

共同利用研究ハイライト

コヒーレントシンクロトロン放射光の テラヘルツ電場検出

片山 郁文 横浜国立大学工学研究院 准教授、 芦田 昌明 大阪大学大学院基礎工学研究科 教授

テラヘルツ（遠赤外）領域には、強誘電体のソフトモードや磁性体のマグノン、超伝導ギャップなど、物性特徴づける素励起が多数存在している。また、たんぱく質など巨大分子の振動モードや水和水の応答が観測されるなど生命活動とも密接にかかわっており、生物・化学の分野でも重要な周波数領域である。近年その新しい分光法として、超短パルスレーザーを用いてコヒーレントなテラヘルツ波を簡便に発生・検出する手法が開発され、盛んに研究が行われるようになった^[1]。この手法は電磁波の強度を測定する場合とは異なり、電磁波の強度と位相が同時に測定できるため、物質の屈折率の実部と虚部を一挙に決めることができるという利点がある。最近では6 fs以下という非常に短いパルス幅のレーザーを用いることで、このような時間領域の分光が170 THzという近赤外領域までも可能であることが示されている^[2,3]。また、これらのテラヘルツ波はパルス状の電磁波であることから、光励起後の物質の変化を時間分解しながら観測する^[4]、高い電場強度を利用して非線形性を探るなど^[5]、これまでの光源では行うことが難しかった分光が可能となってきた。例えば我々のグループでは、チタン酸ストロンチウムという誘電体で強誘電相転移にかかわるソフトモードを高強度のテラヘルツ波で励起すると、その振動が強誘電相転移に匹敵する大振幅にまで励振され吸収スペクトルが高周波シフトすることを見出した^[5]。これは高強度のテラヘルツ波によって物質に大きな変化を引き

起こすことが可能であることを意味しており、新しい物性発現、反応制御への応用などが期待できることを示している。

そのような中でシンクロトロンパースの発生手法は高強度化が期待できる光源の一つとして注目される。特に分子研のUVSORで行われているレーザーバンチスライシング（LBS）法は、レーザーパルスを波形整形して狭帯域・

高強度テラヘルツ波を発生することができ^[6]、X線から赤外まで非常に広いスペクトルを持った放射光と組み合わせた実験も可能であるなど、興味深い特性を備えている。しかしながら、これまでの研究はボロメータなどの強度検出器を用いたものがほとんどであり、コヒーレントな電磁波を発生させることで電場検出が可能になるという利点を活かしきれていなかった。そこで本

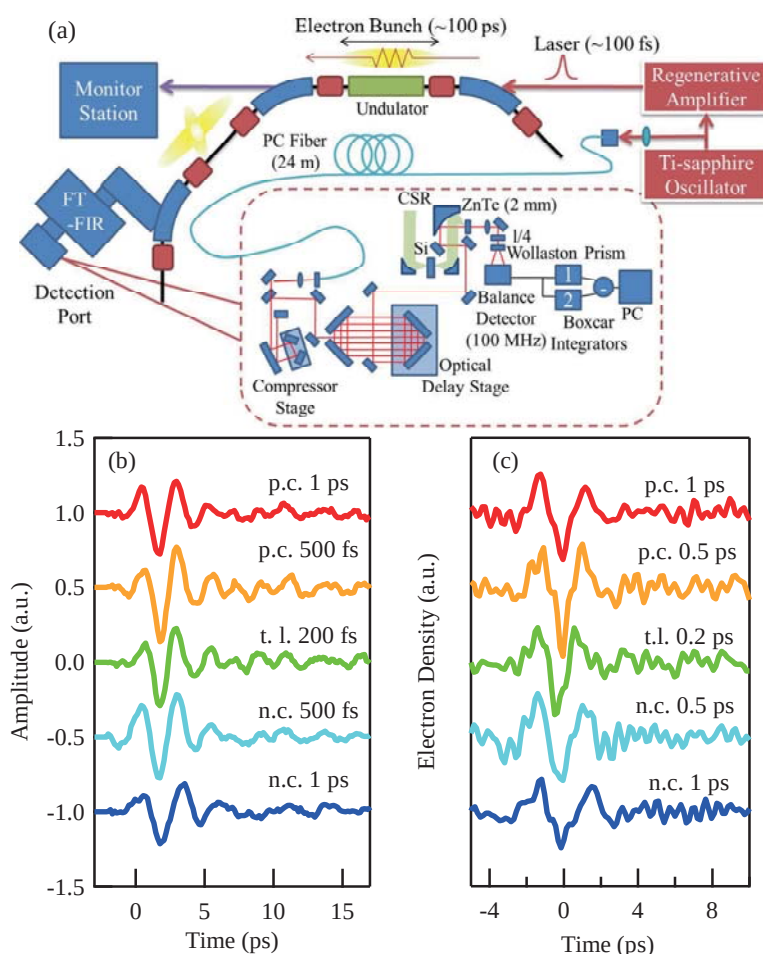


図 (a)CSRの電場検出実験装置図。(b)得られた電場波形とそのパルス幅に対する依存性。正チャープ(p.c.)、負チャープ(n.c.)、及び最短パルス(t.l.)の場合の結果を示した。(c)電場波形から逆算した電子バンチの密度分布。

研究では、超短パルスレーザーをベースにした電場検出手法をコヒーレントシンクロトロン放射光 (CSR) に適用し、その電場検出を行うことを目的とした^[7]。

実験ではLBS法に用いている再生増幅レーザーのシード光を電場検出のプロブとして用いた (図(a)参照)。これはシード光が高い安定性を持っており、ファイバを用いて伝送が可能であること、また適切に分散補償を行うと短いパルス幅を実現できることなどからである。CSRとプロブ光を電気光学結晶 (ZnTe) に集光し、CSR電場によって誘起された屈折率変化をプロブ光の偏光回転として検出した。

図(b)は測定で得られた電場波形である。これをフーリエ変換して得たスペクトルは、ボロメータを用いて遠赤外領域のフーリエ変換干渉分光計 (FT-FIR) を用いて測定したスペクトルと良い一

致を示した。このことはCSRが実際にコヒーレントな光源であり、同じ波長の電磁波が再現性良く繰り返し発生されていることを示している。

また、CSRの電場波形はバンチの電子密度分布を反映している。図(c)はこのことを利用してCSRの電場波形に透過光学系の補正を行った上で、電子バンチの形状を逆算したものある。図を見ると、LBS法によって、電子バンチにディップができていることがわかる。また、そのディップの幅は励起レーザーのパルス幅を広げるとそれに合わせて広がることもわかった。

このように、CSRの電場波形が検出できるということは、この手法が電子バンチにおけるピコ秒オーダーの微細構造をモニターする新しい手法として応用できるということを示している。さらに、今後CSRの強い電場強度を利用して、非線形のテラヘルツ分光法

や、テラヘルツポンプ、放射光プローブ、放射光ポンプ、テラヘルツプローブなどの新しい応用を試みる際にも電場検出法は重要となるであろう。また、今回用いたファイバによる短パルスレーザーの伝送手法は、他のポートで超短パルス光を用いた実験を行いたい場合にも非常に有用である。今後はこのように放射光と同期したレーザー光源が多数のポートで利用され、レーザーと放射光を組み合わせたより高度な超高速分光実験などに活用されることを期待している。

本研究は分子研UVSORの阿達正浩氏、木村真一准教授、加藤政博教授、KEKの島田美帆氏、京都大学の全炳俊氏、名古屋大学の山本尚人氏、保坂将人准教授らと共同で行いました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Tonouchi, *Nature Photon.* **1** (2007) 97.
- [2] I. Katayama et al., *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 021105.
- [3] E. Matsubara et al., *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 011105.
- [4] R. Huber et al., *Nature*, **414** (2001) 286.
- [5] I. Katayama et al., *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 097401.
- [6] S. Bielawski et al., *Nature Phys.* **4** (2008) 390.
- [7] I. Katayama et al., *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 111112.



片山 郁文 (かたやま・いくふみ)

兵庫県生まれ。2006年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了。博士 (理学)。
大阪大学基礎工学研究科21世紀COE特任助教、横浜国立大学学際プロジェクト研究センター特任教員 (助教) を経て、2012年から横浜国立大学工学研究科准教授。専門は光物性物理学。超短パルスレーザーを用いた新しい分光法の開発や、超高速ダイナミクスを行っている。最近ではさまざまな物質のテラヘルツ応答や、コヒーレントフォノンに興味を持って研究を進めている。



芦田 昌明 (あした・まさあき)

京都市生まれ。1991年京都大学大学院理学研究科博士後期課程中退。理学博士 (京都大学)。
京都大学理学部助手、科学技術振興事業団五神協同励起プロジェクト研究員、通信総合研究所関西先端研究センター研究員、2003年大阪大学大学院基礎工学研究科助教授 (2007年より准教授) を経て、2010年から大阪大学大学院基礎工学研究科教授。専門は光物性物理学。ナノ構造物質や強相関電子系に興味を持って研究を進めている。広帯域・高強度テラヘルツ時間領域分光法の開発とその応用に力を入れている。

希土類発光ソフトマテリアルを用いた可視域カラーチューニング材料の開発

西山 桂 島根大学教育学部 准教授

1. はじめに

私たちは、「紫外線で励起すると、得たい波長でカラフルに発光するソフトマテリアルの開発」を目指している。具体的には、希土類-有機錯体をオルガノゲル中に高濃度で分散させることにより実現する。今回の材料合成過程では、有機分子1個1個が自己組織化によりゲルを形成し、やがて錯体を巻き込んで「発光カラーチューニング」という機能を獲得している。本研究は、このような化学プロセスに関与する分子の統計力学や量子化学を整理して「ものづくり」に役立てようとしており、分子科学基礎論と深く結びついたテーマでもある。

2. オルガノゲルを活用した発光ソフトマテリアル

2-1. 発光体ホスト材料としてのオルガノゲル

まず我々は、希土類錯体（図1）を合成した。紫外線で有機配位子を励起すると、色純度の高い希土類由来の発光線を得た。希土類を、既使用したTb, Euに加え、Ce, Dy, Sm などと変化させることによって、青色～緑色～橙色

～赤色と可視光全域にわたる発光線が得られると期待される。

さて、希土類錯体を発光デバイスとして用いる場合、その発光強度を高めるためには、「発光体を高濃度で媒体中に分散させる」ことが重要である。しかし従来は、分散媒体として溶液やシリカガラスを使用したので、次の問題点があった。

●希土類錯体と分散媒体との相互作用が強すぎる

溶液中に分散させた場合、溶媒分子が錯体に影響を与える。結果として発光強度が弱くなるとともに、発光挙動の予測が困難。

●ガラス生成時の酸・塩基反応による発光体の破壊

錯体はケイ素材料とともに、強酸や強塩基を使ってガラス化させるので、反応中に容易に破壊される。

そこで本研究では、以下の解決方法を見出した。

(1) 分散媒体として、オルガノゲルを使用（図2）

錯体を高濃度で配列でき、しかも成

型が容易なソフトマテリアル分散媒体を使用。このゲルは、小さな有機分子が有機溶媒中で自己組織化した材料である。

(2) 発光体の有機配位子の最適化

錯体をゲル中に配列させた場合でも、有機配位子が効率的に紫外励起光を集光できるアンテナとして働き、かつ、励起状態でゲルと相互作用しないように設計。

(3) 発光体と分散媒体との間の相互作用を極小化

色純度の高い、シャープな色合いの発光体を開発。結果として、従来の無機材料では対応していない発光カラーチューニングを実現。

以上の手法によって、従来の技術的課題を解決できる。しかも、希土類錯体をオルガノゲルの中に実装するとき、自己組織化によって自発的にゲル化するので、穏和な条件下で合成プロセスが制御できることも特徴である。

2-2. 発光カラーチューニング

図3に、希土類錯体をオルガノゲル中に実装した様子を示す。*m*-キシレン

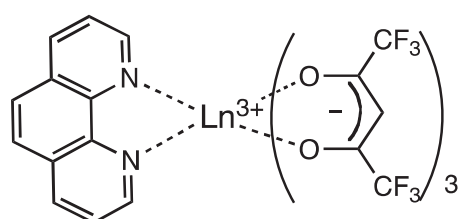


図1 希土類錯体発光体。Ln = Tb, Eu など。

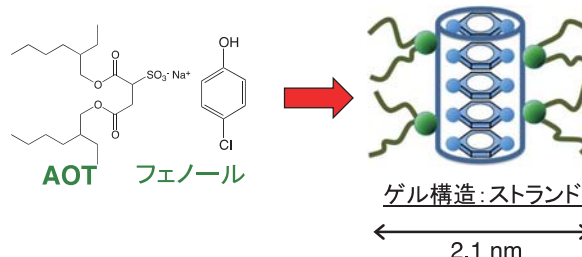


図2 オルガノゲル構造の模式図。実際には、ストランド構造がさらに集合したファイバー束構造（直径：数100 nm）を用いる。

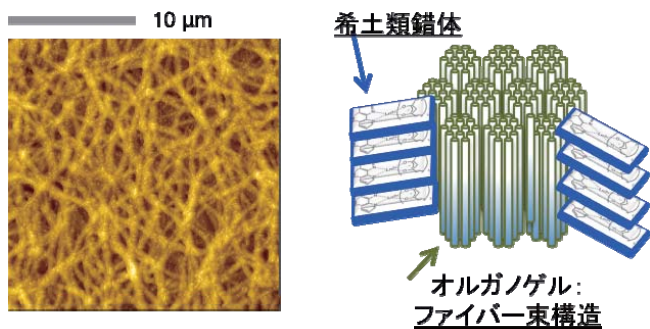


図3 (左) オルガノゲルのSPM像。(右) ファイバー束構造に、発光体を実装する模式図。ゲル構造の外側に実装されている。

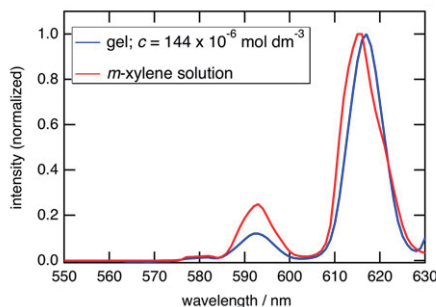


図4 (左) 希土類錯体をオルガノゲル中に実装して得られた、発光カラーチューニング。(右) 発光スペクトル。

を溶媒とするオルガノゲルに、Tb, Eu 錯体を埋め込んだところ、SPM像で見えているファイバー束構造の最外部に配列していることが分かった。しかもゲル中では、従来の溶液中と比べて発光強度が10倍以上強くなることも明らかになった。その理由は、ゲルは発光体を高濃度で分散できるからである。

一方、図4にTb(緑色)とEu(橙色)発光体を混合して、中間色(黄色)を得たカラーチューニングの様子を示す。発光スペクトルを解析した結果、ゲル中に実装された希土類錯体は、励起状態でエキシマーを形成するなどの相互作用をせず、それぞれ独立して発光することが分かった。すなわち、錯体とゲルとの間の相互作用を極小化しているので、色純度の高い素子を活用したカラーチューニングに最適であることという特徴を持つ。またゲル中では、溶液中と比べ、発光スペクトルの半値幅

が10%以上狭く、色純度が高い。このことも、オルガノゲルを分散媒体として使用する利点である。今後は、ゲル中での発光メカニズムの詳細を明らかにするとともに、可視域フルカラーチューニングの実現を目指した研究を展開したい。

3. 分子研と共同利用研究を行って

以上は、嘉治寿彦助教、平本昌宏教授と行った分子研協力研究、及びナノネット事業の成果の一部である。また筆者は平成23年度までの協力研究で、吉田紀生助教(現・九州大学准教授)、平田文男教授(現・立命館大学)とともに、統計力学-量子化学(RISM-SCF)理論を用いた発光スペクトル予測を実施しており、本研究の立案に活かされている。さらに平成24年6月には、アジア連携分子研研究会「溶液・ソフトマターの新局面: 実験及び理論研究手

法の開拓と新規物性探索への展開」を開催した。一方、筆者が主宰する研究室の学生は将来、小中学校の理科教師を目指しており、学生に分子研での最先端研究を垣間見させる教育効果も計り知れない。以上のように、私も分子研の様々な共同利用制度の恩恵を十二分に受けており、心から御礼申し上げたい。また本成果は、当研究室の原田聖特任講師との共同研究によるものである。



にしま・かつら

大阪大学大学院基礎工学研究科退学後、平成8年阪大VBL助手、平成9年博士(理学)取得、平成16年島根大学教育学部講師、平成21年同准教授(現在に至る)。この間、分子研客員准教授(平成22年)。現在の研究テーマは、発光希土類ソフトマテリアルの新規合成、希土類ナノ構造体のモルフロジー制御、及び統計力学(RISM)理論を用いたソフトマターの物性解析。

参考文献

- [1] K. Nishiyama, T. Hanamoto, H. Shigematsu, K. Kitada, K. Iketaki, T. Kaji and M. Hiramoto, *Chem. Lett.* **39**, (2010) pp. 974-975.
- [2] K. Nishiyama, K. Takata, K. Watanabe and H. Shigematsu, *Chem. Phys. Lett.*, **529**, (2012) pp. 39-44.

近接場光照射によるナノスケールでのポリジアセチレン薄膜の生成

坂本 章 埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門 准教授

様々なタイプのジアセチレン誘導体 ($R_1-C\equiv C-C\equiv C-R_2$) は、紫外光照射や γ 線照射により光重合反応を起こし、共役 π 電子系をもつ高分子 (ポリジアセチレン) を形成する (図1)。ポリジアセチレン (PDA) は、導電性や非線形光学効果を有するため、有機電子デバイスや非線形光学デバイスなどへの応用が提案されている。したがって、ポリジアセチレンへの光重合反応をナノスケールで実行・制御できれば、ナノスケールでの電子デバイスや光導波路の作製に活用できる可能性がある。

岡本グループが装置開発とそれを用いた先端的な研究を行っている近接場光学顕微鏡 (SNOM) は、光の回折限界を超える空間分解能で試料の光学的なイメージを測定しながら、同時に試料表面の形状像についての情報も得られるユニークな装置である。また、近接場光を用いることにより、光の回折限界を超える空間分解、すなわちナノスケールで光加工 (光重合反応やCVD、光化学エッチングなど) を実行することも可能となる。

我々は、長鎖付きジアセチレン化合物のLB膜に対してSNOMを用いて近接場光を照射することにより、ナノスケールで光重合反応を誘起することを計画した。そして、近接場光ファイバプローブの開口からフェムト秒近赤外パルス光を照射しながら、プローブを単量体LB膜すなわち長鎖ジアセチレン誘導体 (10,12-ペンタコサジイン酸カドミウム塩、CdPA) のLB膜表面上を走査すると、二光子誘起光重合反応が進行することを見出した (図2、J.

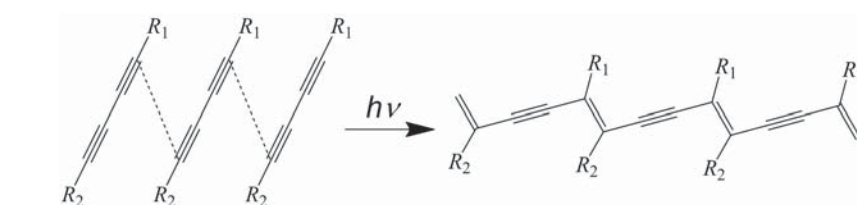


図1 ジアセチレン誘導体の光重合反応 (模式図)

Phys. Chem. C, **115**, 6190 (2011))。本稿では、主にこの研究成果について述べる。

CdPAの単量体LB膜を石英基板上に作成し、アニーリング処理を施したものを試料とした。開口型SNOMを用いて、光ファイバプローブの開口部から単量体LB膜にフェムト秒近赤外パルス光を照射し、二光子誘起光重合反応を励起した。

アニーリング処理を行ったCdPA LB膜の形状像を図3(a)に示す。高いドメインと低いドメインが観測され、その高低差は約5 nm (CdPA2層分に対応) であった。CdPA LB膜に、780 nmのフェムト秒パルス光を、近接場光ファイバプローブの開口から照射しながら試料を走査して得た発光像を図3(b)に示す。発光は、CdPA LB膜が存在する高いドメインからのみ観測された。

その励起光強度依存性から、発光は近赤外パルスの二光子によって誘起されたものであることがわかった。また、観測された発光スペクトル (図4(a)) は、過去に報告されたPDA単分子膜の蛍光スペク

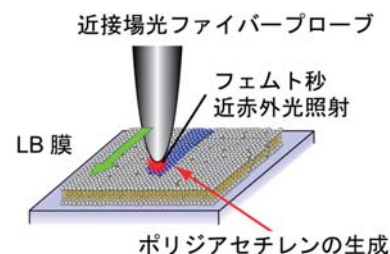


図2 フェムト秒近赤外パルス光の近接場照射によるポリジアセチレンの生成 (模式図)

トルと良く一致する。

次に、二光子誘起発光が観測された膜について633 nm (CW) 励起で測定した発光スペクトルを図4(b)に示す。~640 nmに極大をもつブロードな発光 (PDA膜からの蛍光) に加え、青矢印でマークしたシャープな発光ピーク (696 nmと728 nm) が観測された。これらの励起光からの波数シフトは、そ

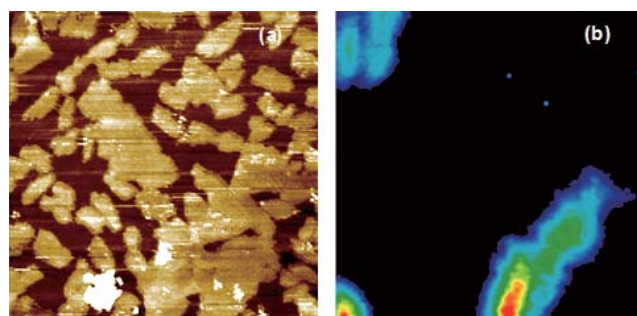


図3 CdPA LB膜の(a)形状像と(b)二光子誘起発光像 (780 nm励起) [10 μ m $\times$ 10 μ m]

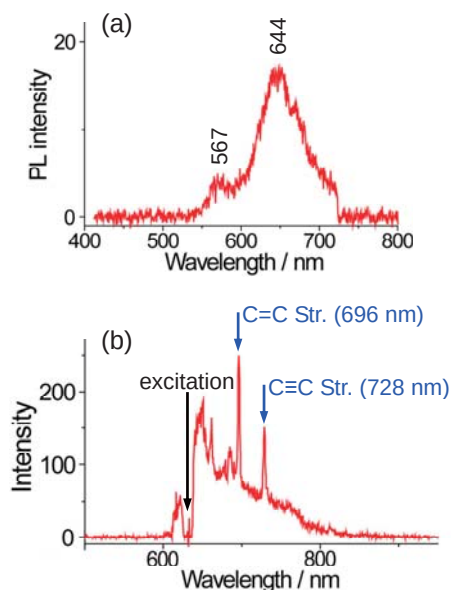


図4 PDA膜の(a)二光子誘起発光スペクトル(780 nm励起)と(b)発光スペクトル(633 nm励起)

それぞれ 1430 cm^{-1} と 2060 cm^{-1} であり、PDA骨格のC=C伸縮振動とC≡C伸縮振動によるラマン散乱に帰属される。PDAに特徴的な蛍光とラマンバンドが観測されたことから、CdPA LB膜にフェムト秒近赤外パルス光を近接場光として照射することによって、PDA膜を生

成することができたといえる。

重合に関与する光子の数を見積もったところ、Cd PAからPDAへの重合は、近赤外光による二光子励起を経て引き起されていること（すなわち二光子重合であること）がわかった。また、CW近赤外光を近接場照射する実験ではPDAは生成しなかった。したがって、CdPA LB膜のPDA膜への重合は、近赤外光照射による熱によって引き起されたのではない。

本稿で紹介した研究成果は、単量体LB膜にフェムト秒近赤外パルス光を近接場照射することで、任意の位置にPDA膜をナノスケールで生成できることを意味する。現在は、この二光子誘起光重合反応を利用して、ナノスケール光導波路の作製を目指した協力研究に取り組んでいる。

最後に、分子科学研究所の共同利用（協力研究）について少しだけ述べる。私のグループの場合、教員は私1人なので、研究室の大学院生は、普段の研究活動の中でほとんど私以外の研

究者と議論する機会がない。したがって、協力研究に対しては、先端的な装置を使わせていただけるという研究的な面からも感謝しているが、大学院生が分子研の先生方やポスドクの方々と接し、研究について議論する機会を与えていただけるという教育的な面からも、とても感謝している。



さかもと・あきら

1994年 東京大学大学院理学系研究科博士課程化学専攻修了、博士（理学）。東京大学大学院理学系研究科 助手、埼玉大学理学部 助手、講師、助教授を経て、2006年より現職。専門は、物理化学、分子分光学、構造化学。最近、年に1回くらい、研究室のメンバー全員で浦和レッズ観戦[@埼玉スタジアム2002]に行く。

共同利用研究ハイライト

直鎖ポリスチレン - 金属ナノ粒子複合体の簡便な調製法

大高 敦 大阪工業大学工学部応用化学科 講師

1. はじめに

これまでに金属触媒を用いた数多くの触媒反応系の開発により、多種多様な化合物を狙い通りに合成することが可能となっている。これらの反応は、反応系が均一系となる有機溶媒中で行うのが一般的であり、多くの有用な反応がそのような条件で開発されてきた。しかし近年、グリーンケミストリーの観点から可燃性や揮発性が有り人体にも悪影響を及ぼす有機溶媒に代えて、水を媒体とする反応が注目されている^[1]。また触媒反応に

用いる金属は枯渇性資源であるため高価なものが多く、さらに生成物への金属種の混入は特に医薬品合成の分野で問題であるため、金属触媒の回収および再利用も重要な検討課題とされている。

1980年代初頭に金属ナノ粒子の有用性が明らかになって以来、金属ナノ粒子の実用化も加速度的に進んでいる。このような金属ナノ粒子は、原子、分子およびバルク材料とは異なる機能発現の最小単位をもっている点が特長であり、最大のセールスポイントといえることができる。

しかし、ナノ粒子の状態はもともと準安定相であり、自発的にはナノ粒子の凝集により安定化に向かう。したがって、何らかの自由エネルギーバリアを用意しなければ、たちまちのうちに凝集が進み、長期間継続して金属ナノ粒子を利用することはできない。金属ナノ粒子の安定化を目指してすでに多くの手法が開発されているが、その際、ナノ粒子の機能を最大限利用するためには、トポロジー（粒子形と粒子径）を均一に制御することが必要であり、その実現には安定化に

用いる材料や物質の構造に規則性を備えていることがきわめて重要である。これまでにデンドリマー、界面活性剤、ミセル、マイクロエマルジョン、および固相担体などで安定化された金属ナノ粒子が報告されており、これらの安定化剤はそれぞれの次元で規則性をもっているものの、安定化剤の合成や触媒の調製に手間がかかる。さらに、これらの安定化した金属ナノ粒子を触媒として利用した場合、担体からの金属ナノ粒子の脱落およびOstwald Ripeningによる粒子径の増加により、多くの場合、触媒の再利用に伴って反応活性が低下する。

我々の研究グループでは、触媒として再利用可能な金属ナノ粒子の開発とともに、それらの簡便な調製法についても種々検討を行っている。研究を遂行する上で、調製した金属ナノ粒子の粒子径を確認することは不可欠であり、我々は分子科学研究所の透過型電子顕微鏡(JEM 2100F)を使わせていただき、粒子径の確認を行っている。本稿では、その成果の一部を紹介させていただきます。

2. 直鎖ポリスチレン-PdOナノ粒子複合体の調製

高分子合成における分散重合法^[2]やPdナノ粒子が疎水性粒子表面に沈着しやすいこと^[3]に着目し、疎水性高分子存在下、水溶性の前駆体から金属ナノ粒子を発生させると、金属ナノ粒子がポリマーマトリクス内に瞬時に保持さ

れ、粒径の揃った高分子-金属ナノ粒子複合体が得られると考えた。また芳香環の π 電子雲によって金属ナノ粒子が安定化できること^[4]、種々の分子量の単分散な直鎖ポリスチレンが入手可能であることに加え、合成も容易であることから、安定化剤として直鎖ポリスチレンを選んだ。さらに疎水性のポリスチレンは水中では凝縮状態をとるため、水中での反応においては金属ナノ粒子の脱落および粒子径の増加が抑えられるとともに、架橋されていないため疎水性基質のポリマーマトリクス内への浸入が容易であると期待できる。

種々検討を行った結果、酢酸パラジウムおよび直鎖ポリスチレン($M_n = 6.0 \times 10^3$)を $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の炭酸カリウム水溶液中に添加し、 90°C で1 h攪拌するのみで、直鎖ポリスチレン上に固定化されたパラジウムナノ粒子の調製に成功した^[5]。ICP-AES測定により、ポリスチレンに対するPdの固定量を測定したところ、 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ であることが分かった。またXRD測定によりナノ粒子の組成がPdOであることを確認し、さらにTEM観察より、粒子径が $2.3 \pm 0.3 \text{ nm}$ であることを確認した。

ポリスチレンの分子量や架橋部位がPdOナノ粒子の固定化へどのような影響を及ぼすのかについて検討を行ったところ、直鎖ポリスチレンの分子量の増大に伴ってパラジウム固定量は減少し、架橋ポリスチレンを用いると、パラジウム

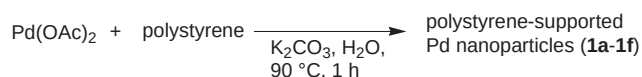
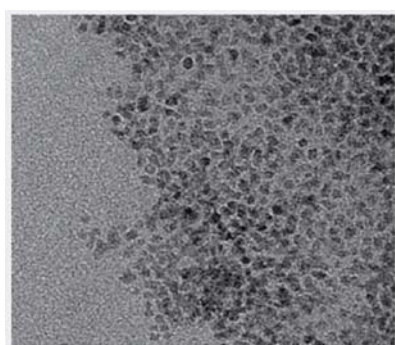
固定量はさらに低下した。一方、PdOナノ粒子の粒子径はポリスチレンの分子量や架橋部分の存在に関係なく、ほぼ同様の値であることがTEM観察により明らかとなった。

一般に高分子に安定化された金属ナノ粒子の調製には、①高分子の合成、②配位子部位の導入、③金属種を高分子に配位させた後還元、などの操作が必要であるが、本手法はこれらの操作がすべて不要である非常に簡便な調製法といえることができる。

3. 触媒反応への応用

上記のように直鎖ポリスチレン存在下、酢酸パラジウムを水中で熱分解するだけで、直鎖ポリスチレン-PdOナノ粒子複合体(PS-PdONPs)が容易に調製できることが明らかとなったので、次に調製したPS-PdONPsの触媒としての有用性について検討を行った。PS-PdONPs(Pd量: $1.0 \text{ mol}\%$)存在下、プロモベンゼンと

-メチルフェニルボロン酸との鈴木カップリング反応を水酸化カリウム水溶液中 80°C で行ったところ、わずか1 h後にカップリング生成物が定量的に得られた。また反応終了後に反応溶液を熱し過すだけで触媒は回収でき、さらにカップリング生成物も、ろ液を冷却すると結晶として析出してくるので、容易に単離できる。つまり、この反応系は反応および処理に全く有機溶媒を用いない環境負荷が小さい有機反応である。また、



polystyrene	PS-PdNPs	loading of Pd ^a /mmol·g ⁻¹	size of Pd ^b /nm
linear ($M_n = 6.0 \times 10^3$)	1a	2.5	2.3 ± 0.3
linear ($M_n = 1.8 \times 10^4$)	1b	1.8	2.2 ± 0.3
linear ($M_n = 3.8 \times 10^4$)	1c	1.5	2.2 ± 0.3
linear ($M_n = 9.6 \times 10^4$)	1d	1.0	2.1 ± 0.2
linear ($M_n = 4.3 \times 10^5$)	1e	0.4	2.2 ± 0.2
cross-linked (2% DVB)	1f	0.3	2.4 ± 0.2

図 直鎖ポリスチレン-PdOナノ粒子複合体のTEM画像および鎖長・架橋の影響

反応溶液中へのPdの溶出が起こっていないこと、およびPdが定量的に回収できていることをICP-AESにより確認した。さらに、触媒の再利用性についても検討を行ったところ、10回の反応まで活性の低下は全く認められなかった。回収した触媒のTEM観察を行ったところ、反応前と比べ粒子径の変化も見られなかった。以上のことから、簡便な方法により調製した直鎖ポリスチレン-PdOナノ粒子複合体は、水中での鈴木カップリング反応に高い触媒活性を示し、さらに再利用性も高いことが示唆された。

なお、PS-PdONPsは鈴木カップリング反応のみならず、Heck反応、菌頭カップリング反応、ベンゾフラン合成においても高い触媒活性と再利用性を有することを確認している^{[6]-[8]}。

4. ポリスチレン-Ptナノ粒子複合体の調製と触媒活性評価

直鎖ポリスチレン存在下、水酸化カリウム水溶液中、フェニルボロン酸を用いて塩化白金酸カリウムを還元すると、直鎖ポリスチレン-Ptナノ粒子複合体(PS-PtNPs)が得られる^[9]。得られた固体のXRDパターンは、ポリスチレンおよびPtによる回折パターンと一致した。またTEM観察やICP-AES測定により、粒子径が 2.3 ± 0.4 nm

であること、およびPt含有量が $2.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ であることを確認した。さらにXPS測定により、得られた固体中にはホウ素化合物が含まれていないことも確認した。このように上記の手法は他の金属種においても有用であるといえる。

調製したPS-PtNPsの触媒としての有用性を確認するため、PS-PtNPs (Pt量: $2.0 \text{ mol}\%$) 存在下、4-メチルベンジルアルコールを基質とする水中でのアルコール酸化反応を室温、中性条件下で行ったところ、10 h後に生成物である4-メチルベンズアルデヒドと4-メチル安息香酸がそれぞれ80%、16%の収率で得られた。また基質の適応範囲を確認した結果、1級アルコールだけではなく、反応が進行しにくい2級アルコールを用いた場合においても、炭酸ナトリウムを添加し、80 °Cで20 h反応を行うことによって高収率で生成物を得ることができた。さらに基質にベンゾインを用い、PS-PtNPsの再利用性について検討を行ったところ、80 °C、20 hという反応条件下で4回再利用を行っても活性の低下は全く確認されず、また回収した触媒のTEM観察においてもPtナノ粒子の凝集は確認されなかった。このことは、PS-PtNPsが水中でのアルコール酸化反応に高い触

媒活性と再利用性を有することを示唆している。

またPS-PtNPsは、水中での2-プロパノールを水素源とする水素移動型還元反応においても高い触媒活性を有し、これまでにオレフィン、ニトロ基およびカルボニル基の還元が可能であることを確認している。

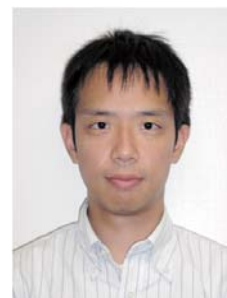
5. おわりに

2-4で示したように、入手(合成)容易な直鎖ポリスチレンは金属ナノ粒子の安定化剤として有用であり、直鎖ポリスチレン-金属ナノ粒子複合体は水溶性の金属前駆体と直鎖ポリスチレンにより容易に調製可能である。また調製した直鎖ポリスチレン-金属ナノ粒子複合体は水中での種々の触媒反応に高い触媒活性と再利用性を有する。今回我々が行った触媒反応系は、これからの合成化学を支える反応系に必要と考えられる、低コスト・高リサイクル性を兼ね備えた非常に利用しやすい系であるといえる。

最後に本研究を遂行するにあたり、設備・機器を使用させて頂くと共に、活発な議論をしていただきました魚住泰広教授ならびに研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Grieco, P. A.; *Organic Synthesis in Water*; Blackie Academic & Professional: London, 1998.
- [2] Song, J.-S.; Tronc, F.; Winnik, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6562.
- [3] Mayer, A. B. R.; Mark, J. E. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, 268, 52.
- [4] Hagio, H.; Sugiura, M.; Kobayashi, S. *Org. Lett.* **2006**, 8, 375.
- [5] Ohtaka, A.; Teratani, T.; Fujii, R.; Ikeshita, K.; Shimomura, O.; Nomura, R. *Chem. Commun.* **2009**, 7188.
- [6] Ohtaka, A.; Yamaguchi, T.; Teratani, T.; Shimomura, O.; Nomura, R. *Molecules* **2011**, 16, 9067.
- [7] Teratani, T.; Ohtaka, A.; Kawashima, T.; Shimomura, O.; Nomura, R. *Synlett* **2010**, 2271.
- [8] Ohtaka, A.; Teratani, T.; Fujii, R.; Ikeshita, K.; Kawashima, T.; Tatsumi, K.; Shimomura, O.; Nomura, R. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 4052.
- [9] Ohtaka, A.; Kono, Y.; Inui, S.; Yamamoto, S.; Ushiyama, T.; Shimomura, O.; Nomura, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 360, 48.



おおたか・あつし

1975年生。2003年大阪大学大学院工学研究科分子化学専攻博士課程修了、工学博士。国立循環器病センター研究所生体工学部 流動研究員、科学技術振興機構(CREST) 博士研究員を経て、2006年より現職。専門は触媒化学。特に水中での反応に興味を持っている。