

山元 公寿

東京工業大学資源化学研究所 教授

## 新金属ナノ粒子の創成を目指したメタロシステムの確立

### §1. 研究実施の概要

我々独自の金属精密集積法を追求、金属元素の原子数や配合比を精密かつ自在に制御し、従来合成のできなかったサブナノオーダーの金属、半導体、酸化物、多元素合金などの「新金属微粒子」を創製するものである。

本年度は安定なサブナノサイズの金属微粒子の形成法と集積配列制御に焦点を絞り研究を推進した。金属微粒子の dendrimer 内への安定な内包を目指したカプセル化を展開した。最外層(4層)に長鎖アルキル置換トリフェニルカチオンを集積させて、内包金属の漏れ出しの少ないカプセル化を達成した。次に、分子間相互作用による組織化を利用して、dendrimer 内包金属微粒子の配列制御を目指した。dendrimer 末端に長鎖アルキルを導入した非対称 dendrimer を合成、dendrimer の組織化を確認した。

### §2. 研究実施体制

#### (1)「山元」グループ

①研究分担グループ長:山元 公寿 (東京工業大学資源化学研究所、教授)

#### ②研究項目

- ・ dendrimer 内包金属のカプセル化
- ・ dendrimer の組織化
- ・ 白金微粒子の合成と構造解析

### §3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### 3-1 目的

サブナノサイズの金属微粒子の創製を目指し、本年度は安定な金属微粒子の形成法と集積配列制御に焦点を絞り研究を推進する。分子間の疎水相互作用による自己組織化を利用したアルキル鎖を有する dendrimer に着目、高次の階層構造を構築し、金属微粒子のカプセル化や集積配列制御を目指す(Fig. 1)。

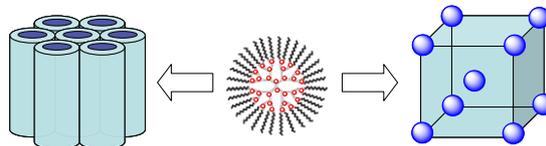


Fig. 1 Control of Dendrimer Assembling

具体的には(1) dendrimer-内包金属のカプセル化(2) dendrimerの合成と組織化 (3) 白金微粒子の合成と構造解析を展開した。

#### 3-2 結果および考察

##### (1) 内包金属のカプセル化

###### 1.1 TPM 誘導体の精密集積<sup>1)</sup>

トリフェニルメチルカチオン(TPM カチオン)は金属ルイス酸と同じくイミン配位子に 1:1 で定量的に錯形成をする。従って、フェニルアゾメチン dendrimer に TPM カチオンは内側の層から段階的に集積される。この特徴を活かし、トリフェニルメチルカチオン誘導体による金属塩のカプセル化へ展開した(Fig. 2)。

金属のカプセル性能の向上と dendrimer の階層構造組織化を目指して、ドデシル鎖を有するトリフェニルカチオン(TdTPMBF<sub>4</sub>)を新規に合成した。タイトレーションの結果、各層のイミン配位子の数(2,4,8,16)に対応した 0-2eq(2eq), 3-6eq(4eq), 7-14eq(8eq), 15-30eq(16eq)にそれぞれの4段階の等吸収点のシフトが観測された。嵩高いドデシル鎖を有していても dendrimer への精密集積が可能である。内層に FeCl<sub>3</sub> を充填する精密ヘテロ集積も実施した。錯形成定数 K は、FeCl<sub>3</sub> > TPMBF<sub>4</sub> となるので、内側に塩化鉄、外側の層に TPM カチオンを精密に配置したヘテロ精密集積によるカプセル化に成功した。

##### (2) dendrimer の組織化

###### 2.1 有機カチオン集積 dendrimer の集積<sup>1,2)</sup>

ドデシルトリフェニルカチオン集積 dendrimer 溶液キャスト膜の集合状態を TEM により観察し

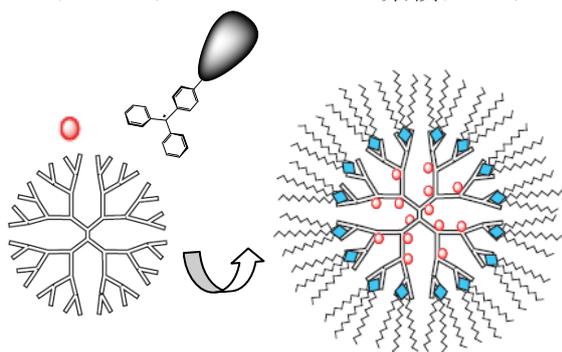


Fig. 2 Capsulation of Dendrimers by Fine-Controlled Assembling of TPM Derivatives

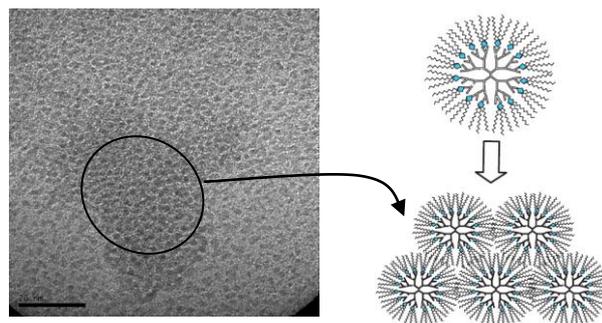


Fig. 3 TEM images of 30(TdTPMBF<sub>4</sub>)@DPAG4 .

た。

dendrimer同士はアルキル鎖の長さに対応する 1-2nm の間隔を保っている。さらに XRD から  $2\theta = 3.8^\circ$  のピークからも、 $d=2.3\text{nm}$  の長周期構造の存在を確認できた。分子間にはアルキル鎖が配向して形成した dendrimer の集合体を確認できた (Fig. 3)。

## 2.2 アルキル置換 dendrimer の合成と組織化

初年度は、金属微粒子の規則性配列を目指し、自己組織化により階層構造を形成する種々の dendrimer のビルディングブロックを設計、非対称 dendrimer 型のアシルフェニルアゾメチン dendrimer (C12DPAG3-G2, Fig. 4) の合成を行なった。

C12DPAG3-G2 の  $\text{CHCl}_3$  又は Heptane 溶液の、マイカ基板への単純な drop cast により、繊維状の集合体の形成に成功した (Fig.5)。アルキル基の疎水性相互作用、DPAG2 部位の平面構造により、溶媒揮発過程で自己集合し、繊維構造を形成したと考えられる。

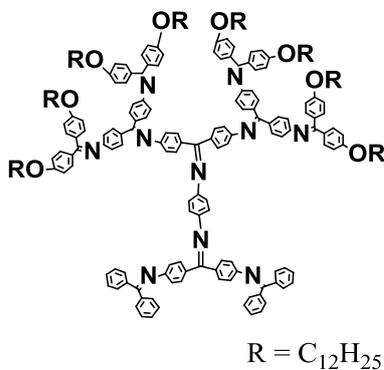


Fig. 4 Structure of C12DPAG3-G2 Dendrimer

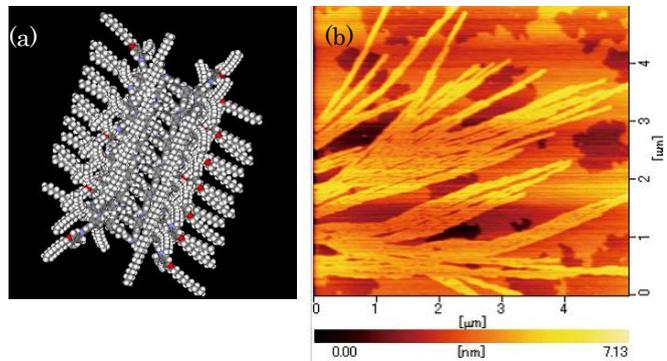


Fig. 5 (a) Molecular assembling model of C12G3-G2 (b) DFM image of C12G3-G2 on mica after drop cast from heptane solution.

### (3) dendrimer を鋳型とする白金微粒子の合成と構造解析

テトラフェニルメタンをコアとする G4 dendrimer に  $\text{PtCl}_4$  を規定量集積させ  $\text{NaBH}_4$  による化学還元を行うことで dendrimer 内包白金クラスターを合成した。TEM 観察より、TPM G4 dendrimer に集積させた金属の当量数に応じたサイズのクラスターがほぼ単分散で合成されることが確認できる。高エネルギー研究機構での XPS の測定より、白金の価数が 4 価から 0 価になっていることが示された。また EXAFS の測定よりバルクの状態と比較して配位数が異常に小さいことが確認され、サブナノクラスターの生成が示唆された (Fig.6)。

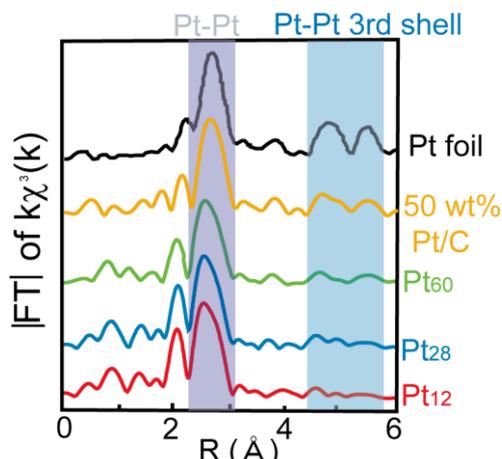


Fig. 6 Coordination Numbers and Pt-Pt Bond lengths of Pt foil, commercial 50 wt% Pt/C catalyst and  $\text{Pt}_n$  ( $n=12, 28, 60$ )@TPM G4 dendrimer by EXAFS Analysis

Sample	Bond	N	R / 0.1 nm
Pt foil	Pt-Pt	12	$2.77 \pm 0.1$
50 wt% Pt/C	Pt-Pt	$8.1 \pm 1.8$	$2.76 \pm 0.01$
Pt <sub>60</sub>	Pt-Pt	$4.7 \pm 1.3$	$2.73 \pm 0.01$
Pt <sub>28</sub>	Pt-Pt	$3.9 \pm 1.2$	$2.73 \pm 0.01$
Pt <sub>12</sub>	Pt-Pt	$3.5 \pm 1.1$	$2.73 \pm 0.01$

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ● 論文詳細情報

1. Ochi, Yousuke; Sakurai, Kozue; Azuma, Keisuke; Yamamoto, Kimihisa, "Phenylazomethine Dendrimers with Soft Aliphatic Units as Metal-Storage Nanocapsules and Their Self-Assembled Structures" Chem. Eur. J., vol. 17, No. 3, pp.800-809, 2011 (DOI: 10.1002/chem.201002632)
2. Imaoka, Takane; Kawana, Yuki; Yamamoto, Kimihisa, "Copper-Containing Bimetallic Complexes as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidative Coupling Polymerization" Polym. Adv. Technol., in press, 2011