

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成15年度採択研究代表者

山元 公寿

(慶應義塾大学 教授)

「精密自在制御型ナノ触媒の創製」

1. 研究実施の概要

金属と有機物の機能を相乗的に増幅できる有機/金属ハイブリッド分子は、次世代のエレクトロニクス分野を担う新しいナノ材料として期待されている。近年のナノサイエンス・テクノロジーの進歩に伴って、有機材料中での金属の位置と個数を精密かつ自在に制御することが強く望まれているが、いまだ実現されていない。我々は、幾何学的に密度勾配を持つ樹状構造体には分子内電子密度勾配が存在すると予想し、金属集積部位としてアゾメチン（イミン）を有する樹状の π 共役高分子に着目、世界で初めて、金属の位置と個数を精密にしかも自在に制御した有機/金属ハイブリッド化に成功した。本年度は、この精密金属集積機能をもつ新物質の特異的な段階的放射状錯形成を利用して、種々の金属集積を可能とし、ヘテロ金属集積法を確立することを目的とする。

(1) 新たに新規物質としてコア構造を変えて合成したポルフィリンやトリアリルアミンをコアとする dendritic dendron を用いて、錯形成挙動を解明、精密な金属集積機能が明らかとなった。この精密金属集積法により球状高分子内における金属の位置と個数の精密なコントロールが可能となり、金属集積機能を拡張できた。(2) 新しい合成法の確立により、従来法に比べ合成効率が格段に向上し、従来まで合成困難であった高世代 dendritic dendron (G5) が合成可能となった。(3) dendritic dendron 錯体が効率の高い二酸化炭素還元触媒として機能する事を発見した。従来までの均一触媒の中で最も高電位で、二酸化炭素の還元を達成した。今後多電子移動触媒とその多電子過程の解明に展開する予定である。

2. 研究実施内容

(1) 金属集積機能の拡張と評価

前年度確立した精密金属集積挙動の観測方法（分光法、透過型電子顕微鏡観察、化学的還元法、 $^{13}\text{C-NMR}$ ）を駆使して、新規樹状構造の精密金属集積を評価した。電子勾配の存在を確定するため、コア構造をフェニル基(1a)から機能分子へ拡張した球状高分子、および、球状分子の枝の部分の dendritic dendron の錯形成挙動を観測した。具体的には、ホール輸送能を持つトリチエニルフェニルアミン(1b)および生体機能触媒分子として知られ

るポルフィリン(1c)をコアにもつ新規第4世代フェニルアゾメチン dendroマーを合成した。さらに、アニリンでキャップした dendro (1d) を合成した。いずれの物質においても、塩化スズを加えると4段階の等吸収点のシフトが観測された。1bでは3→6→12→24当量、1cでは4→8→16→32当量、1dでは1→2→4→8当量、それぞれ金属イオンを添加したときに等吸収点のシフトが生じた。この結果はいずれの物質においても、内側の世代より段階的に金属が集積されていることを示すものである(図2)。

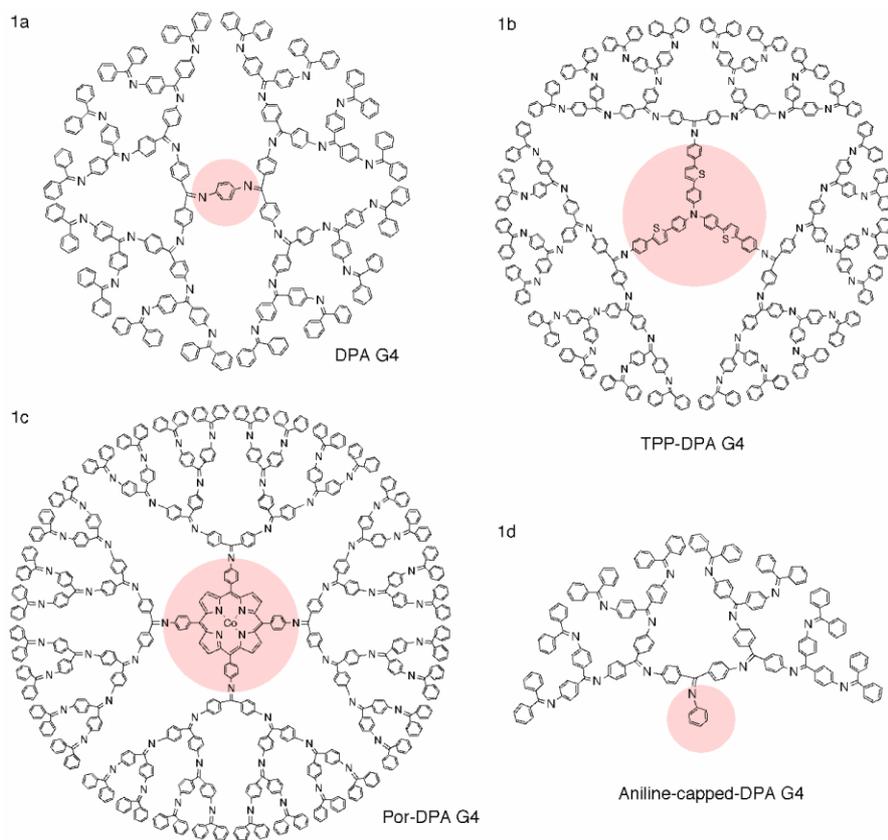


図1 新規フェニルアゾメチン dendroマー

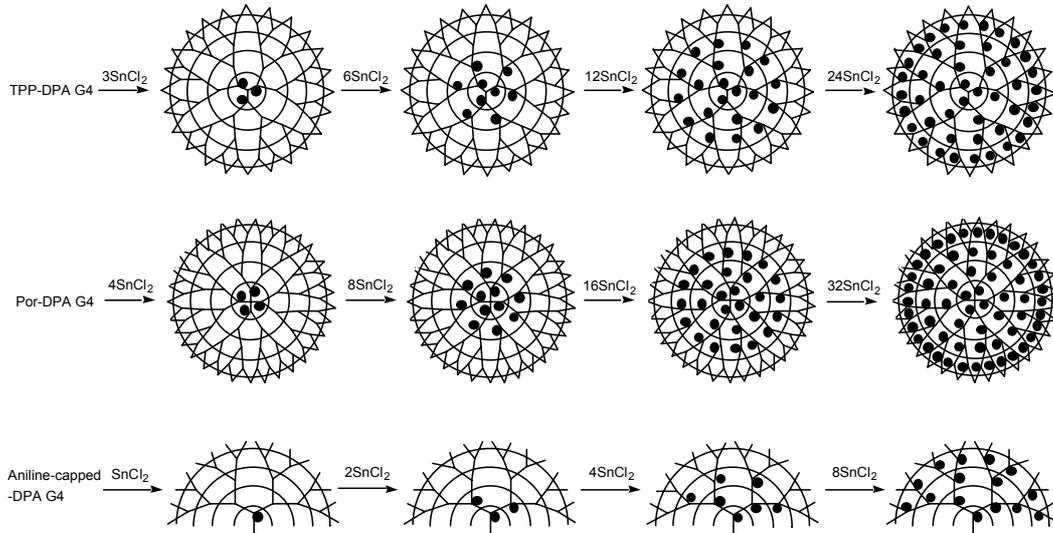


図2 フェニルアゾメチン dendリマーの精密金属集積

(2) 高効率合成法の開発

第5世代の大型 dendリマーの新合成法の確立を目的として、新しい高効率合成法の開発を目指した。従来までは原料のアミノベンゾフェノン自身の高分子化による副反応を抑制するため、過剰のベンゾフェノンを必要としていた。

ベンゾフェノンの前駆体であるベンゾプロパンを用いて dendロンを合成後、酸化によりベンゾフェノン dendロンを得る方法を開発した (図3)。新合成法により従来法に比べ約20倍近く効率が上昇し、G5の大型 dendリマーの合成が可能になった。

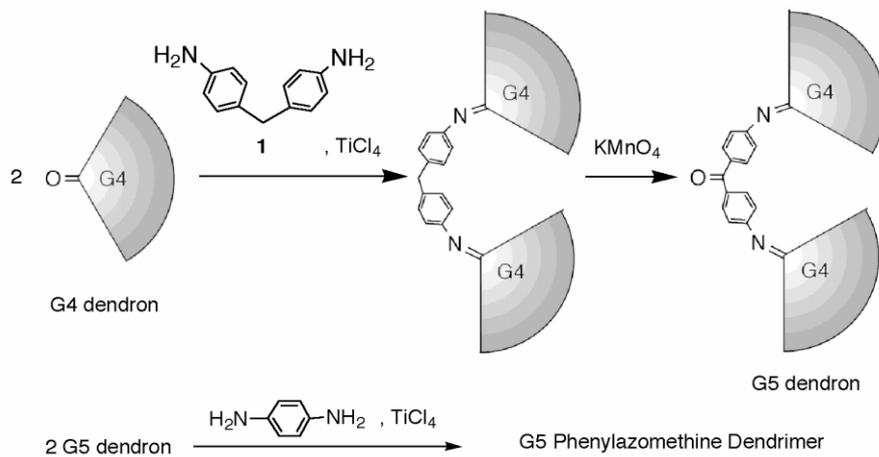


図3 高世代フェニルアゾメチン dendリマーの合成法

(3) 多電子移動触媒への展開

Tbイオンなど希土類を集積させたコバルトポルフィリン dendrimer を触媒として存在させ、二酸化炭素存在下、電解還元を実施した。従来までのコバルトポルフィリン触媒では二酸化炭素の還元には -1.7 V (vs. NHE) の大きな過電圧の印可が必要であるのに対し、我々の dendrimer 錯体触媒では、 -0.7 V (vs. NHE) に大きな触媒還元電流を確認できた。従来より、 1 V 近く高い電位で二酸化炭素の均一還元触媒として働くことを明らかにした。Dendrimer 錯体触媒は従来までの均一触媒の中で最も高電位で、二酸化炭素の還元が可能になった。

3. 研究実施体制

ナノ触媒創製グループ

研究分担グループ長：慶應義塾大学 理工学部 化学科 (山元 公寿)

研究項目：精密金属集積超分子の合成

物性計測グループ

研究分担グループ長：東京工業大学 資源化学研究所 (藤井 正明)

研究項目：多電子過程の動的計測

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文発表

- Formation of Nano-dots of Phenylazomethine Dendrimers with Rhodamine 6G on Mica, Norifusa Satoh, Takeshi Watanabe, Yoshinori Iketaki, Takashige Omatsu, Masaaki Fujii, and Kimihisa Yamamoto, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 159-163 (2004)
- First Redox Polymer bearing One-step Successive Two-electron Transfer Process (OSTT) with High Energy Density, Toyohiko Nishiumi, Yuya Chimoto, Yuki Hagiwara, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, *Macromolecules (ACS)*, **37**, 2661 - 2664 (2004)
- Novel Carbazole Dendrimers Having a Metal Coordination Site as a Unique Hole-transport Material, Atsushi Kimoto, Jun-Sang Cho, and Kimihisa Yamamoto, *Macromol. Symp.*, **209**, 51-66 (2004)
- Electrical and magnetic properties of electro-oxidative polymerized poly(tris(thienylphenyl)amine)s, Jun-Sang Cho, Kumiko Uchida, Naoki Yoshioka, Kimihisa Yamamoto, *Sci. Technol. Adv. Mat.*, **5**, 697-701 (2004)
- Novel Poly(*p*-phenylene vinylene)s with a Phenylazomethine Dendron as a Metal-Collecting Site, Atsushi Kimoto, Kiriko Masachika, Jun-Sang Cho, Masayoshi Higuchi, Kimihisa Yamamoto, *Org. Lett. (ACS)*, **6**, 1179 - 1182

(2004)

- The Class II/III Transition Electron Transfer on an Infrared Vibrational Time Scale for *N,N'*-Diphenyl-1,4-phenylenediamine Structures as a Polyaniline Unit” by Toyohiko Nishiumi, Yasuhiro Nomura, Yuya Chimoto, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, *J. Chem. Soc. B(ACS)*, **108**, 7992 - 8000 (2004)
- Efficient synthesis of Poly(phenylazomethine) Dendrons allowing access to higher generation dendrimers, Kensaku Takanashi, Hiroshi Chiba, Masayoshi Higuchi and Kimihisa Yamamoto, *Org. Lett. (ACS)*, **6**, 1709 - 1712 (2004)
- Thermal Property of Phenylazomethine Dendrimer with Porphyrin Core, Reiko Tanaka, Takane Imaoka, and Kimihisa Yamamoto, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **17**, 323-326(2004)
- Synthesis of Asymmetrically Arranged Dendrimers with a Carbazole Dendron and a Phenylazomethine Dendron, Atsushi Kimoto, Jun-Sang Cho, Masayoshi Higuchi and Kimihisa Yamamoto, *Macromolecules(ACS)*, **37**, 5531 - 5537 (2004)
- Synthesis and Electroluminescence Properties of Novel Main Chain Poly(*p*-phenylenevinylene)s Possessing Pendant Phenylazomethine Dendrons as Metal Ligation Sites, Atsushi Kimoto, Kiriko Masachika, Jun-Sang Cho, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, *Chem. Materials(ACS)*, **16**, 5706-5712(2004)
- Pulsed Field Ionization ZEKE Photoelectron Spectrum of *o,m,p*-Tolunitrile, Kazunari Suzuki, Shun-ichi Ishiuchi, Makoto Sakai and Masaaki Fujii, *J. Electron Spectrosc.*, **142**, 215-221 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：8件（CREST研究期間累積件数：12件）