

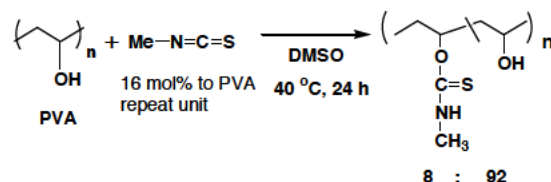
(群馬大院理工) ○永井大介, 森田萌子, 嶋崎正起, 久保彩香, 横靖幸, 武野宏幸, 森勝伸, 上原宏樹, 山延健

1. 緒言

これまでに我々は、金属配位ユニットとしてチオカルボニル基と親水性ユニットとしてアミノ基を有するポリマーを合成し、様々な金属イオンとの架橋反応挙動を検討し、金属捕集材料や高分子触媒等への応用を検討してきた。本研究では、新たにチオカルボニル基と水酸基を有するポリマーを合成し、Pd イオン及び Au イオンとの架橋反応挙動を検討したところ、金属イオンによって異なる形状の架橋ゲルが生成することを見出した。さらに、Pd イオン架橋ゲルは高活性高分子触媒として、Au イオン架橋ゲルではナノオーダー繊維状ゲルの合成に成功したので報告する。

2. 結果と考察

ポリビニルアルコールとメチルイソチオシアナートの反応をジメチルスルホキシド中 40 °C で行うことにより、金属配位親水性ポリマーを合成した (Scheme 1)。得られたポリマーの分散水溶液を Pd(II) イオンの水溶液に滴下したところ、滴下直後に液/液分離が生じ、Pd イオンが液/液界面から内側に向けて架橋し球状のゲルが得られた (Figure 1a)。一方、Au(III) イオンの場合は徐々に架橋反応が進行し繊維状のゲルが得られ (Figure 1b)、金属イオンによって異なる形状のゲルが生成することを見出した。



8 : 92

この形状変化を考察するために架橋速度及び IR 測定を行った。架橋速度を検討した結果、Pd イオンの方が Au イオンよりも速いことが分かった。IR 測定により、Pd イオンの架橋の際にはチオカルボニル基と水酸基が配位するのに対し、Au イオンの場合はチオカルボニル基のみ配位するため、Pd イオンの架橋速度が速くなることが分かった。この結果から、Pd イオンの場合は架橋速度が速く、ポリマー分散水溶液滴下直後に架橋が進行し球状のゲルが得られ、Au イオンは架橋速度が遅いため、滴下後徐々に架橋が進行し繊維状になったものと考えられる。

Pd で架橋したゲルは、Pd イオンが均一に分散するため高活性有機反応触媒として機能し、炭素-炭素結合カップリング反応 (Heck 反応) において、Pd イオンひとつあたり 3,300,000 以上の生成物を与える極めて高い触媒活性を示した。一方、Au イオンの場合は、透過型顕微鏡観察により金ナノ粒子が均一に分散したナノメートルオーダーの直径を持つ繊維状ゲルが生成していることを見出した (Figure 2)。この繊維状ゲルは従来のエレクトロスピニング法などの特殊な装置を必要とせず簡便に合成でき、均一に金ナノ粒子が分散することから高活性触媒・高導電性材料・細胞培養担体としての応用が期待される。

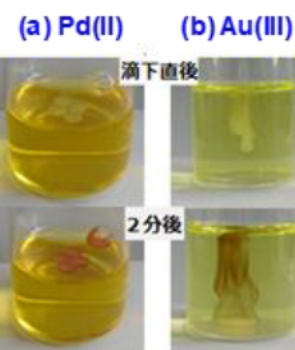


Figure 1. Gelation behavior of HPMC with (a) Pd^{II} ions and (b) Au^{III} ions.

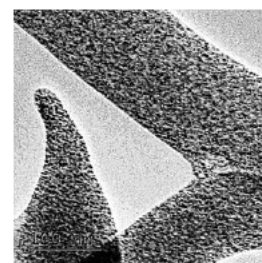


Figure 2. Fibrous gels with nanometer diameter

Development of Organic-inorganic hybrid materials utilizing gelation of hydrophilic polymer with metal-coordination unit and metal ions. Daisuke NAGAI, Moeko MORTA, Masaki SHIMAZAKI, Ayaka KUBO, Yasuyuki MAKI, Hiroyuki TAKENO, Masanobu MORI, Hiroki UEHARA, and Takeshi YAMANOBE: Faculty of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan Tel: 0277-30-1485, E-mail: daisukenagai@gunma-u.ac.jp