

「プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出」
平成 20 年度採択研究代表者

水野 哲孝

東京大学大学院工学系研究科 教授

階層的 3 次元構造・粒子形態制御による高機能ナノ構造体の創出

1. 研究実施の概要

現在の高度な文明社会は化学技術のめざましい進歩の賜物であるが、化学産業を資源利用効率、エネルギー効率の観点からみると、材料合成には大きな変革が必要とされている。例えば、高効率かつ選択的な官能基変換反応を実現するためには、サブナノ・ナノメートルレベルで精密制御された触媒が必須であり、配位子等の精密制御された有機金属錯体触媒を用いた選択的官能基変換反応が実現されている。一方、固体触媒は分離・回収・再使用といった観点からは実用的には優れているが、有機金属錯体触媒のように合理的に設計された機能を有する例は少ない。これは、固体触媒調製すなわち溶液中からの金属種の固定化・固体化が経験的に行われていたためである。また、機能性分子の自己組織化や構造・形態制御により真の意味で高機能を有する固体材料(触媒)設計に成功した例はほとんどない。本研究では、(i)構造体の構成単位となる機

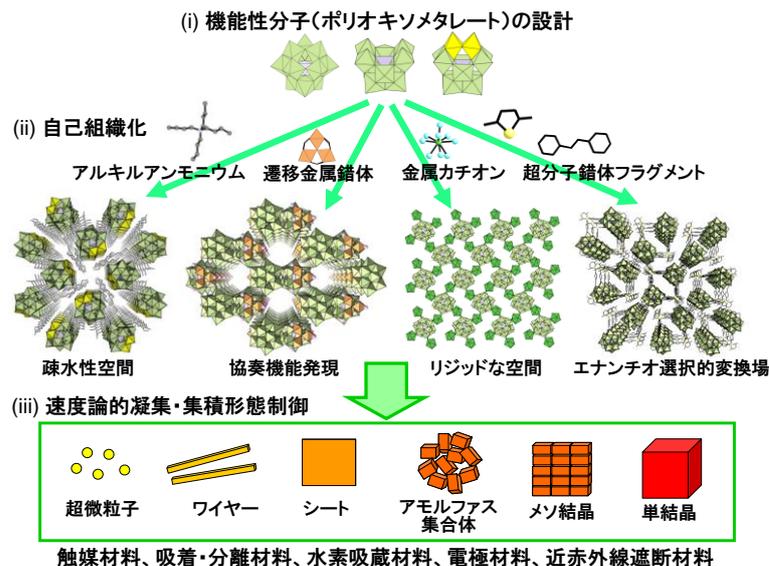


図 1. 高機能構造体創出のための研究構想.

能性分子(例えば、ポリオキソメタレート)の設計、(ii)構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製、(iii)構造体生成過程の素反応制御による集積形態制御、といったサブナノ・ナノからマイクロメートルに至る階層的三次元構造・粒子形態制御に立脚したボトムアップ的戦略に基づいて、高機能ナノ構造体(固体)材料を創製する(図 1)。得られた機能性ナノ構造体は、主として触媒材料として用いるが、吸着・分離材料、水素吸蔵材料、電極材料、近赤外線遮断材料としての応用展開も検討する。

平成 20 年度は、東京大学・水野グループでは、(i)について、機能性分子としてアルミニウム二置換シリコタングステートの分子設計・合成に成功した。また、これがシトロネラル類のジアステレオ選択的分子内カルボニル-エン反応に対するこれまでにない優れた触媒となることを明らかにした。(ii)について、ポリオキソメタレートとアルキルアンモニウムや遷移金属錯体との自己組織化を行い、得られた結晶性複合体の吸着・分離材料や不均一系触媒としての性能を検討した。(iii)について、ポリオキソメタレート-カチオン性ポリマー複合体の凝集形態制御を検討した。構造の制御された水酸化ルテニウム触媒を設計し、アミンの酸素化反応、アルコールとアミンからのニトリル合成などの新反応も開発した。東京工業大学・山口グループでは、(iii)について、ポリオキソメタレートと白金ナノ粒子の複合化により触媒利用率 100%を達成する燃料電池用未来材料の開発を目指して、本年度は、簡便且つ迅速に清浄な表面を持つ単分散白金ナノ粒子の調製法を開発した。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

(i) 構造体の構成単位となる機能性分子の設計(東京大学・水野グループ)

研究代表者はタングステン 1 原子からなる単核種(WO_4^{2-})を出発原料として、厳密な濃度、pH、温度などの制御により水溶液中で単核から複核クラスターといったような機能性タングステンクラスター分子を創製することに成功している。また、原子欠損サイトを有するタングステンクラスターは“分子鑄型”として利用でき(*Science* 300, 964-966 (2003))、そこへ Fe、V などの金属を導入することにより“人工無機酵素”とも呼べる機能性分子触媒を世界ではじめて合成することにも成功している。これらの知見を基に、構造体の構成単位となる機能性ポリオキソメタレート分子を設計した。本年度は、研究代表者がこれまでに開発してきた原子欠損サイトを有するタングステンクラスター $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ にアルミニウムを導入することで新規アルミニウム二置換シリコタングステート $\text{TBA}_3\text{H}[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}\{\text{Al}(\text{OH})_2\}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (1)の合成

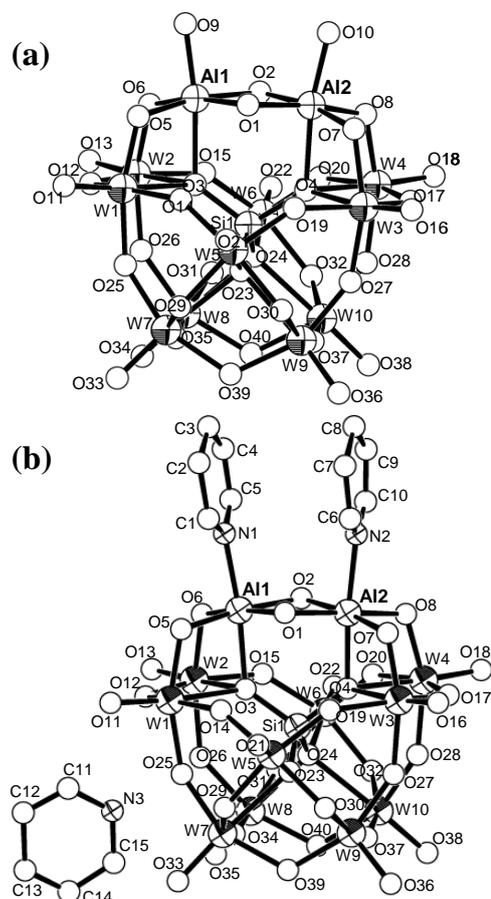


図 2. (a)化合物 1 および化合物 1'の分子構造。

に成功した^[3]。

化合物 **1** は、水溶液中でのアルミニウムの溶存状態を制御し、分子鑄型 $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ に導入した後、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(TBA)塩として単離した。単結晶X線構造解析より、**1** はシリコタングステートの欠損部位にアルミニウムイオンが置換した単量体であることが明らかとなった(図 2(a))。²⁹Si および ¹⁸³W NMR、ESI-MS より、**1** は種々の有機溶媒中でも固体状態と同じく単量体であることが明らかとなった。化合物 **1** をピリジンと反応させると化合物 **1'** が得られた。化合物 **1'** の FT-IR スペクトルを測定したところ、 1544 cm^{-1} 、 1452 cm^{-1} にそれぞれピリジニウムカチオン、金属に配位したピリジンに由来する吸収帯が観測され、その比は 1 : 2 (mol/mol)であった。さらに、**1'** の単結晶X線構造解析より、ポリオキソメタレート 1 分子に対して 3 分子のピリジンが確認され、そのうち 2 つがアルミニウムに配位し、1 つがピリジニウムカチオンとして存在していた(図 2(b))。以上の結果より、**1** は同一分子内に 2 つの Lewis 酸点、1 つの Brønsted 酸点を有する特異的な分子であることが明らかとなった。

化合物 **1** を触媒とすると、(+)-シトロネールの分子内カルボニル-エン反応が効率よく進行した^[3]。一般的に、本反応では 4 種類の異性体が生成することが知られているが、本触媒を用いると、有用な(-)-メントール合成前駆体となる(-)-イソプレゴールを触媒的かつジ

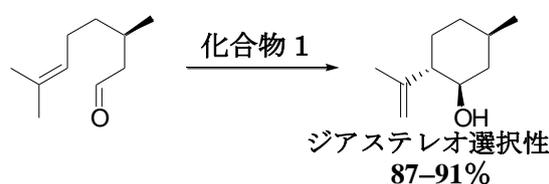


図 3. 化合物 1 によるカルボニル-エン反応。

アステレオ選択的(ジアステレオ選択性 87-91%)に合成することができた(図 3)。このジアステレオ選択性は現在工業的に量論試剤として用いられている ZnBr_2 (ジアステレオ選択性 92%) に匹敵する。反応系中にピリジンを添加すると反応速度は著しく低下するが、2,6-ルチジンを添加しても反応速度は低下しないことから、主として**1**の Lewis 酸点上で反応が進行することが明らかとなった。DFT 計算により、**1**の Lewis 酸点上に、(-)-イソプレゴールが生成する遷移状態がエネルギー的に安定であることが明らかとなった。これは、**1**の特異的な分子構造に起因すると考えられる。

その他、銅二核構造(NO_x の選択還元、過酸化水素・酸素などの活性化の活性点としても有望)を有するポリオキソメタレート分子を設計し、アルキンとアジドの 1,3-双極環化付加反応やアルキンの酸化的ホモカップリングなどの高効率官能基変換反応系の開発にも成功している^[2]。次年度以降も、同様の手法で種々の金属種を分子鑄型に導入することにより、構造体の構成単位となる機能性ポリオキソメタレート分子の設計・合成を行う。

(ii) 構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製 (東京大学・水野グループ)

構造規定された分子性ユニットから構築される結晶性固体材料は、固体表面やアモルファス多孔性材料とは異なる吸着・分離、触媒機能の発現が期待され、また、構造や機能を分子・原子レベルで解析できる。研究代表者はこれまでに、ポリオキソメタレートと分子性カチオンとの自己組織化により、チャンネルの孔径、体積やゲスト分子に対する親和性が制御された結晶性固体材料が構築されることを報告している。

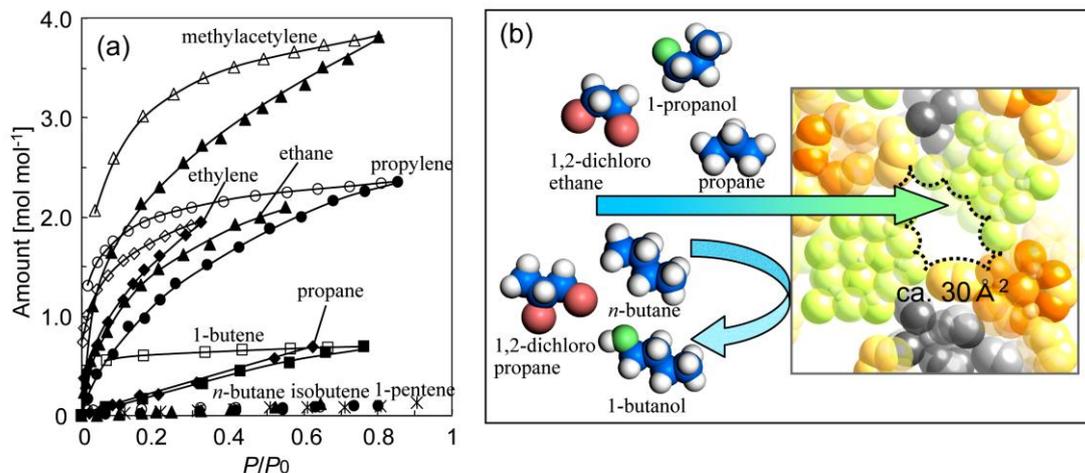


図 4. 複合体の(a)炭化水素分子の吸着等温線(298 K)と(b)吸着・分離機能。

本年度は、シリコタングステート($[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$)と芳香族配位子を導入した遷移金属錯体との自己組織化を行った。得られた複合体は、隣接する錯体の芳香族配位子間に働く π - π 相互作用により構築された一次元細孔を有し、細孔の断面積は約 30 \AA^2 であった。複合体には、プロパン、1-プロパノールや 1,2-ジクロロエタン等、分子断面積が 30 \AA^2 よりも小さな分子が吸着され、一方、*n*-ブタン、1-ブタノールや 1,2-ジクロロプロパン等、より大きな分子は吸着されず、分離が困難な C2-C4 程度の炭化水素分子類を形状選択的に識別することが明らかとなった(図 4)。

また、先述した銅二置換シリコタングステートとアルキルアンモニウムカチオンとの自己組織化により、対称性の高い構造を有する結晶性複合体が得られた(図 5)。次年度は、銅二置換シリコタングステートをはじめとした触媒活性の高いポリオキソメタレートとアルキルアンモニウム等の分子性カチオンとの自己組織化複合体を合成し、その不均一系触媒機能について検討を進める予定である。

(iii) 構造体生成過程の素反応制御による集積形態制御

(iii-1) ポリオキソメタレート-カチオン性ポリマー複合体の凝集形態制御 (東京大学・水野グループ)

ナノ～サブミクロンサイズの特異反応場の創製を目指し、ポリオキソメタレートとカチオン性ブロック共重合体との複合体の凝集形態制御を行った。溶媒に分散させたブロック共重合体の形態は、溶媒との親和性に加え、疎水部/親水部の体積比をパラメーターとして制御される。例えば、水/DMF 混合溶媒に分散させたポリ(スチレン-*b*-アクリル酸)の形態は、親水部(ポリアクリル酸)の鎖長を短くする、す

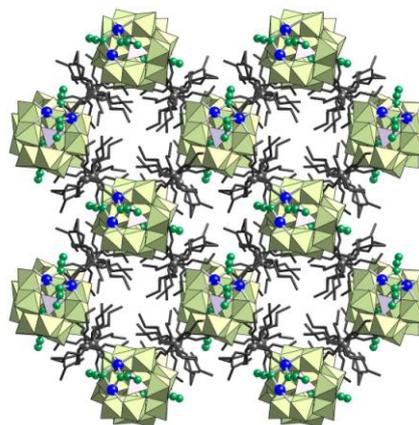


図 5. 銅二置換シリコタングステートアルキルアンモニウム塩の結晶構造。

なわち親水部の体積を小さくするにつれ、球状ミセル、ロッド状ミセル、二重層ベシクルへと変化することが報告されている。本年度は、ポリオキソメタレートとカチオン性ブロック共重合体(ポリ(スチレン-*b*-4-ビニルピリジン))との複合体を合成し、これらをトルエンに分散させ、カーボン補強銅グリッドに塗布して TEM 観察を行った。その結果、複合体は内側が親水部(ポリオキソメタレートとポリ 4-ビニルピリジンユニット)外側が疎水部(ポリスチレンユニット)のミセルとして存在すること、ポリオキソメタレート導入量の増加、すなわち親水部の体積の増加、に伴い球状ミセルから二重層ベシクルへと形態が変化することが明らかとなった。

(iii-2) 溶存種制御に立脚した高機能固体触媒開発と新反応開発 (東京大学・水野グループ)

pH、濃度、温度、などを変えることで溶存種を厳密に制御し、無機酸化物担体上に単核(もしくはそれに近い高分散)のルテニウム水酸化物種を創製することに成功した。本触媒を用いると(1)アミンの酸素による直接酸素化反応^[1]、(2)アルコールとアンモニアからの酸化的直接ニトリル合成^[12]、などのこれまでに先例のない官能基変換反応が実現できた。また、この触媒活性はバルクの酸化物、水酸化物では全く発現せず、本触媒でのみ発現することも明らかにした。以上の結果は、活性点のナノ構造制御が如何に大切かを如実に物語っている。単核の金属水酸化物種では、同一金属上に水酸基由来の Brønsted 塩基点と金属由来の Lewis 酸点が存在することから、これらの協奏的效果により種々の効率的実用的官能基変換反応系の開発が期待できる。

(iii-3) *N*-methylpyrrolidone (NMP)と one-pot 法を組み合わせた白金ナノ粒子調製法の開発 (東京工業大学・山口グループ)

現在開発されている固体高分子形燃料電池は、触媒である白金ナノ粒子とプロトン伝導ポリマーとの接触が充分でないため、触媒の有効利用率が低いという問題を有している。これに対し、電子とプロトンの両方を伝導するポリオキソメタレートに、白金ナノ粒子を担持させることができれば、全ての電極表面が触媒活性を有する触媒利用率 100%の材料の開発が可能となる。担持する Pt ナノ粒子は、清浄な表面と大きな比表面積を併せ持つナノ粒子であることが望ましい。本研究では、NMPと one-pot 法を組み合わせることで、簡便且つ迅速に清浄な表面を持ちナノ単分散する白金ナノ粒子の調製法を開発し、生成した白金ナノ粒子を TEM 及び FT-IR により評価した。

白金ナノ粒子の調製法を以下に示す。白金が 5 mM になるように 2 mL の塩化白金酸溶液を NMP に加え、この混合溶液を 140 °C で 15 分間攪拌することで白金の還元反応を行った。反応開始から約 14 分後に淡黄色から茶褐色に変化し、18 分以内に反応が終了した。溶液中に存在する余分な NMP を、過剰量のアセトンを用いて溶媒置換することで除去した。作製した白金ナノ粒子の TEM 画像から、本プロセスを用いて 4~5 nm の均一な粒

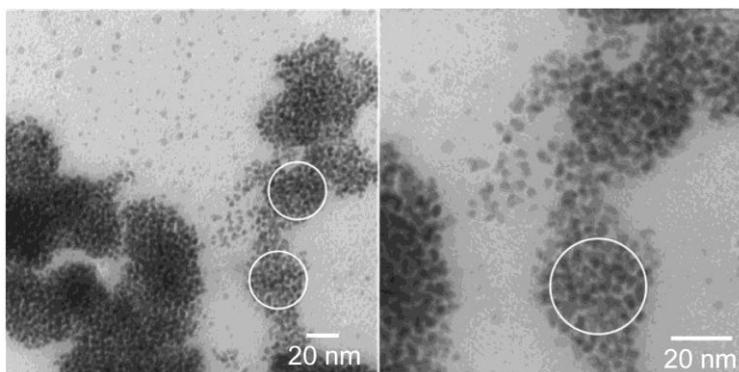


図 6. 白金/NMP ナノ粒子の TEM 画像. 特に白丸内に 4~5 nm の均質な粒子径分布を持つナノ粒子が観察される.

子径分布を持つナノ粒子を調製できることが示された(図 6)。

NMP は、高分子還元剤としてしばしば用いられる Polyvinyl pyrrolidone (PVP)と類似の構造を持ち、還元剤としての役割も果たしているが、分散性のよい白金ナノ粒子が得られる理由として、NMP が白金ナノ粒子のキャッピング剤としての働きも兼ねていることが考えられる。すなわち、NMP が白金ナノ粒子の表面に吸着、分散安定化させていると考えられる。以上の推察を

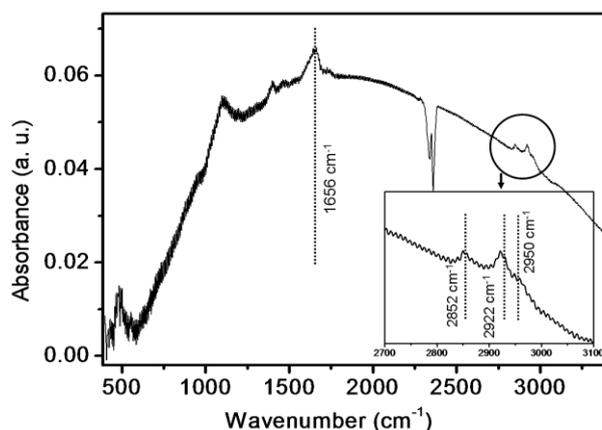


図 7. 白金/NMP ナノ粒子の FT-IR スペクトル (2800–3000 cm^{-1} : C-H 伸縮振動領域)。

FT-IR スペクトルにより確認した(図 7)。2800–3000 cm^{-1} の C-H 伸縮振動は、NMPピロリドン環のアルキル鎖に関する情報を有しており、 CH_2 の対称伸縮モード(d^+)、非対称伸縮モード(d^-)、メチレンの非対称面内変角モード(r)が観察された。これら全ての振動モードの周波数が低波長側にブルーシフトしており、Pt表面に吸着したピロリドン環の変形に由来する *gauche* 型アルキル鎖の増加が示唆された。すなわちピロリドン環が白金表面と相互作用していることが示された。さらに C=O の振動バンドが純 NMP の 1680 cm^{-1} から白金ナノ粒子においては 1656 cm^{-1} にシフトしていることから、C=O の O が Pt 表面と相互作用していることが示された。以上のことから NMP がキャッピング剤として白金ナノ粒子の表面に存在し、粒子同士の凝集を効果的に抑制していると考えられる。高分散白金ナノ粒子をキャップしている NMP は低分子であるため、熱処理によって容易に取り除くことが可能であることを確認しており、清浄な表面を持つ白金ナノ粒子を作製する適した方法であることを示した。

次年度は、本法に種々の低分子キャッピング剤を組み合わせることで白金粒子のナノ構造・形状を制御する方法の開発を行っていくと同時に、本手法を応用して清浄表面を持つナノ単分散白金ナノ粒子をポリオキソメタレートと複合化させる手法の開発を行う。

3. 研究実施体制

(1)「東京大学」グループ

①研究分担グループ長:水野 哲孝(東京大学、教授)

②研究項目

・機能性ナノ構造体の創製

(i)ポリオキソメタレート分子の設計と触媒としての応用

(ii)構造制御された担体、分子性カチオンや超分子錯体との自己組織化によるナノ構造体の創製

(iii)構造体生成過程の素反応制御による粒子形態制御

・ナノ構造体の機能性材料としての応用

(i)触媒材料

- (ii)吸着・分離材料
- (iii)近赤外線遮断材料
- (iv)水素吸蔵材料・固体高分子形燃料電池用全無機物質電極(山口グループとの共同研究)

(2)「東京工業大学」グループ

- ①研究分担グループ長:山口 猛央(東京工業大学、教授)
- ②研究項目
 - ・ポリオキソメタレートへの燃料電池用白金ナノ粒子触媒担持手法の開発

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. J. W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Heterogeneously Catalyzed Efficient Oxygenation of Primary Amines to Amides by a Supported Ruthenium Hydroxide Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9249-9251 (2008).
2. K. Kamata, Y. Nakagawa, K. Yamaguchi, N. Mizuno, 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Alkynes by a Dicopper-Substituted Silicotungstate, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15304-15310 (2008).
3. Y. Kikukawa, S. Yamaguchi, Y. Nakagawa, K. Uehara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Synthesis of a Dialuminum-Substituted Silicotungstate and the Diastereoselective Cyclization of Citronellal Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15872-15878 (2008).
4. K. Yamaguchi, T. Koike, J. W. Kim, Y. Ogasawara, N. Mizuno, Highly Dispersed Ruthenium Hydroxide Supported on Titanium Oxide Effective for Liquid-Phase Hydrogen-Transfer Reactions, *Chem. Eur. J.*, 14, 11480-11487 (2008).
5. T. Katayama, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A Supported Copper Hydroxide as an Efficient, Ligand-Free, and Heterogeneous Precatalyst for 1,3-Dipolar Cycloaddition of Organic Azides to Terminal Alkynes, *ChemSusChem*, 2, 59-62 (2009).
6. J. W. Kim, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Heterogeneously Catalyzed Selective N-alkylation of Aromatic and Heteroaromatic Amines with Alcohols by a Supported Ruthenium Hydroxide, *J. Catal.*, 263, 205-208 (2009).
7. Y. Ogasawara, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A Tin-Tungsten Mixed Oxide as an Efficient Heterogeneous Catalyst for C-C Bond-Forming Reactions, *Chem. Eur. J.*, 15, 4343-4349 (2009). 東京工業大学・山口グループ
8. L. Nuttapol, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, T. Ito, T. Yamaguchi, Quantitative Analysis of Oxygen-Containing Species Adsorbed on the Pt Surface of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane Electrode Assembly Electrode using Striping Voltammetry, *J. Power Sources*, 185, 217-221 (2008).

9. T. Tamaki, T. Ito, T. Yamaguchi, Modeling of Reaction and Diffusion Processes in a High-Surface-Area Biofuel Cell Electrode Made of Redox Polymer-Grafted Carbon, *Fuel Cells*, 9, 37-43 (2008).
10. L. Nuttapol, T. Yanagimoto, T. Yamamoto, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, Analysis of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt/C Catalysts for Actual PEFC MEAs, *J. Chem. Eng. Japan*, 42, 39-46 (2008).
11. H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, Shell-Like Free Volume Theory: A Pure Prediction Model for Molecular Self-Diffusivity in Polymer Systems, *J. Chem. Eng. Japan*, 42, 86-94 (2008).
12. T. Oishi, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Catalytic Oxidative Synthesis of Nitriles Directly from Primary Alcohols and Ammonia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2009), in press.
13. N. Mizuno, S. Uchida, K. Uehara, Hierarchical Design of Nano-Structured Materials based on Polyoxometalates, *Pure. Appl. Chem.*, (2009), in press.
14. Y. Ojima, K. Yamaguchi, N. Mizuno, An Efficient Solvent-Free Route to Silyl Esters and Silyl Ethers, *Adv. Synth. Catal.*, (2009), in press.
15. N. Hara, H. Ohashi, T. Ito, T. Yamaguchi, Rapid proton conduction through unfreezable and bound water in a wholly aromatic pore-filling electrolyte membrane, *J. Phys. Chem. B.*, (2009), in press.
16. B. N. Nair, R. P. Burwood, V. J. Goh, K. Nakagawa, T. Yamaguchi, Lithium Based Ceramic Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation, *Progress in Materials Science*, (2009), in press.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 1 件)