

「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

(慶應義塾大学理工学部 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、全く新しい環境ナノ触媒を目指した金属集積法を確立するため、初年度、2年度に確定したフェニルアゾメチン dendrimer の精密金属集積を拡張し多種の金属イオンを集積させた多元ヘテロ金属 dendrimer 錯体を合成した。この方法を利用し、クラスター生成へ展開、更に触媒機能について確認した。また、新しい機能として長寿命電荷分離機能を解明した。次の項目を推進した。（1）精密自在金属集積法の確立 （2）精密金属クラスターの創製 （3）環境ナノ触媒への展開 （4）多電子過程の物理化学計測

2. 研究実施内容

1) 精密自在金属集積法の確立

我々の見いだした放射状段階的錯形成の原理をさらに発展させ、電子勾配の制御に取り組んだ。段階的錯形成における世代の順番は、各世代のイミンの塩基性度によって決まると考えられる。中心核に電子吸引性のフッ素基を導入するとイミン窒素原子上の電子密度が世代で逆転し錯形成のパターンを変化させることに成功した。DPA-F G3 では金属ははじめに第2層の4つのイミンと錯形成し、つぎに第3層の8個のイミンと錯形成した後に、最後に第1層のイミンと錯形成する。従って、電子吸引基を導入することで集積順を変えて、dendrimer への金属の飾り付けを制御できる。

イミンサイトに配位する金属であれば、すべて集積が可能である。スズ以外にもチタン、鉄、金、白金、バナジウム、ガリウム、銅、ユーロピウム、ランタン などの数多くの金属イオンが集積している。現在、第1層目に2つの鉄、2層目に4つのガリウム（又はバナジウム）、3層目に金、4層目にスズを精密に集積したヘテロ金属集積高分子錯体（図1）を実現した。

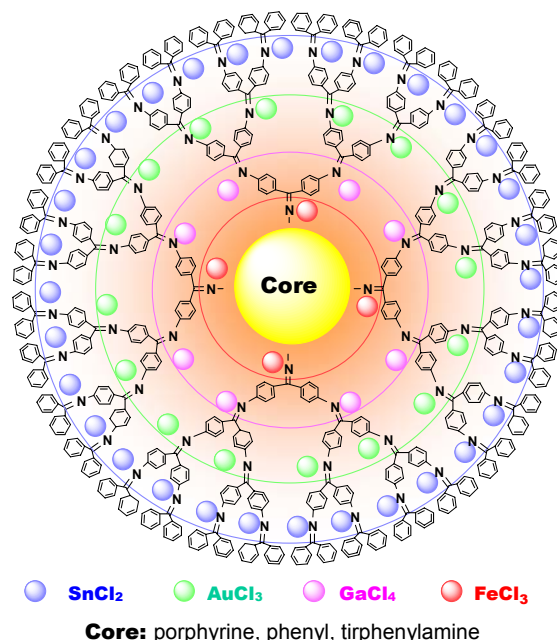


図1 4種ヘテロ金属集積高分子錯体

2) 精密金属クラスターの創製

初年度、2年度に確立した精密自在金属集積法を駆使し、各種フェニルアゾメチンデンドリマー誘導体をテンプレートとして利用し、環境触媒として燃料電池の触媒となる白金、クラスターの合成を推進した。デンドリマー白金錯体を1000℃、不活性雰囲気下、焼成するだけで、一段階で白金クラスターカーボンの合成に成功した。従来までの白金カーボン触媒は、カーボンと白金の単純な複合のため、粒子径が不揃いで、しかも凝集のために高濃度で分散させる事が困難であったが、焼成という簡便な操作で高濃度高分散性の粒径の揃った白金クラスターカーボンを得る事が出来た。白金クラスターカーボンがそのまま酸素極触媒として働き、常温常圧の酸素4電子還元を達成出来る事を確認した。

3) 環境ナノ触媒への展開

昨年度までに確立した新合成法によりポルフィリン、トリアリールアミン、サイクラム、テトラフェニレンをコアとするG1～G4までの各世代のデンドリマーおよび1～4置換のフェニルアゾメチンデンドリマー系10種類以上を合成した。新しい多電子移動触媒の創製に向けて、末端にフェロセンなどを有する新しい型のフェニルアゾメチンデンドリマー誘導体の合成にも成功した。

これまでに合成した種々の金属集積デンドリマーを鋳型として用い、種々の精密金属クラスターを用いた新しい触媒機能を探索した。西原グループはオレフィン類の水素化において従来用いられてきた錯体触媒や類似の金属微粒子に比べ、上記触媒を用いると10-20倍程度反応が速く進行することを見出した（特許申請予定）。

4) 多電子過程の物理化学計測

昨年度、電子がフェニルアゾメチンデンドリマーの電子勾配に従いベクトルの揃った連続的に

移動する従来にない新現象を実証した。極めて効率の高い光増感触媒の創製を目指し、コア部に光励起分子として亜鉛ポルフィリン環を導入した新規フェニルアゾメチン dendrimer を用いて長寿命の電荷分離状態を実現する。

フェニルアゾメチン dendrimer のコア寄りの第一世代イミン窒素から順番に外側の層に向かって、放射状の電子勾配に従い電子が放出されやすく、逆に、コアの電子への電荷再結合は大きなシュル効果に伴い抑制される。レーザーフラッシュ時間分解分光法にて電子放出反応の量子収率、再結合反応の速度を計測、従来の常温均一系の最長寿命となる $\tau = 2$ ミリ秒の電荷分離に成功した。

3. 研究実施体制

「ナノ触媒創製」グループ

- ①研究分担グループ長：山元 公寿（慶應義塾大学理工学部、教授）
- ②研究項目：精密金属集積超分子の合成

「触媒機能開発」グループ

- ①研究分担グループ長：西原 寛（東京大学大学院 理学系研究科、教授）
- ②研究項目：精密金属集積 dendrimer の触媒機能解明

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Novel Functional Groups with Fine-controlled Metal Assembling Function, Kimihisa Yamamoto, Masayoshi Higuchi, Atsushi Kimoto, Takane Imaoka and Kiriko Masachika, ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, **78**, 349-355(2005)
- Synthesis of Diphenylamine-Substituted Phenylazomethine Dendrimers and Performance of Organic Light-Emitting Diodes, Jun-Sang Cho, Atsushi Kimoto, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, ***Macromol. Chem. Phys.***, **206**, 635-641(2005)
- Phenylazomethine Dendrimer Complexes as Novel Hole-transporting Materials of Organic Light-emitting Diodes, Jun-Sang Cho, Kensaku Takanashi, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, ***Synth. Met.***, **150**, 79-82 (2005) (cover of the issue)
- Novel Hole Transport Material for Efficient Polymer Light-Emitting Diodes by the Photoreaction, Atsushi Kimoto, Jun-Sang Cho, Kiyoshi Ito, Daigo Aoki, Tohru Miyake and Kimihisa Yamamoto, ***Macromol. Chem. Rapid Commun.***, **26**, 597-601(2005)
- Up-Converted Emission in a Series of Phenylazomethine Dendrimers with a Porphyrin Core, Xingzhong Yan, Theodore Goodson, III, Takane Imaoka, and Kimihisa Yamamoto, ***J. Phys. Chem. B.***, **109**, 9321-9329(2005)
- Two-point Separation in Far-Field Super-Resolution Fluorescence Microscopy Based on Two-Color

Fluorescence Dip Spectroscopy I Experimental Evaluation, Yoshinori Iketaki, Takeshi Watanabe, Shun-ichi Ishiuchi, Makoto Sakai, Takashige Omatsu, Kimihisa Yamamoto and Masaaki Fujii, *Appl. Spectroscopy*, **59**, 868-872(2005)

- A High Energy Rechargeable Battery Based on a One-Step Successive Two-Electron-Transfer Process. Kentarou Nishi, Toyohiko Nishiumi, Masayoshi Higuchi and Kimihisa Yamamoto, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, A382-A384 (2005)
- Triarylamine Dendrimers with a Controlled Metal-Assembling Function for Organic EL Devices, Norifusa Satoh, Jun-Sang Cho, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **18**, 55-58(2005)
- Metal-assembling Dendrimers with a Triarylamine Core and their Application to a Dye-Sensitized Solar Cell, Norifusa Satoh, Toshio Nakashima, and Kimihisa Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13030-13038 (2005)
- Probing Stepwise Complexation in Phenylazomethine Dendrimers by a Metallo-Porphyrin Core, Takane Imaoka, Reiko Tanaka, Sachiko Arimoto, Makoto Sakai, Masaaki Fujii and Kimihisa Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13896-13905 (2005)
- An electric cyclophane: Cavity control based on the rotation of a paraphenylene by redox switching, Hirohiko Kanazawa, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16404-16405(2005)
- Synthesis and the Hole-transporting Property of Novel Polyvinylcarbazole Copolymer with Metal-coordination Site, Atsushi Kimoto, Jun-Sang Cho, Yugo Matsuura, and Kimihisa Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1928-1933 (2005)
- Analysis of a fluorescence depletion process of Rhodamine 6G in a PMMA matrix induced by nano- and picosecond lasers, Takeshi Watanabe, Yoshinori Iketaki, Makoto Sakai, Tsutomu Ohmori, Tadashi Ueda, Takaya Yamanaka, Shunichi Ishiuchi and Masaaki Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, **420**, 410-415 (2006)
- Thermochromic Triangular [MCo₂] (M = Rh, Ir, Ru) Clusters Containing a Planar Metalladithiolene Ring in η^3 -Coordination, N. Nakagawa, T. Yamada, M. Murata, M. Sugimoto, and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, **45**(1), 14-16 (2006).
- Photoisomerization-induced Change in the Size of Ferrocenylazobenzene-attached Dendrimers, M.-C. Daniel, A. Sakamoto, J. Ruiz, D. Astruc, and H. Nishihara, *Chem. Lett.* **35**(1), 38-39 (2006).
- Synthesis of Heterometal Cluster Complexes by the Reaction of Cobaltadichalcogenolato Complexes with Groups 6 and 8 Metal Carbonyls, M. Murata, S. Habe, S. Araki, K. Namiki, T. Yamada, N. Nakagawa, T. Nankawa, M. Nihei, J. Mizutani, M. Kurihara, and H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **45**(3), 1108-1116 (2006).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 2 件 (CREST 研究期間累積件数 : 13 件)