

「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

H25 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 (研究機関別)

- 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)
- ② 研究項目
 - ・金属@ dendrimer の集積配列制御
 - ・精密金属集積法を基盤とした新金属ナノ粒子の創出システムの確立
 - ・新金属サブナノ粒子の機能創出
 - ・極限微細加工技術を目指した金属超微粒子配列手法の開発

§ 2. 研究実施の概要

(1) 金属サブナノ粒子の1原子精密合成: Pt₁₂とPt₁₃の構造解析と高活性化の機構解明

白金 12 原子および 13 原子からなるサブナノ粒子をそれぞれ選択的に合成することに成功し、質量分析にてその生成を確認した。これらの粒子はわずかに一原子の違いしか持たないにもかかわらず活性が 2 倍以上異なり、その理由の解明には大きな科学的興味のみならず、現在のナノ粒子触媒を大きく超える超高活性触媒の実現に向けた重要な知見となることが期待される。

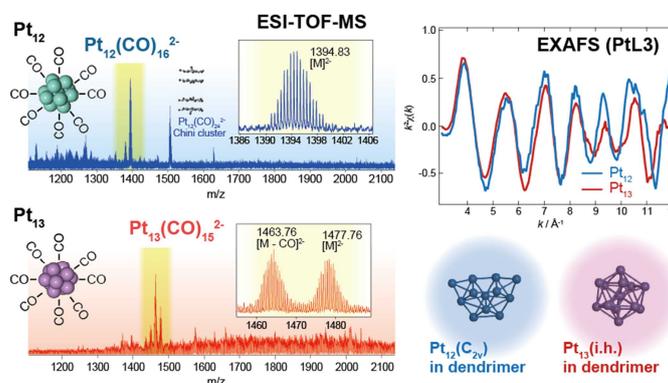


図 1 白金サブナノ粒子の ESI-TOF-Mass スペクトルと PtL3 EXAFS、突き止めた構造

ESI-TOF-MS の解析より Pt₁₃ の Cluster Valence Electron (CVE) が 162 であることが判明し、過去に知られている Pt や Au の分子クラスターの研究から、その構造が icosahedron (正二十面体) であることが強く示唆された。また放射光 EXAFS の解析より、Pt-Pt 配位数が icosahedron 構造として適当であることが確かめられた。一方、Pt₁₂ の構造は CVE が 154 となっており、既知の構造とは異なることが判っている。DFT による分子軌道計算を駆使し、安定な Pt₁₂ の候補をリストアップしたところ C_{2v} 構造(図 1)を突き止めた。T. Imaoka, K. Yamamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089-13095.

(2) デンドリマー内部空間における分子形状認識

これまでは単一の人工有機分子は骨格が柔軟であるため大きな内部空間の確保は難しく、1 nm を超える大きな分子の形状認識などはできないというのが常識であった。サブナノ粒子合成のテンプレートとしても用いているデンドリマーを用いることにより、内部空間における分子結合で、複雑な形状(たとえば Y 字)をした 1 nm 超のゲスト分子形状を鋭敏に見分ける機能の創出に初めて成功した。さらに、この内部空間を利用して形状選択的分子変換(オレフィンのエポキシ化)が可能であることを実証し、酵素類似の反応を確立出来た(図 2)。

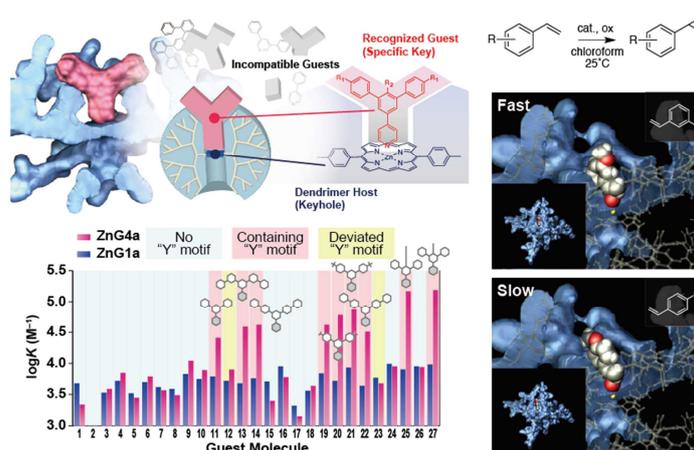


図 2 デンドリマー内部空間による分子認識と触媒反応における精密形状選択性の発現

T. Imaoka, Y. Kawana, T. Kurokawa, K. Yamamoto, *Nature Commun.* **2013**, *4*, 2581.

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

- 1 Ken Albrecht, Yuto Kasai, Yasunori Kuramoto, Kimihisa Yamamoto, "Dynamic control of dendrimer–fullerene association by axial coordination to the core", *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6861-6863. (DOI: 10.1039/C3CC43249A)
- 2 Isao Hirano, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, "Deposition of gallium oxide nanodots prepared from metal-assembling dendrimer molecules isolated by the spacing of the nonmetal-assembling dendrimer molecules in the two-dendrimers mixture monolayer", *Polym. Adv. Technol.* **2013**, 24, 903-908. (DOI: 10.1002/pat.3163)
- 3 Takane Imaoka, Naoki Inoue, Kimihisa Yamamoto, "Extended Potential-gradient Architecture of a Phenylazomethine Dendrimer", *Org. Lett.* **2013**, 15, 1810-1813. (DOI: 10.1021/ol4003493)
- 4 Masaki Takahashi, Takane Imaoka, Yushi Hongo, Kimihisa Yamamoto, "Formation of a Pt₁₂ Cluster by Single-Atom Control That Leads to Enhanced Reactivity: Hydrogenation of Unreactive Olefins", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7419-7421. (DOI: 10.1002/anie.201302860)
- 5 Norifusa Satoh, Toshio Nakashima, Kimihisa Yamamoto, "Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania", *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1959. (DOI: 10.1038/srep01959)
- 6 Takane Imaoka, Hirokazu Kitazawa, Wang-Jae Chun, Saori Omura, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, "Magic Number Pt₁₃ and Misshapen Pt₁₂ Clusters: Which One is the Better Catalyst?", *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13089-13095. (DOI: 10.1021/ja405922m)
- 7 Masashi Takahashi, Takane Imaoka, Yushi Hongo, Kimihisa Yamamoto, "Highly-Active and Poison-Tolerant Pt₁₂ Sub-nanocluster Catalyst for Reductive Amination of Aldehydes with Amines" *Dalton Trans.* **2013**, 42, 15919. (DOI: 10.1039/C3DT52099D)
- 8 Takane Imaoka, Yuki Kawana, Takuto Kurokawa, Kimihisa Yamamoto, "Macromolecular semi-rigid nanocavities for cooperative recognition of specific large molecular shapes", *Nature Commun.* **2013**, 4, 2581. (10.1038/ncomms3581)
- 9 "Deposition of the Monodispersed Pt Nanodots on a Substrate by Using the Pt Nanoparticle-Containing Dendrimer Micelle Aqueous Solution" Isao Hirano, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2014**, 24, 214-218. (10.1007/s10904-013-9879-9)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)