

「プロセスインテグレーションによる機能発現ナノシステムの創製」  
平成 22 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告
----------------

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. 研究実施体制

(1)「山元」グループ

① 研究代表者: 山元 公寿 (東京工業大学 資源化学研究所 教授)

- ・ デンドリマー内包金属の自己組織化
- ・ 白金微粒子の構造解析
- ・ Rh-Fe ヘテロクラスター触媒

## §2. 研究実施内容

### 2-1 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。具体的には、(1) dendrimer 内包金属の自己組織化、(2) 白金微粒子のより詳細な構造解析、(3) ヘテロクラスター触媒、の3点を展開した。

### 2-2 結果および考察

#### (1) dendrimer 内包金属の自己組織化

金属の原子数を厳密に制御した集積錯体やクラスターは化学的に均一であり、鋭敏な光学特性や触媒選択性を示すことが期待される。メソスケールまでビルドアップすることによる特性の増幅を狙い、自己組織化構造の構築を行った。

C12DPAG3-G2 溶液 (toluene / acetonitrile = 1:1) に6等量の  $\text{CuCl}_2$  を錯形成させた後、濃縮乾固した。その後、トルエンに再溶解させて超音波により錯体化合物を十分に分散させた。この溶液に対して DLS 測定を行ったところ、粒径が約 60nm の分子集合体が観察された。さらに、分子集合体の形態を観察するため、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて直接観察を行った。0.5mM の toluene 溶液を TEM グリッドにキャストした後、真空乾燥したサンプルを TEM 観察した。また、同様の条件にて  $\text{RuO}_4$  蒸気による染色を行ったサンプルも観察した。どちらにおいても約 50 nm の

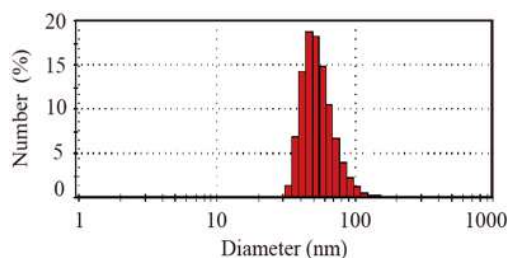


Fig.1 toluene 溶液中における $(\text{CuCl}_2)_6@$ C12DPAG3-G2 の粒径分布(DLS 測定)

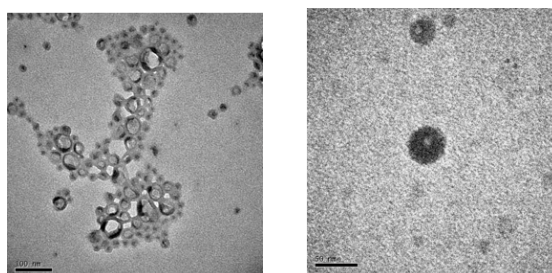


Fig.2  $(\text{CuCl}_2)_6@$ C12DPAG3-G2 の分子集合体ベシクルの TEM 像 (a)染色無し scale bar: 100 nm (b)  $\text{RuO}_4$  蒸気で染色 scale bar: 50 nm

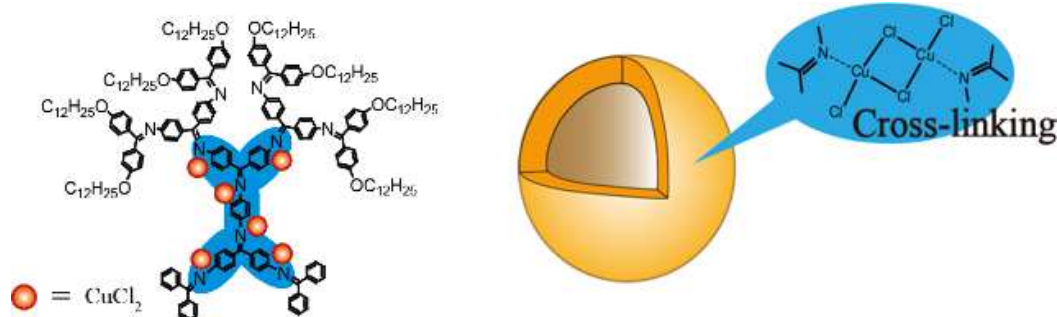


Fig. 3 (a)  $(\text{CuCl}_2)_6@$ C12DPAG3-G2 の分子構造構造。  $\text{CuCl}_2$  は青色の部分に錯形成している。(b) toluene 溶液中で形成されたベシクルの模式図

中空状の球状構造体が観察された。非極性溶媒中において、極性の高いDPAイミン-CuCl<sub>2</sub> 錯形成部位を核として、C12DPAG3部分におけるアルキル鎖部位が溶媒方向に向けた状態で集合体を形成し、中空球状のベシクルが形成されたと考えられる。

## (2) 白金微粒子の構造解析

白金微粒子(クラスター)の原子数を微小化することによる酸素還元反応(ORR)触媒活性の向上が見いだされている。特に12原子クラスター(Pt<sub>12</sub>)は、その表面積から予想される活性と比較しても2倍以上の実活性を示しており、Pt<sub>12</sub>クラスターの構造情報は極めて重要な知見となる。昨年度に引き続きXAFSによってより精密な測定とデータ解析を行った。また、新たに表面を一酸化炭素(CO)分子で被覆し、エレクトロスプレーイオン化-飛行時間型質量分析(ESI-TOF-MS)でPt<sub>12</sub>の測定を行った。負イオンモードにて、m/z 1300付近にピークが多数検出され、同位体解析から[Pt<sub>12</sub>(CO)<sub>x</sub>]<sup>2-</sup> (X < 16) に相当するイオンであることが同定された。Cone電圧(capillary exit)を変えて測定を行ったところ、フラグメンテーションが解消され、[Pt<sub>12</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup>が親ピークであることが確かめられた。

EXAFSの解析結果や[Pt<sub>12</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup>のcluster valence electron (CVE) カウンティングの結果、DFT(density functional theory)による量子化学計算より、一般的には安定といわれている正20面体(icosahedral)構造である可能性が除外され、より内部配位数の低い立方八面体やさらにTCCS(tetra-capped cubic structure)などであることが示唆された。引き続き構造解析を進め、構造の確定を目指す。

## (3) Rh-Feヘテロクラスター触媒

微粒子の構成原子数だけでなく、複数金属の組成によって触媒の電子状態に基づく活性を大きく変えることができる。その一例としてオレフィンや芳香族ニトロ化合物の水素化反応に対して良好な活性を示すRh微粒子触媒を検討した。単核のRh錯体(Wilkinson錯体)と比べてその活性は極めて高いが、今回、Feを一定量加えヘテロクラスターとすることによって更なる触媒活性の向上に成功した。

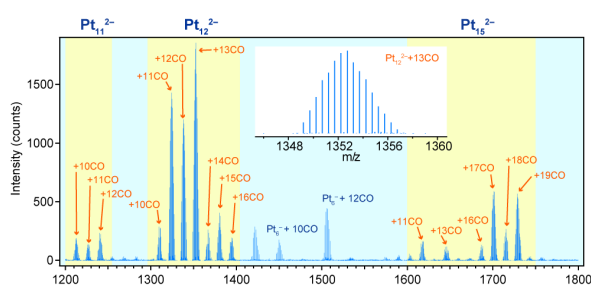


Fig. 4 CO保護したPt<sub>12</sub>クラスターのESI-TOF-MSスペクトル



Fig. 5 想定されるPt<sub>12</sub>クラスターの構造

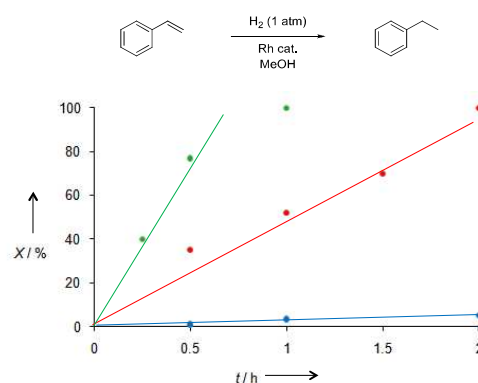


Fig. 6 スチレンの水素化に対する各触媒の変換率 (青: Wilkinson 錯体, 赤: Rh<sub>60</sub>, 緑: Rh<sub>32</sub>Fe<sub>28</sub>)

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

[国際]

1. "Control of Singlemolecular Nanodot Patterns of Phenylazomethine Dendrimers by Statistical Simulation" Hirano, Isao; Imaoka, Takane; Yamamoto, Kimihisa *Langmuir* **2012**, *28*, 2965–2970. (DOI: 10.1021/la204379t)
2. "Patterning Carbazole–Phenylazomethine Dendrimer Films" Albrecht, Ken; Pernites, Roderick; Felipe, Mary Jane; Advincula, Rigoberto C.; Yamamoto, Kimihisa *Macromolecules* **2012**, *45*, 1288–1295. (DOI: 10.1021/ma202485h)
3. "Solubilization of a  $\pi$ -conjugating hydrophobic dendrimer in aqueous media" Imaoka, Takane; Katsurayama, Makoto; Yamanoi, Yoshinori; Nishihara, Hiroshi; Kimihisa Yamamoto *Macromol. Rapid. Commun.* **2012**, in press. (DOI: 10.1002/marc.201100740)
4. "A Uniform Bimetallic Rhodium/Iron Nanoparticle Catalyst for the Hydrogenation of Olefins and Nitroarenes" Nakamura, Ikuse; Yamanoi, Yoshinori; Imaoka, Takane; Yamamoto, Kimihisa; Nishihara, Hiroshi *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5830-5833. [Frontispiece] (DOI: 10.1002/anie.201102836)
5. "Phenylazomethine Dendrimers with Soft Aliphatic Units as Metal-Storage Nanocapsules and Their Self-Assembled Structures" Ochi, Yousuke; Sakurai, Kozue; Azuma, Keisuke; Yamamoto, Kimihisa *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 800-809. [Cover of the Issue](DOI: 10.1002/chem.201002632)
6. "Copper-Containing Bimetallic Complexes as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidative Coupling Polymerization" Imaoka, Takane; Kawana, Yuki; Yamamoto, Kimihisa *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1261-1265. (DOI: 10.1002/pat.1955)

[国内]

1. "Nanotechnology opened by molecular Christmas tree" Ochi, Yosuke; Yamamoto, Kimihisa *化学* **2011**, *66*, 72-73.
2. "Precise Synthesis of Metal Clusters in a Dendrimer Template" Imaoka, Takane; Yamamoto, Kimihisa *高分子* **2011**, *60*, 382-385.

**(3-2) 知財出願**

① 平成23年度特許出願件数(国内 3件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 3件)