

革新的有機無機ハイブリッドナノチューブの 実用化研究開発

報告者 大学院総合理工学研究科 物質系工学専攻 教授 藤原 尚
共同研究者 理工学部応用化学科 助教 仲程 司

1. 背景

ナノ空間を有するポリマーナノチューブは、ナノサイズポーラスアルミナをテンプレートとして、チオフェンやピロールの電解重合や化学重合より合成することができるが、チオフェンやピロールの基本骨格からなるポリマーナノチューブの構造と性質、機能化（光学活性体や不斉現象も含め）に関する研究は未開拓分野である。

一方、金属原子が数個から数百個集合した金属ナノクラスター（ナノ粒子）の性質や機能は、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クラスターは、次世代のナノおよびメソスケール超分子構造体のビルディングブロックとして非常に注目を集めている。本研究で取り扱う遷移金属ナノクラスターは、そのサイズに依存した独自の電子・幾何状態を有するため、反応基質の配位吸着過程や電子移動過程において単原子錯体やバルク金属とは全く異なる挙動をとることが知られているが、不明な点が多く、これからの学問領域である。

金属ナノクラスターとポリマーの特性を融合したナノチューブ複合体は革新的なナノマテリアル・ナノ触媒として期待できるが、研究は殆ど行われていない。一方、金属ナノクラスターを担持したカーボンナノチューブの触媒反応についての研究は活発に行われているが、金属ナノクラスターをカーボンナノチューブの外部表面に吸着や化学結合を介して固定化させた担持金属ナノクラスター触媒であり、担持される金属ナノクラスターのサイズ制御が難しいうえ、反応中に凝集が起こり易く、また、ナノチューブ内部空間を活用したものではない。

そこで、これらの問題点を解決するため、従前に全く例の無い、キラル金属ナノクラスターとポリチオフェンをナノチューブの構成ユニットとするキラルナノチューブ複合体（金属を担持していない）を創製することが出来れば、次世代の機能性触媒材料として、また、キラルナノ触媒設計における新概念の創出にも貢献できる。

2. 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変換を高効率で達成させるため、有機化学的見地から、ナノおよびメソスケールで内部構造・表面構造を精密に制御したナノ空間材料としてキラル金属ナノクラスターナノチューブ複合体を創製し、均一系、不均一系の触媒概念をナノ界面で融合することにより実現する機能集積キラルナノ触媒の創出を目指す。

3. 研究組織

総合理工学研究科物質系工学専攻・教授・藤原 尚
 理工学部応用化学科・助教・仲程 司

4. 研究方法・5. 研究成果

(1) 光学活性金属ナノクラスターの合成と触媒能：

光学活性なホスフィンを保護基とするパラジウムナノクラスターは、キラルホスフィン存在下、2価のパラジウムイオンを NaBH_4 で還元することによって合成した (Fig. 1)。合成した各光学活性パラジウムナノクラスターの粒子径を高分解能透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察したところ、(S)-BINAP-Pd ($1.6 \pm 0.2 \text{ nm}$)、(S)-TBINAP-Pd ($1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$)、(S)-SEGPHOS-Pd ($1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$)、(S)-DIOP-Pd ($1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$)、(S)-MOP-Pd ($1.5 \pm 0.2 \text{ nm}$)、(S)-ETP-Pd ($1.7 \pm 0.3 \text{ nm}$)であり非常に小さく、また分散性に優れていることが分かった (Fig. 2)。また、(S)-BINAP-PdナノクラスターのCDスペクトルは、コットン効果が観測され、キラルナノ界面の保持を確認した。

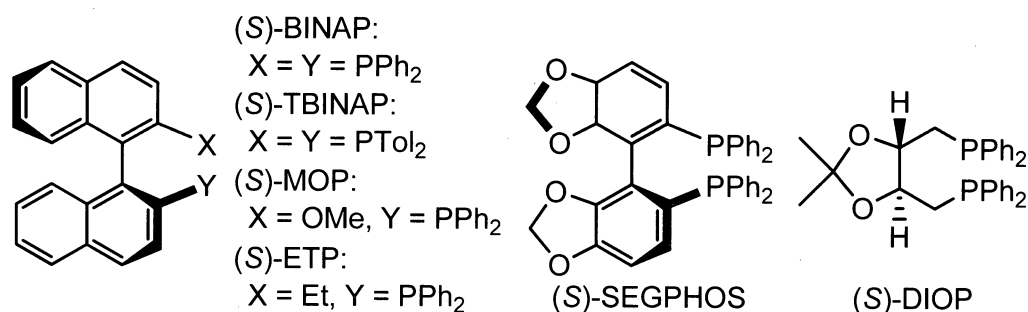


Fig. 1 Protective ligands of the chiral Pd nanoclusters (NCs). Tol = tolyl.

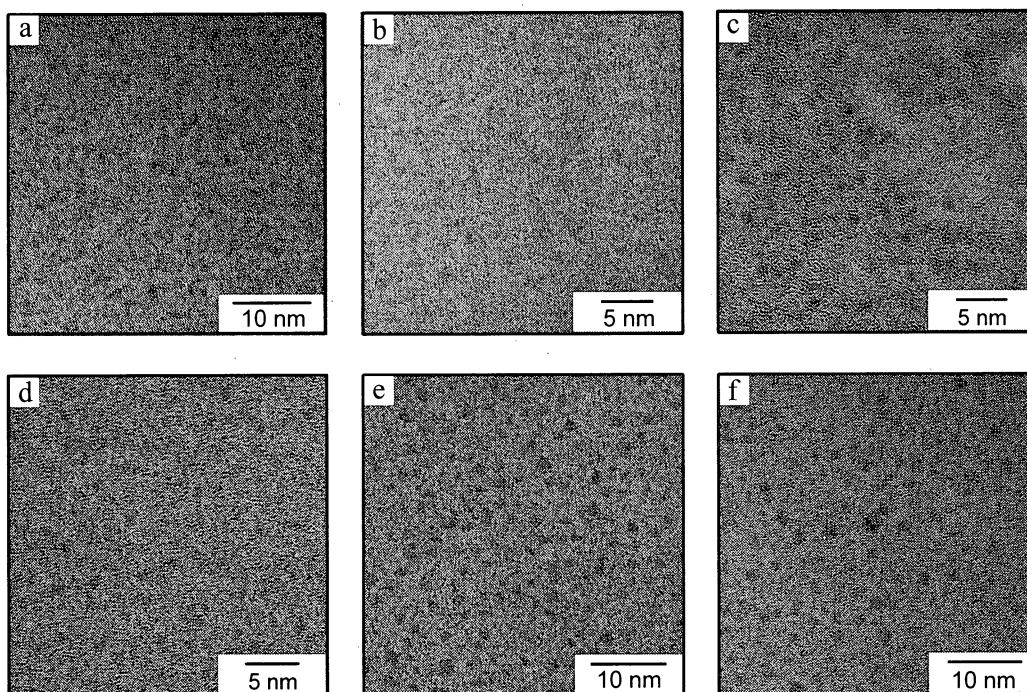
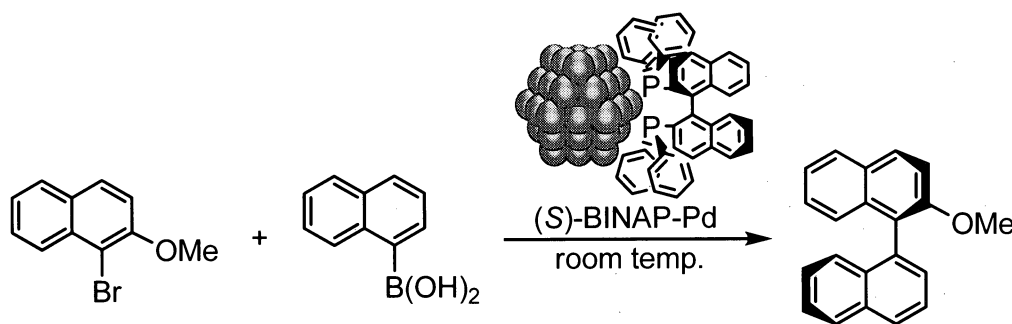


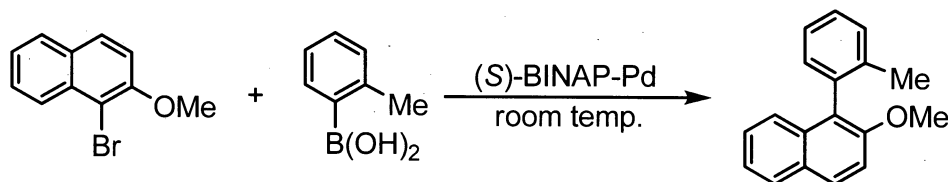
Fig. 2 TEM images of (a) *(S)*-BINAP-Pd, (b) *(S)*-TBINAP-Pd, (c) *(S)*-SEGPLHOS-Pd, (d) *(S)*-DIOP-Pd, (e) *(S)*-MOP-Pd, and (f) *(S)*-ETP-Pd.



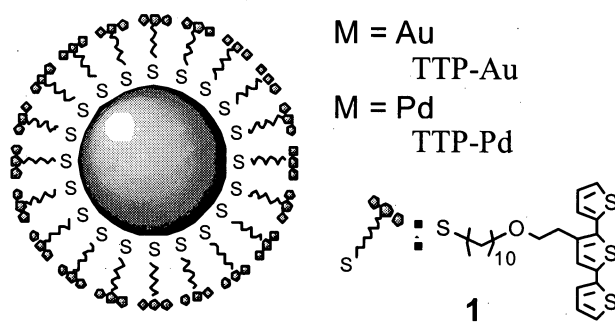
Scheme 1

これら合成した光学活性パラジウムナノクラスターの不斉触媒能を検討するため、有機合成化学において重要な炭素-炭素結合形成反応のひとつである不斉鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行った。一般に、鈴木-宮浦クロスカップリング反応はアリールボロン酸とハロゲン化アリールを塩基存在下、パラジウム錯体等を触媒として用い、加熱条件下で反応が行われている。また、金属ナノクラスターを用いて鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行った報告例もあるが、保護基にポリビニルピロリドン等のポリマーを用いて、加熱条件下で反応が行われている。更に、鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いて軸不斉を有するビアリール化合物を合成する研究も行われているが、反応

収率や不斉収率等の向上が難しく、多くの課題が残されている。しかしながら、我々が合成した(S)-BINAP 保護パラジウムナノクラスターを不斉鈴木-宮浦クロスカップリング反応の触媒として用いた結果、室温という温和な条件で、不斉カップリング反応が進行し、カップリング生成物を高いエナンチオ選択性かつ高収率で得られることが明らかとなった (Scheme 1)。また、Scheme 1 に示すカップリング生成物のエナンチオ選択性および収率は、触媒に用いたキラルホスフィン保護パラジウムナノクラスター [(S)-TBINAP-Pd, (S)-SEGPHOS-Pd, (S)-DIOP-Pd, (S)-MOP-Pd, (S)-ETP-Pd] によって差異が見られた。この結果より、パラジウムナノクラスターの粒子サイズがほとんど同じであることから、キラルホスフィンリガンド (Fig. 1) の効果がエナンチオ選択性・収率に影響することが明らかとなった。さらに、(S)-BINAP-Pd ナノクラスターは、Scheme 2 に示す反応においても室温で反応が進行し、報告されている単核金属錯体触媒よりも高いエナンチオ選択性かつ高収率でカップリング生成物を得た。



(2) 金属ナノクラスターハイブリッドポリマー膜 :



TTP-Au および TTP-Pd は、常法により合成したターチオフェニオール誘導体 (1) 存在下、それぞれ 3 価金イオンおよび 2 価パラジウムイオンを NaBH_4 で還元することによって合成した。合成した金属ナノクラスターの UV/vis スペクトル測定を行った結果、Fig. 1 に示すように TTP-Au は 251 nm と 348 nm に、TTP-Pd は 253 nm と 344 nm にターチオフェンに基づく吸収を観察し、金属ナノクラスター表面へのターチオフェンユニットの導入を確認した。更に TTP-Au においては、 $\lambda = 500$ nm 付近に金特有のプラズモン吸収を観察した。

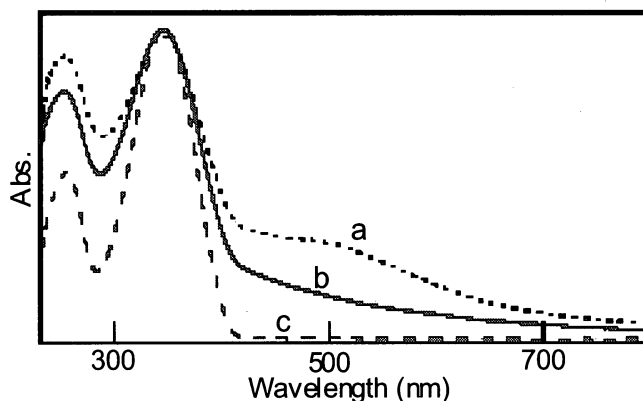


Fig. 1 UV/vis spectra (CH_2Cl_2 solution) of (a) TTP-Au, (b) TTP-Pd, and (c) **1**.

一方、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた観察では、各金属ナノクラスターの粒子径が、TTP-Au は直径約 1.8 nm、TTP-Pd は直径約 1.7 nm と非常に小さく、ともに粒子径分布幅の狭い、非常に分散性に優れた金属ナノクラスターであることが分かった (Fig. 2)。次に、電解重合によるグラッシーカーボン電極への金属ナノクラスターの集積化を目的として、TTP-Au (10 mg) を 0.1 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液 (10 ml) に溶解し、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、ターチオフェン骨格に基づく酸化応答を +0.71 V (vs. Ag/0.1 M AgNO_3) に観測した。また、多重走査を行うことで、ピーク電流値の増大が見られ、TTP-Au が電解重合を介し、電極表面に集積していることが示唆された。

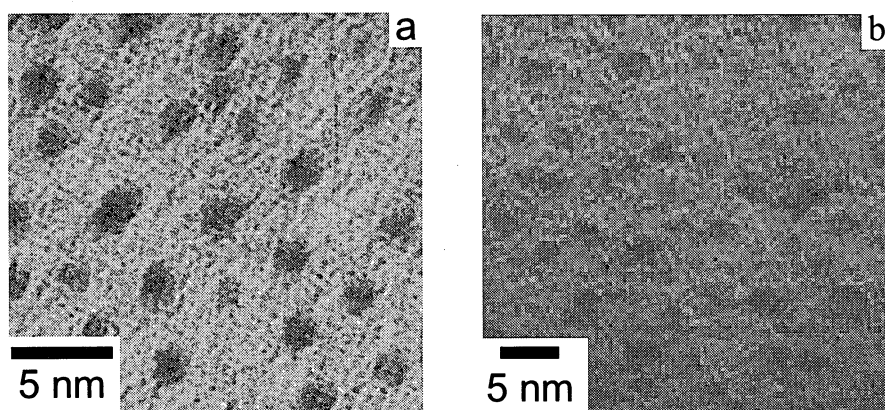
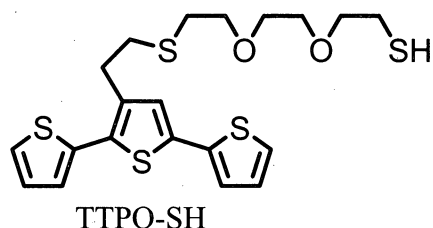


Fig. 2 TEM images of (a) TTP-Au and (b) TTP-Pd.

(3) 金属ナノクラスターポリマーハイブリッドナノチューブの合成と構造 :

常法により合成したターチオフェンオリゴエチレンオキシチオール (TTPO-SH) 存在下、3 価の金イオンおよび 2 価のパラジウムイオンを NaBH_4 により還元することで、TTPO-SH を保護基とする金ナノクラスター (TTPO-Au) およびパラジウムナノクラスター (TTPO-Pd) を合成した。合成した各金属ナノクラスターを透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察したところ、TTPO-Au の粒子径は約 2.3 nm、TTPO-Pd の粒子径は約 2.7 nm であり、分散性に優れた粒子であることが分かった (Fig. 1)。次いで、細孔径約 200 nm のポーラスアルミナをテンプレートとして、1.0 V の電圧を印加する事により、各金属ナノクラスターの電解重合を行い、金およびパラジウムナノクラスター - ポリマーナノチューブ複合体 (TTPO-Au-NT, TTPO-Pd-NT) を合成した。その後、ポーラスアルミナを水酸化ナトリウム水溶液で溶解し、得られたサンプルを走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。その結果、直径約 200 nm で極めて直径の分布幅の狭いポリマーナノチューブの生成が確認できた (Fig. 2)。そこで、得られたポリマーナノチューブの構成元素を調べるために、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を行ったところ、各金属ナノクラスターの構成元素に対応する元素の存在が確認できた。さらに、TTPO-Au-NT および TTPO-Pd-NT の UV-vis スペクトル測定を行ったところ、それぞれ 550 nm 付近および 450 nm 付近にポリチオフェンに基づく吸収が見られた。以上の結果から、SEM 観察によって確認したチューブ状の物質は、間違いなく TTPO-Au および TTPO-Pd をモノマーとして成長した、金属ナノクラスター - ポリマーナノチューブ複合体であることが分かった。次に、TTPO-Au-NT および TTPO-Pd-NT の TEM 観察を行ったところ、TTPO-Au-NT の膜厚は約 50 nm、TTPO-Pd-NT の膜厚は約 45 nm であり、それぞれのナノチューブは均一な膜厚および内部空間を有することが明らかとなった (Fig. 3)。

一方、金属ナノクラスター - ポリマーナノチューブ複合体の更なる機能化を図るうえで、チューブ内部における特異な不斉ナノ空間の構築を目指し、ターチオフェンキラルホスフィン保護パラジウムナノクラスターを合成し、これを電解重合することで、内部にナノサイズの不斉空間を有する新規機能性ポリマーナノチューブ複合体の合成に成功した。

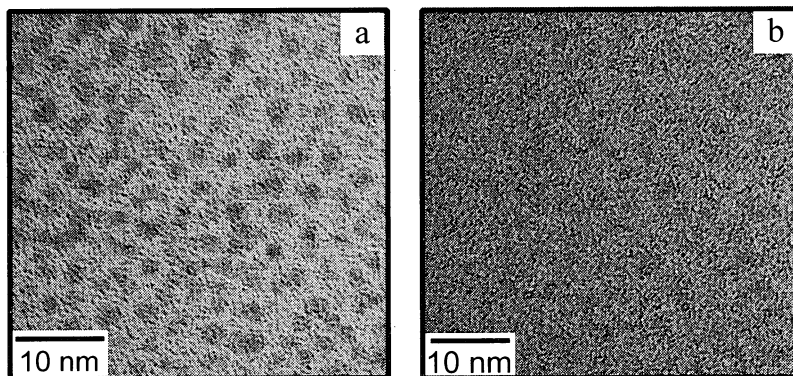


Fig. 1 TEM images of (a) TTPO-Au and (b) TTPO-Pd.

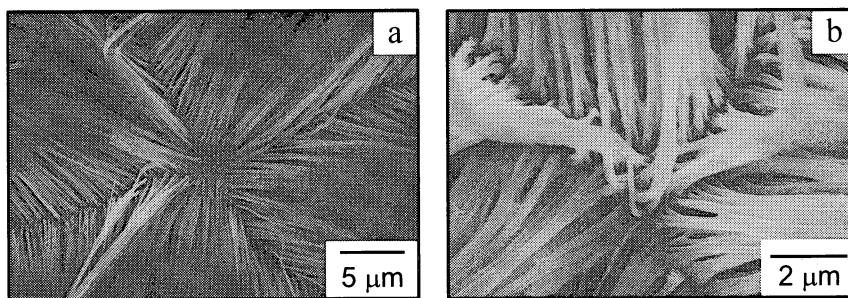


Fig. 2 SEM images of (a) TTPO-Au-NT and (b) TTPO-Pd-NT.

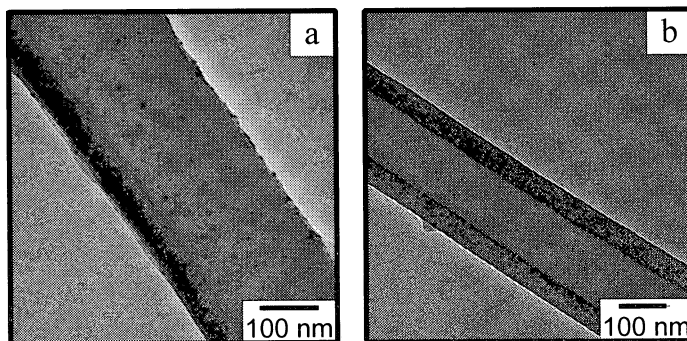


Fig. 3 TEM images of (a) TTPO-Au-NT and (b) TTPO-Pd-NT.

6. 今後の展開

本法では、チューブ内中空でナノサイズ物質やナノ粒子の包接が可能で、カーボンナノチューブと大きく異なる点である。本研究での成果は、ナノチューブを基盤とする革新的キラルナノ触媒およびメソスケールキラル集合系を開発するための合理的な研究戦略の指針と成るだけでなく、ナノおよびメソキラル空間材料創成に役立つものと確信する。よって、本研究成果を基に実用化に向けて研究を進めていく。