

ジアリールエテン誘導体の光開環反応に及ぼす 金ナノ粒子の光反応増強効果

(阪市大院工*, 愛媛大院理工**) ○西 弘泰*, 朝日 剛**, 小島 誠也*

【序】近年、金属ナノ粒子やナノ構造体の光捕集機能を利用した効率的な光反応に注目が集まっている。これは、金属ナノ粒子やナノ構造体に光を照射した際に、局在型表面プラズモン共鳴 (LSPR) によって粒子近傍やナノギャップ間に強い局在電場が生じることに由来している。既に、Misawa や Tsuboi らによってインコヒーレント光を用いた金ナノギャップ間における多光子反応などが報告されており、金属ナノ粒子およびナノ構造が高効率な光反応増強場として機能することが示されている[1][2]。しかしながら、これらを光化学反応の促進に結び付けた例は未だ少なく、増強場の空間分布や粒径依存性、照射波長依存性などを実験的、系統的かつ定量的に評価している研究例はない。金属ナノ粒子近傍における光化学反応の厳密な評価を行うためには、対象とする光反応性分子と金属ナノ粒子との位置関係を明確に定義できる系を構築し、それらを用いて反応を解析する必要がある。

我々は図1に示すようなフォトクロミックジアリールエテンポリマー (poly(DE)) で覆われた金ナノ粒子 (Au-poly(DE)) を用いることによって、ジアリールエテンの光開環反応が金ナノ粒子の近傍において促進されることを示し、それらをダブルシェルモデルを用いて解析することに成功している[3]。このコア・シェル型複合体は有機溶媒に分散できるだけでなく、金ナノ粒子とジアリールエテン分子との位置関係が明確に定義されているため、簡便な分光法によって金ナノ粒子近傍におけるジアリールエテンの光開環反応を評価することができる。本研究では、金ナノ粒子の光反応増強効果についてより深い知見を得るために、図1に示すように粒子とジアリールエテンとの距離、粒径、用いるジアリールエテンの構造および照射波長を様々に変化させることによって、光反応増強効果にどのような影響を与えるかを実験的に検証し、光化学反応の効率化に最適な条件の探索を試みた。

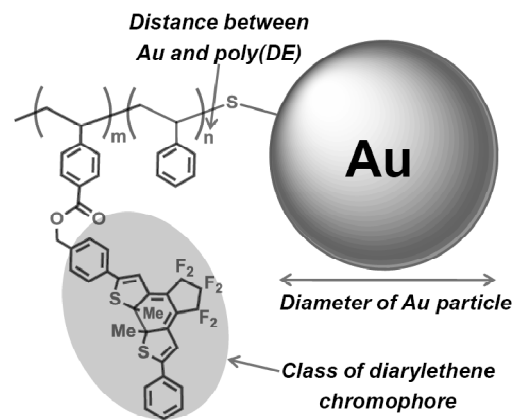


Figure 1. Schematic illustration of Au-poly(DE) ($n = 0$) or Au-poly(St)-block-poly(DE) ($n > 0$) and factors to affect the promotion of the photocycloreversion reaction of diarylethene.

【実験】金ナノ粒子を被覆する poly(DE)は、対応する種々のジアリールエテンを側鎖に有するスチレンモノマーを 1-フェニルエチルジチオベンゾエートおよび 2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン) 存在下で RAFT 重合することにより合成した。また、得られた poly(DE)をマクロ RAFT 剤として用いることによって poly(DE)とポリスチレン (poly(St)) とのブロック共重合体 (poly(DE)-block-poly(St)) を合成した。続いて RAFT 重合によって末端に導入された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し、金と結合するチオール基とした[4]。コアとなる金ナノ粒子の粒径は、B Brust 法、クエン酸還元法、リンゴ酸還元法などの各種合成法によって制御し、チオール末端を有する poly(DE)および poly(DE)-block-poly(St)で粒子を被覆することによって

図1に示すような Au-poly(DE)および poly(DE)-*block*-poly(St)で覆われた金ナノ粒子 (Au-poly(St)-*block*-poly(DE)) を得た。金ナノ粒子近傍における各種 poly(DE)の光開環反応性は、光照射に伴う Au-poly(DE)の吸収スペクトル変化と、金ナノ粒子が存在しない状態の poly(DE)の吸収スペクトル変化を比較することにより行った。

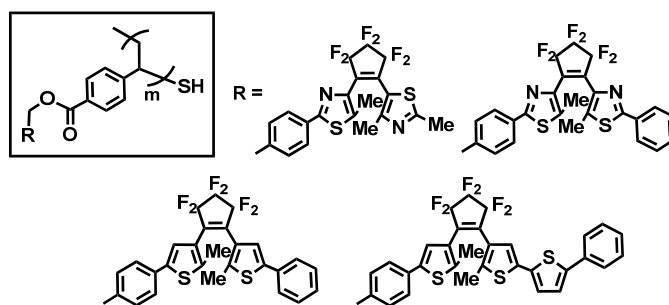


Figure 2. Class of diarylethene chromophore on the side chain of poly(DE) used in this study.

【結果と考察】金の部分の粒径が約 14 nm の Au-poly(DE)を用いて 600 nm の可視光照射に伴う光開環反応を解析したところ、金がない状態と比べて平均約 1.4 倍の速度で反応が進行していることが明らかとなった。同様に粒径 41nm の Au-poly(DE)を用いて解析を行ったところ、金ナノ粒子近傍において 5 倍程度の増強が示唆された。一方、粒径約 3-4 nm の Au-poly(DE)を用いた際には反応の増強は認められなかった。これにより、金ナノ粒子による光開環反応の増強効果は粒径に大きく依存していることが明らかとなった。次に、粒径約 14 nm の Au-poly(St)-*block*-poly(DE)を用いることによって増強効果の距離依存性について検討を行った。poly(St)部分の重合度が 56 の時、poly(DE)は金ナノ粒子の表面から十分離れているため光開環反応の増強は見られなかったが、重合度が 9 の際には平均 1.2 倍程度の増強が見られた。poly(St)部分が存在しない Au-poly(DE)を用いた場合には光開環反応速度の増強が確認されたことから、金ナノ粒子の増強効果は粒子からの距離に依存していることが明らかとなった。これらの結果は、光照射により生じる金ナノ粒子の光増強電場が粒子近傍で局所的に発生しており、粒径が大きいほど電場強度が強くなるという事実と一致する。

続いて、poly(DE)のジアリールエテン部分を図2に示すように様々な構造に変化させることによって、増強効果の分子構造依存性および照射波長依存性について検討を行った。粒径約 14 nm の各々の Au-poly(DE)を用いて光開環反応の増強率を比較したところ、ジアリールエテンの構造や光反応量子収率の違いによる著しい差異は見られなかった。一方、照射波長を 450 nm から 600 nm まで変化させたところ、図3に示すように長波長側の光を照射した時ほど増強効果が大きくなる傾向が見られ、金ナノ粒子の LSPR バンドの形状から予想される傾向と異なっていることが明らかとなった。これは、LSPR バンド付近では金のバンド間遷移の寄与が大きく、増強効果につながる LSPR が十分に励起されていないためと考えられる。

【参考文献】

- [1] Ueno, K.; Juodkazis, S.; Shibuya, T.; Yokota, Y.; Mizeikis, V.; Sasaki, K. Misawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6928-6929.
- [2] Tsuboi, Y.; Shimizu, R.; Shoji, T. Kitamura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12623-12627.
- [3] Nishi, H.; Asahi, T.; Kobatake, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4564-4570.
- [4] Nishi, H.; Kobatake, S. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 630-631.

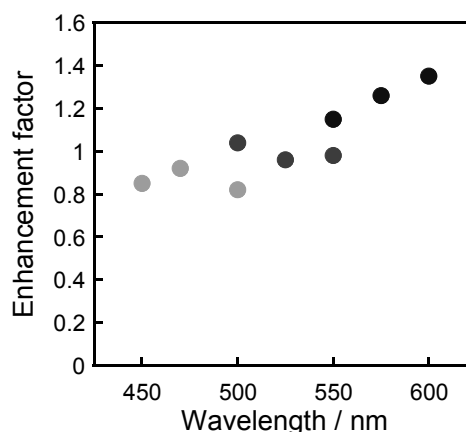


Figure 3. Relationship between irradiation wavelength and enhancement factor in the photocycloreversion reaction of poly(DE) in the vicinity of gold nanoparticle.