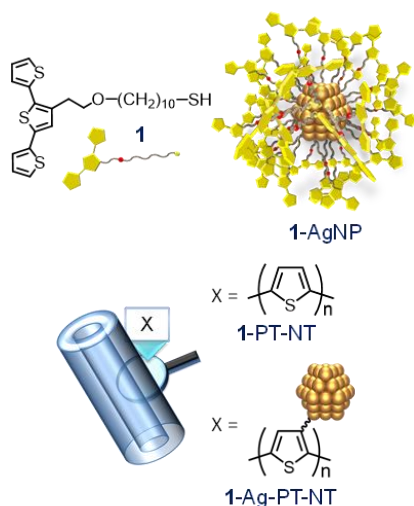


図1 銀ナノ粒子とハイブリッドポリチオフェンナノチューブ

合成したポリチオフェンナノチューブ (1-PT-NT) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定の結果、チューブの直径は約 200 nm であり、テンプレート電解重合に用いたポーラスアルミナの細孔径に等しい値であることより、ポリチオフェンナノチューブがポーラスアルミナ細孔内で生成したことが分かる。

一方、銀ナノ粒子 (1-Ag-PT-NT: 2.4 nm) のテンプレート電解重合により合成した Ag ナノ粒子-ポリチオフェンハイブリッドナノチューブの SEM, TEM, EDX, UV-vis スペクトルについて明らかにした。この 1-Ag-PT-NT は CH_2Cl_2 中においても安定で、Ag ナノ粒子の凝集は見られず、非常に興味深いことに、ポリチオフェンの蛍光増強が観測できた。しかし、ポリチオフェンナノチューブと銀ナノ粒子 AgNPs の混合溶液は、蛍光増強を示さない。

(2) フラーレンを構成単位とするフラーレンの報告例は非常に少なく、2-C60-PT-NT はフラーレンとポリチオフェンから成る初めてのナノチューブである。SEM と TEM 写真からは、整った構造を有するフラーレンポリチオフェンナノチューブが合成できたことが明らかとなった。また、UV-vis は、440 nm に C60 誘導体の 6,6-付加体に基づく吸収と 480 nm にポリチオフェンの π - π^* 遷移に基づく吸収を示している。2-C60-PT-NT は σ -ジクロロベンゼン中、ポリチオフェンの蛍光は C60 により消光される。興味あることに、

2-C60-PT-NT のサイクリックボルタモグラムは、 σ -ジクロロベンゼン中、可逆なレドックス応答を $E_{1/2} = -0.90, -1.25, 1.79 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$) に示した。このように、フラーレンを含むナノチューブにおいて、フラーレンの可逆なレドックス応答を観測したのは初めてである。

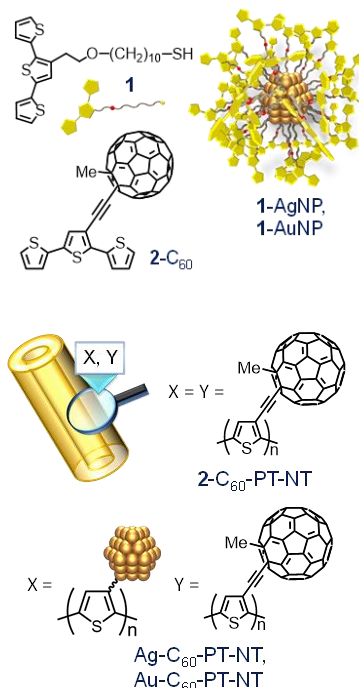


図2 銀-フラーレン-ポリチオフェンハイブリッドナノチューブ

フラーレンと Au ナノ粒子あるいは Ag ナノ粒子を含むポリチオフェンハイブリッドナノチューブの合成は、ターチオフェン連結 C₆₀ (2-C₆₀) と 1-AuNP、2-C₆₀ と 1-AgNP を用いてアルミナ膜をテンプレートとした電解共重合により、フラーレンと金属ナノ粒子との複合体 (Au-C₆₀-PT-NT, Ag-C₆₀-PT-NT) を合成した。その後、アルミナ膜を除去し、得られたサンプルを走査型電子顕微鏡 (SEM)、TEM、および、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により観察した。その結果、Au, Ag の存在を確認するとともに、チューブ全体に金および銀ナノ粒子が凝集することなく分散している様子を観察した。さらに、これらハイブリッドナノチューブのラマンスペクトルを測定すると、金属ナノ粒子との複合体である Au-C₆₀-PT-NT および Ag-C₆₀-PT-NT は、2-C₆₀-PT-NT と比較して顕著な表面増強ラマン散乱を示した。この結果は、明らかに金属ナノ粒子のプラズモンに起因しており、現在、これらハイブリッドナノチューブを用いたソーラーセルの開発を行っている。

(3) レドックス活性ポリチオフェンナノチューブは、フェロセン連結ターチオフェンのテンプレート電解重合により合成した (図

3)。このポリチオフェンナノチューブはフェロセンのレドックス機能を有しているため、Ag イオンとフェロセンのレドックス反応を利用した、ナノ空間における Ag ナノ粒子の生成を試みた。その結果、透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真に、Ag ナノ粒子の生成が観測できた。さらに、TEM のラインスキャンを行ったところ、Ag ナノ粒子であることが判明するとともに、X 線光電子分光法 (XPS) によりポリマーナノチューブ空間内部の Ag ナノ粒子は 0 価であることが分かった。一般に、金属ナノ粒子は、容易に凝集するため、有機分子保護基が必要であるが、この場合、Ag ナノ粒子に保護基はなく、ナノチューブの空間が Ag ナノ粒子の凝集を防ぐ役割を果たしていると考えている。また、生成した Ag ナノ粒子は触媒能を有している。

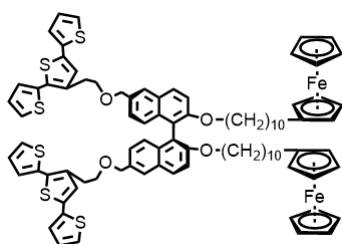


図3 フェロセン含有キラルターチオフェン

(4) 軸不斉を有するピナフチル基およびレドックス活性を有するビオローゲンを導入したモノマー (*R*)- or (*S*)-VLTB を合成した (図4)。その後、(*R*)- or (*S*)-VLTB の電気化学的性質をサイクリックボルタンメトリーおよびディファレンシャルパルスボルタンメトリー測定により調べた。その結果、 $E = +0.63 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) にターチオフェンに基づく酸化ピークを確認した。また、 $E = -0.69 \text{ V}$, -1.20 V (vs. Ag/Ag^+) にビオローゲンのレドックスピークを確認した。これらの結果を基に、ポーラスアルミナテンプレート細孔内で、 $E = +0.65 \text{ V}$ (vs. Ag/Ag^+) の定電位を 60 分間印加することにより (*R*)- or (*S*)-VLTB-PNT を合成し、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。

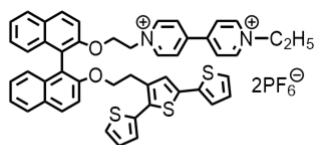


図4 キラルビオローゲンターチオフェン

合成した (*R*)- or (*S*)-VLTB-PNT が有するビオローゲンと Pyranine の静電相互作用を利用し、Pyranine の PNT 内中空への内包について UV-vis および PL スペクトルを用いて検討した。その結果、溶液中の Pyranine の吸光度および蛍光強度が減少したことから、PNT

内中空へ Pyranine が取り込まれ Pyranine@(*R*)- or (*S*)-VLTB-PNT が生成したことを確認した。次に、Pyranine@(*R*)- or (*S*)-VLTB-PNT を生体分子であるヌクレオチド水溶液に浸漬させると、PNT 内部にヌクレオチドが取り込まれる代わりに Pyranine が放出されている様子が見られた。そこで 4 種類のヌクレオシド三リン酸 (ATP, GTP, CTP, UTP) の分子認識について、放出される Pyranine 由来の蛍光強度を用いて調べた。その結果、核酸塩基部位が異なることにより、Pyranine の放出量に明確な差異が見られ、GTP がより多くの Pyranine を放出している様子が確認できた。また興味深いことに *R* 体と *S* 体の PNT において、放出量に差異が見られた。また、DNA (24 mer, 40 mer) の内包についても検討した。その結果、塩基長の違いによって内包にかかる時間が異なることを確認した。さらに、*R* 体と *S* 体の PNT において DNA の内包量に差異が生じることも確認した。

(5) 界面を移動するナノチューブの創成を目指して、重合部位を有する磁性ナノ粒子とターチエニルビオローゲンのテンプレート共重合より (図5)、キラルハイブリッドナノチューブを合成し、ナノ空間に有機分子を内包したナノチューブの相間移動 (有機層-水層) に伴う有機分子の輸送と放出を試みた。

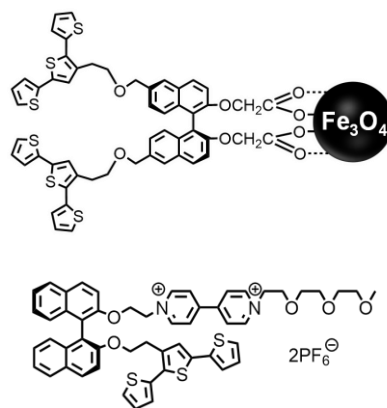


図5 キラル磁性ナノ粒子・ビオローゲン

図5に示す化合物から合成したマグネタイト-ビオローゲン-ポリチオフェンナノチューブ・メンブレン (A) はビオローゲンジカチオンを有しており、静電的相互作用によりアニオン性蛍光物質であるピラニンを内包する。このピラニンを内包した (A) は磁石に引きつけられ、ヘキサソ有機層にいる (図6-写真左)。図6-写真右に示す水層にはビオローゲンジカチオンの還元剤であるジチオナイトが存在し、ピラニンを内包した (A) をヘキサソ有機層から水層に移動すると、ビオローゲンジカチオンが容易に還元され、ピラニンを放出する (図6-写真右)。キラル磁性ハイブリッドポリマーナノチューブ (A) は

生体分子であるヌクレオチドを不斉認識すると共にナノチューブ中空に内包し2相間を移動する。

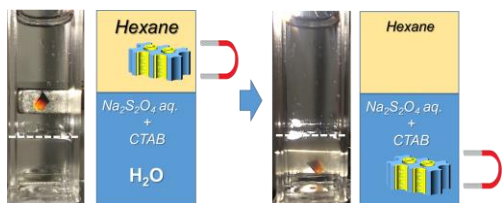


図6 相間移動ハイブリッドナノチューブ

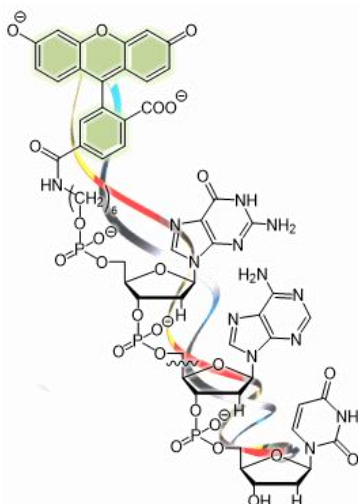


図7 蛍光DNA

また、図7に示すDNA (24 mer, 40 mer) の内包についても検討した。その結果、塩基長の違いによって内包にかかる時間が異なることを確認した。さらに、R体とS体のPNTにおいてDNAの内包量に差異が生じることも判明した。

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3件)

1. Nishimura, R.; Yasutake, R.; Yamada, S.; Sawai, K.; Noura, K.; Nakahodo, T.; Fujihara, H. Chiral metal nanoparticles encapsulated by a chiral phosphine cavitant with the tetrakis-BINAP moiety: their remarkable stability toward ligand exchange and thermal racemization, *Dalton Trans.*, 査読有, **2016**, *45*, 4486-4490.
2. Yoshida, R.; Matsumura, T.; Nakahodo, T.; Fujihara, H. Fabrication and metal-enhanced fluorescence of plasmonic hybrid nanotubes consisting of polythiophene and silver nanoparticles, *Chem. Lett.*, 査読有, **2015**, *44*, 135-137.
3. Yoshida, R.; Matsumura, T.; Nakahodo, T.; Fujihara, H. Plasmonic hybrid nanotubes of

fullerene C₆₀-polythiophene-silver or gold nanoparticles: fabrication and enhancement of the Raman scattering, *Chem. Commun.*, 査読有, **2014**, *50*, 15183-15186.

[学会発表] (計14件)

1. 竹内規貴, 仲程 司, 藤原 尚, ポルフィリンポリマーナノチューブ-金属ナノ粒子複合体の創成, ナノ学会第13回大会, 2015/5/11-13, 東北大学片平さくらホール (仙台)
2. 大杉健太, 仲程 司・藤原 尚, 超臨界二酸化炭素反応場におけるナノ界面を用いた触媒反応, ナノ学会第13回大会, 2015/5/11-13, 東北大学片平さくらホール (仙台)
3. 大杉健太, 仲程 司, 藤原 尚, 超臨界二酸化炭素反応場における金属ナノ粒子を用いた触媒反応の開拓, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/10-12, 鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島)
4. 戸川裕介, 仲程 司, 藤原 尚, 半導体ナノ粒子とポリチオフェンからなるキラルハイブリッドナノチューブの合成と特性, 第66回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/10-12, 鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島)
5. 竹内規貴, 仲程 司, 藤原 尚, 光アンテナ機能を持つポルフィリンポリマーナノチューブの創成, 第64回高分子討論会, 2015/9/15-17, 東北大学川内キャンパス (仙台)
6. 山本圭一, 仲程 司, 藤原 尚, クリック反応によるポリマーナノチューブの表面修飾と機能化, 第64回高分子討論会, 2015/9/15-17, 東北大学川内キャンパス (仙台)
7. 岡崎健太, 仲程 司, 藤原 尚, ピレンを有する環状ジアミノセレニドの合成と蛍光特性, 第26回基礎有機化学討論会, 2015/9/24-26, 愛媛大学城北キャンパス (松山)
8. 吉田祐也, 仲程 司, 藤原 尚, Sn-ポルフィリンポリマーナノチューブおよび金属ナノ粒子複合体の合成と機能, 第26回基礎有機化学討論会, 2015/9/24-26, 愛媛大学城北キャンパス (松山)
9. 亀山元貴, 仲程 司, 藤原 尚, カチオン性キラルポリチオフェンナノチューブの不斉認識, 第45回複素環化学討論会, 2015/11/19-21, 早稲田大学国際会議場 (東京)
10. 佐藤祥太郎, 仲程 司, 藤原 尚, 配位結合部位を有するキラルポリマーナノチューブの合成と機能, 第45回複素環化学討論会, 2015/11/19-21, 早稲田大学国際会議場 (東京)
11. 今村考希, 亀山元貴, 仲程 司, 藤原 尚, 磁性・レドックス活性を有するポリマーナノチューブを用いた物質の輸送と

放出, 第 42 回有機典型元素化学討論会,
2015/12/3-5, 名古屋大学野依記念学術交
流館 (名古屋)

12. 齊藤勇大, 仲程 司, 藤原 尚, 新規ポ
リテルロフェンナノチューブの創製と特
性, 第 42 回有機典型元素化学討論会,
2015/12/3-5, 名古屋大学野依記念学術交
流館 (名古屋)
13. 岡崎健太, 仲程 司, 藤原 尚, Se-N 超
原子価結合を利用した新規レドックス応
答性蛍光分子の開発, 第 42 回有機典型元
素化学討論会, 2015/12/3-5, 名古屋大学
野依記念学術交流館 (名古屋)
14. 山中智博, 仲程 司, 藤原 尚, C2 キラ
ルポリチオフェンナノチューブの合成と
機能, 第 42 回有機典型元素化学討論会,
2015/12/3-5, 名古屋大学野依記念学術交
流館 (名古屋)

〔図書〕 (計 1 件)

- ① H. Fujihara, T. Nakahodo, Chemical Science
of pi-Electron System, Springer, 2015, 777.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 尚 (FUJIHARA, Hisashi)
近畿大学・理工学部・教授
研究者番号 : 30190101

(2) 研究分担者

仲程 司 (NAKAHODO, Tsukasa)
近畿大学・理工学部・講師
研究者番号 : 10375371

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :