

「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、本プロジェクトで確立したフェニルアゾメチン dendrimer の精密金属集積法を駆使し、クラスター生成と触媒機能について解明した。次の項目を主に推進した。(1) dendrimer の電荷分離機能 (2) ロジウムクラスターの触媒機能 (3) 白金サブナノクラスターの創製 (4) 環境低負荷空気酸化重合

2. 研究実施内容

(1) dendrimer の電荷分離機能

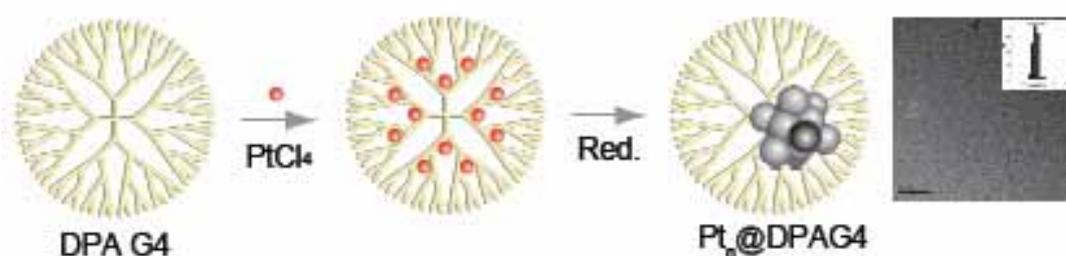
極めて効率の高い光増感触媒の創製を目指し、コア部に光励起分子として亜鉛ポルフィリン環を導入した新規フェニルアゾメチン dendrimer を用いて長寿命の電荷分離状態を実現する。フェニルアゾメチン dendrimer のコア寄りの第一世代イミン窒素から順番に外側の層に向かって、放射状の電子勾配に従い電子が放出されやすく、逆に、コアの電子への電荷再結合は大きなシェル効果に伴い抑制される。レーザーフラッシュ時間分解分光法にて電子放出-再結合反応を観測、昨年度、 $\tau = 2$ ミリ秒の電荷分離を計測した。イオン強度と配位子の検討により、電荷分離寿命を 4.5 ミリ秒にのばす事に成功した。

(2) ロジウムクラスターの触媒機能

dendリマーを鋳型として用い還元により精密金属クラスターを得るために、4置換コアのポルフィリンを持ち、60個のイミンサイトにより金属塩を精密に集積出来る第4世代のフェニルアゾメチン dendリマーを合成した。西原グループはこれに塩化ロジウムを60個集積させ、還元する事により、ロジウムクラスターを作製した。ブチルアクリレートとなど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(特許出願)。従来型の dendリマーではみられないフェニルアゾメチン dendリマー特有の触媒効果を観測した。

(3) 白金サブナノクラスターの創製

本プロジェクトで得られた基礎知見をもとに、内部に形成される金属クラスターを確立した安定に保持できる、新規高密度フェニルアゾメチン dendリマーを合成した。精密自在金属集積法を駆使し、この新型のフェニルアゾメチン dendリマー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。白金原子数が12個、28個、60個の精密な白金クラスターの生成を確認した。電極上で白金クラスターが酸素還元触媒として働き、常温常圧の酸素4電子還元を達成出来る事を確認できた。



(4) 環境低負荷空気酸化重合

フェノールの酸素酸化重合は銅錯体触媒系によりピリジン存在下、常温常圧大気下で容易に進行し、エンジニアリングプラスチックのポリフェニレンオキシド(PP0)の工業的な合成法として利用されている。フェニルアゾメチン dendリマーの精密金属集積能を利用し、少ない触媒量で大量の塩基を添加しない環境低負荷重合法を開発した。

2,6-ジフルオロフェノールは2,6位に電子吸引基を持つため従来の銅-ピリジン系では合成が困難であり、より活性の高い錯体触媒と多量の塩基(0.5M)を必要としていた。フェニルアゾメチン dendリマーの第一層イミン基に銅イオンを配位させた錯体を

触媒として用いることにより、塩基の添加なしに PPO の合成に成功した。第一層イミン基に塩化銅を精密集積させることで、第二層目以降のイミン基が塩基として機能し (1) 塩基 (ピリジン) の無添加、またフェニルアゾメチン dendrimer 内に反応場を形成することで触媒能を向上し (2) 添加物量を約 1/70 とすることが出来た。

3. 研究実施体制

(1) ナノ触媒創製グループ

① 研究者名

山元 公寿 (慶應義塾大学 教授)

② 研究項目

- ・ dendrimer の電荷分離機能
- ・ 白金サブナノクラスターの創製
- ・ 環境低負荷空気酸化重合

(2) 触媒機能開発グループ

① 研究者名

西原 寛 (東京大学 教授)

② 研究項目

- ・ ロジウムクラスターの触媒機能

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

- Hirohiko Kanazawa, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, Synthesis and Chemical Degradation of Thermostable Polyamide with Imine Bond for Chemical Recycling, *Macromolecules*, **39**, 138-144(2006)
- Mana Suzuki, Reina Nakajima, Masanori Tsuruta, Masayoshi Higuchi, Yasuaki Einaga, and Kimihisa Yamamoto, Synthesis of Ferrocene-modified Phenylazomethine Dendrimers Possessing Redox Switching, *Macromolecules*, **39**, 64-69 (2006)
- Masayoshi Higuchi, Dirk G. Kurth, Kimihisa Yamamoto, Functional modules: Metal ion Assembly in Novel Topological Poly (phenylazomethine)s, *Thin Solid Film*, 499, 234-241(2006)
- Osamu Enoki, Hideaki Katoh, and Kimihisa Yamamoto, The Novel Synthesis and Properties of a Phenylazomethine Dendrimer with a Tetra-phenylmethane Core, *Org. Lett.*, **8**, 569-571(2006)
- Yi Men, Masayoshi Higuchi, and Kimihisa Yamamoto, Synthesis of DPA Dendron Encapsulated Gold Clusters with Metal-assembling Function, *Sci. and Technol. of Adv. Mat.*, **7**, 139-144(2006)

- Y. Ohba, K. Kanaizuka, M. Murata, and H. Nishihara, Synthesis of A New Terpyridine Ligand Combined with Ruthenium(II) Complex and its Usage in the Stepwise Fabrication of Complex Polymer Wires on Gold, *Macromol. Symp.*, **235**, 31-38 (2006).
- M. Higuchi, A. Hayashi, K. Yamamoto, Modification and Electrochemical Properties of Poly(phenylazomethine) Derivatives, *Macromol. Symp.*, **235**, 121-126(2006)
- Osamu Enoki, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, One Step Synthesis of a Platinum Nanoparticle with Carbon Materials Using a Phenylazomethine Dendrimer as a Template, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 621-626(2006)
- N. Nakagawa, M. Murata, M. Sugimoto, and H. Nishihara, Dithiolato-Bridged [MRu₂] (M = Rh, Ir, Ru) Triangular 50e- Cluster Complexes Synthesized by Complete Metal Framework Reconstruction, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2129-2131.
- M. Murata, and H. Nishihara, A Ferrocenylspiropyran That Functions as a Molecular Photomemory with Controllable Depth, S. Nagashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(26), 4298-4301 (2006).
- M Kondo, M. Murata, H. Nishihara, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Yoshida, Y. Kinoshita and M. Sakata, Guest-Induced Instant and Reversible Crystal-to-Crystal Transformation of 1,4-bis(ferrocenylethynyl)anthraquinone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5461-5464 (2006).
- Y. Yamanoi and H. Nishihara, Rhodium-catalyzed silylation of ortho-functionalized aryl halides with hydrosilanes, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 7157-7161 (2006).
- Norifusa Satoh, Toshio Nakashima, Ken Albrecht and Kimihisa Yamamoto, Dye-sensitized Solar Cell using π -Conjugated Dendrimer, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **19**, 141-142(2006)
- Ken Albrecht and Kimihisa Yamamoto, Organic Light-Emitting Diodes with Novel Carbazole Dendrimer as a Photocrosslinking Hole-transfer Layer, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **19**, 175-176(2006)
- Takane Imaoka, Reiko Tanaka and Kimihisa Yamamoto, Synergetic Activation of Carbon Dioxide Molecule Using Phenylazomethine Dendrimers As a Catalyst, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **44**, 5229-5236 (2006)
- Takane Imaoka, Reiko Tanaka and Kimihisa Yamamoto, Investigation of a Molecular Morphology Effect on Polyphenylazomethine Dendrimers – Their Physical Properties and Metal-assembling Processes, *Chem. Eur. J.*, **12**, 7328-7336 (2006)
- Masayoshi Higuchi, Ryo Shomura, Yuhki Ohtsuka, Akari Hayashi, Kimihisa Yamamoto, and Dirk G. Kurth, Sequential Metal Ion Assembly in Cyclic Phenylazomethine, *Org. Lett.*, **8**, 4723-4726 (2006)
- Toshio Takatsuka and Kimhisa Yamamoto, Catalytic Dehalogenation Enhanced by Appending Dendritic Ligands on Cobalt Porphyrins, Takane Imaoka, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **10**, 1066-1070(2006)

- A. Wada, M. Watanabe, Y. Yamanoi, T. Nankawa, K. Namiki, M. Yamasaki, M. Murata, and H. Nishihara, Control of Coordination and Luminescence Properties of Lanthanide Complexes Using Octadentate Oligopyridine-amine Ligands, , ***Bull. Chem. Soc. Jpn.***, **80**(2), 335-345 (2007).
- Y. Nishimori, K. Kanaizuka, M. Murata, and H. Nishihara, Synthesis of Molecular Wires of Linear and Branched Bis(terpyridine) Complex Oligomers and Electrochemical Observation of Through-bond Redox Conduction, ***Chem. Asian J.***, **2**(3), 367-376 (2007).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願: 2 件 (CREST 研究期間累積件数: 15 件)