

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05838

研究課題名(和文) 樹状分子-金属ナノ粒子複合体による柔軟なナノ空間制御法の開発と合成触媒への展開

研究課題名(英文) Development of flexible nanocatalyst using dendron-metal nanoparticle complex

研究代表者

岡村 浩昭 (Okamura, Hiroaki)

鹿児島大学・理工学域理学系・教授

研究者番号：30244221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：スルファニルアニリン部位を有するポリアミドアミン型樹状分子と金イオン又は銀イオンとの自発的な反応によって、樹状分子-金又は銀ナノ粒子複合体を調製する方法を開発した。得られた複合体は内部に、樹状分子の世代数に応じた疎水性空間を有することが、疎水性色素の取り込み実験によって明らかになった。

スルファニルアニリン部位を有するポリビニルエステルと白金イオンから、繰り返し利用可能で官能基選択性の高い還元反応触媒として利用可能なナノ粒子複合体を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

柔軟な樹状分子を金属ナノ粒子表面上に一定の方向で配列させる方法確立した点が最大の成果である。樹状分子をあらかじめ水溶液中でミセルもしくはミセル様の分子集合体としておき、その内部で金属イオンの還元を行うことで、目的の構造を持った複合体が得られた。スルファニルアニリンを有するポリアミドアミン型樹状分子は、金イオン、銀イオンなどの金属イオンを還元可能な還元剤としても働くため、この反応は自発的に進行し、極めて温和な条件下で、樹状分子-金又は銀ナノ粒子複合体を調製することができた。得られた複合体内部に疎水性空間が存在することは、水に溶けないインジゴ分子の可溶化実験によって確認された。

研究成果の概要(英文)：Novel preparation method of dendron-metal nanoparticle has been developed. Newly developed polyamidoamine (PAMAM) dendron containing sulfanylaniline is an excellent stabilizing ligand of metal nanoparticle, as well as mild reducing agent. The dendron-AuNps or AgNps were spontaneously prepared by the reaction of G0, G1, G2 and G3 PAMAM-sulfanylanilines and Au³⁺ or Ag⁺ ions in mild condition. Solubilization of indigo dye into the aqueous solution of dendron-Np indicated that there is a hydrophobic space inside the dendron-Np. Size of the hydrophobic space in the dendron-Np was estimated by the amount of indigo in the solution.

研究分野：有機合成化学、材料科学

キーワード：金属ナノ粒子 有機無機複合材料 ナノ粒子触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

樹状分子 - 金属ナノ粒子コアからなる dendrimer 型構造体は、その内部構造に疎水性空間を有するナノ空間材料として注目されている。2003 年に Fox らによって報告されて以来、多くの研究グループによって多様な材料が作り出されているものの、樹状分子の調製の手間とナノ粒子への固定化の難しさに問題が残されている。特に、ポリアミドアミン型樹状分子のような柔軟性の高い鎖状分子の固定化は困難であった。

我々の研究室では、両親媒性のスルファニルアニリン誘導体と Au^{3+} イオンが水溶液中で反応し、自発的に安定なナノ粒子を生成することを見出している。スルファニルアニリン誘導体が水溶液中でミセルを形成し、その内部に取り込まれた Au^{3+} イオンを還元して Au^0 を発生すると同時に、保護剤として配位することで、安定なナノ粒子が生じていると考えられる。この方法を利用して、スルファニルアニリン部位を含むポリアミドアミン型樹状分子を合成し、ミセルもしくは分子会合体を形成させ、樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体を合成する方法を検討することとした。

2. 研究の目的

本研究は、樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体を調製し、その柔軟性の高い疎水性内部空間を利用して、分子量選択的な疎水性分子の可溶化と、ユニークな選択性を示す有機合成反応触媒としての利用を検討することを目的として実施された (Fig. 1)。具体的には、以下の 2 点である。

- (目標1) スルファニルアニリンを末端部位に持つ樹状分子(樹状スルファニルアニリン誘導体)と金属イオンとの自発的な反応によって、樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体を調製し、有機分子と金属に囲まれた変形可能なナノ空間を作り出す方法を確立する。
- (目標2) ナノ粒子複合体内部のナノ空間内で進行する有機合成反応系を見だし、ナノ粒子複合体の触媒としての機能を評価する。ナノ空間が変形することにより、一定の範囲内で、大きさや形の異なる反応基質にも対応可能な触媒の開発を目指す。また、ナノ粒子表面の金属の反応性を利用した触媒としての利用についても検討する。

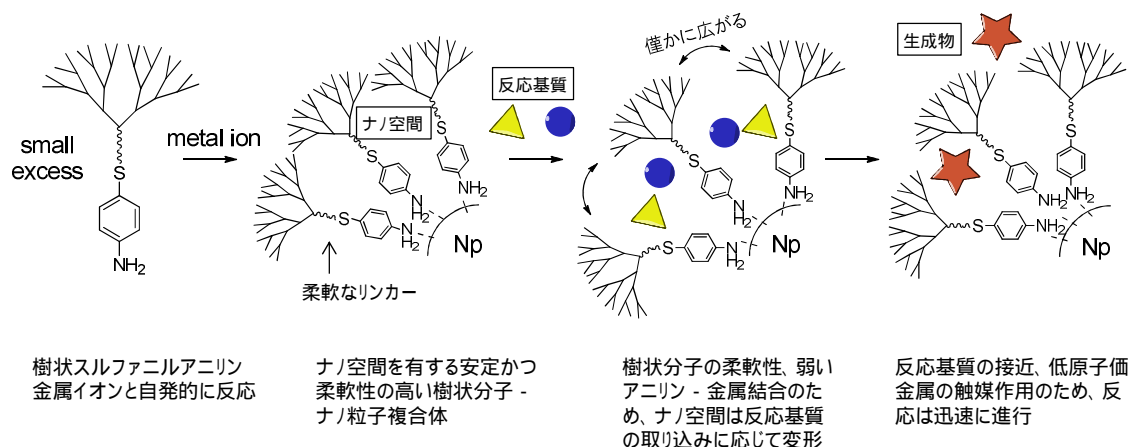


Fig. 1 樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体の調製と、その有機合成反応触媒としての利用

3. 研究の方法

本研究は、以下の 3 段階に分け、順次進める。第 1 段階終了時点で、最低到達目標 (目標

1) を達成する。第 2 段階は、目標 2 の準備段階であり、第 3 段階で目標 2 を達成する。

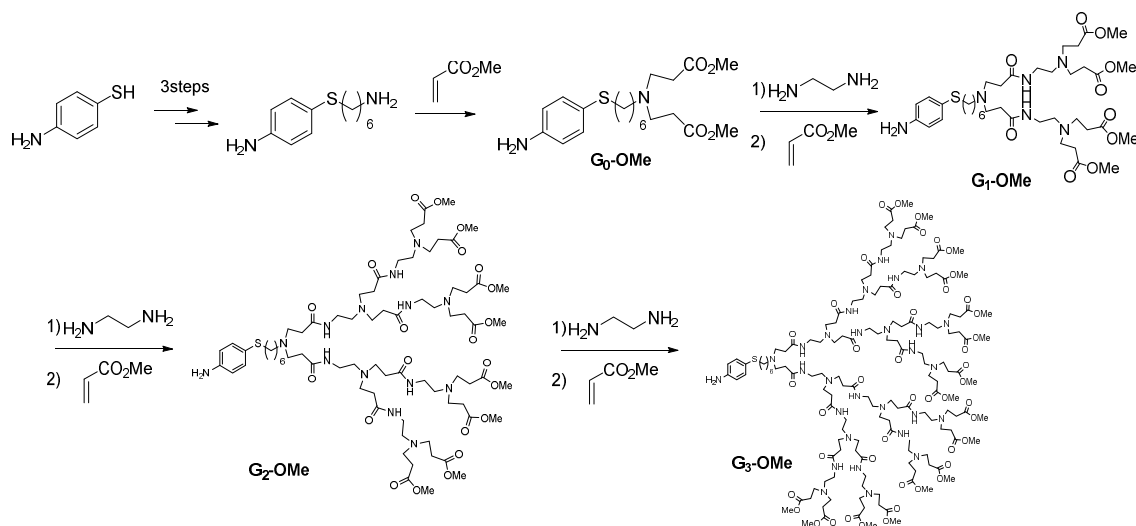
第 1 段階： 樹状スルファニルアニリンを合成し、自発的な金属ナノ粒子の調製法を確立する。

第 2 段階： 樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体の内部空間への物質取り込みを検討し、内部空間のサイズと柔軟性に関する知見を得る。

第 3 段階： 樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体を触媒とした有機合成反応を行う。アミノ基を有する樹状分子 - 金ナノ粒子複合体を利用して、申請者らの開発した塩基触媒 DA 反応に対する触媒作用を検討する。また、樹状分子 - 白金ナノ粒子複合体を利用して、触媒的水素添加反応を検討する。

4. 研究成果

第 1 段階の研究について、*p*-アミノベンゼンチオールを出発原料として、当研究室で開発済みの手法を応用して、ポリアミドアミン型樹状分子と結合した樹状スルファニルアニリンを得ることができた。ポリアミドアミンの合成反応において、反応回数を制御することで、第 0 世代から第 3 世代までの 4 種類の樹状スルファニルアニリン $G_n\text{-OMe}$ ($n = 1-4$) を得た (Scheme 1)。



Scheme 1

得られた $G_n\text{-OMe}$ ($n = 1-4$) を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し、対応するナトリウム塩 ($G_n\text{-ONa}$) 水溶液とした後、塩化金酸溶液又は硝酸銀水溶液と混合することで、樹状分子 - 金ナノ粒子又は銀ナノ粒子複合体 ($G_n\text{-AuNp}$ 又は $G_n\text{-AgNp}$) が得られた。この反応では、過剰に加えた $G_n\text{-ONa}$ が還元剤として働くため、反応は自発的に進行し、金属イオンと $G_n\text{-ONa}$ を混合するのみで樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体を得ることができた。樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体の平均粒径及び吸光スペクトルの極大吸収波長を Table 1 に示す。樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体の安定性は、樹状分子の世代数に依存する傾向を示しており、樹状分子の世代数が大きいほど安定性が低くなる傾向がみられた。これは、かさ高い樹状分子がお互いの立体反発のためナノ粒子上から遊離しやすくなり、安定性が低下していると考えられる。

第 1 段階の研究を完了し、目標 1 を達成したので、第 2 段階の研究を行った。樹状分子 - 金属

ナノ粒子複合体内部への物質取り込みについての基本的な知見を得るために、疎水性色素である indigo の取り込み実験を行った。希薄な樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体水溶液に indigo を添加し攪拌した後、メンブレンフィルターで不要物を取り除き、吸光スペクトルを測定した。金属ナノ粒子上の樹状分子の量と溶解した indigo の量を、それぞれの吸光度から算出したところ、樹状分子の世代数が増えるにつれて、溶解する indigo の量が増えていることが分かった。特に、**G2-AgNp** 及び **G3-AgNp** で多くの indigo が溶解していることは、**G2-AgNp** 及び **G3-AgNp** が比較的不安定で樹状分子がまばらにしか存在せず、大きな疎水性空間が生じたためであると考えられる。

Table 1. 金属ナノ粒子 - 樹状分子複合体の吸光スペクトルにおける λ_{\max} 及び粒径

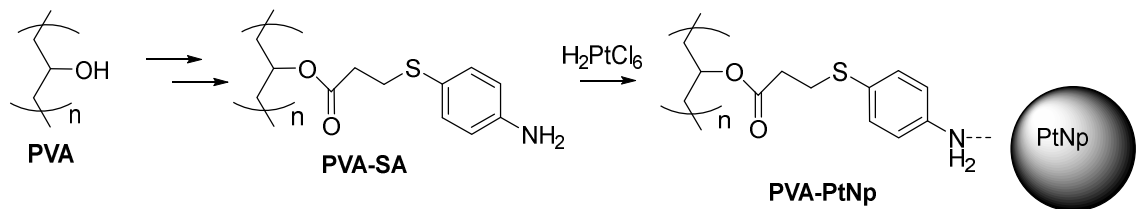
entry	Particle	λ_{\max} (nm)	Particle size (nm)
1	G0-AuNp	557	15.6 ± 4.4
2	G1-AuNp	543	13.6 ± 3.9
3	G2-AuNp	547	10.6 ± 2.4
4	G3-AuNp	554	17.0 ± 5.2
5	G0-AgNp	413	23.2 ± 6.0
6	G1-AgNp	414	31.3 ± 8.2
7	G2-AgNp	390	15.2 ± 3.8
8	G3-AgNp	382	18.7 ± 6.3

Table 2. 金属ナノ粒子 - 樹状分子複合体水溶液への indigo の溶解性

entry	Particle	Conc. of G_n (10^{-4} M)	Conc. of indigo (10^{-4} M)	Molar ratio of indigo/ G_n
1	G0-AuNp	0.66	4.59	6.9
2	G1-AuNp	0.99	4.09	4.1
3	G2-AuNp	0.46	4.02	8.8
4	G3-AuNp	0.43	3.95	9.2
5	G0-AgNp	1.21	4.24	3.5
6	G1-AgNp	0.95	6.11	6.4
7	G2-AgNp	0.11	3.19	29.7
8	G3-AgNp	0.12	3.44	29.3

第3段階の研究として、樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体を触媒とした有機合成反応を検討した。モデル触媒として **G0-AuNp** 又は **G0-AgNp** を用いて様々な反応を検討したが、有望な結果は得られなかった。長時間（24 時間以上）の反応では、ナノ粒子が凝集して生じたと思われる金属の沈殿が発生したことから、樹状分子 - 金属ナノ粒子複合体の安定性に問題があるものと考えられた。

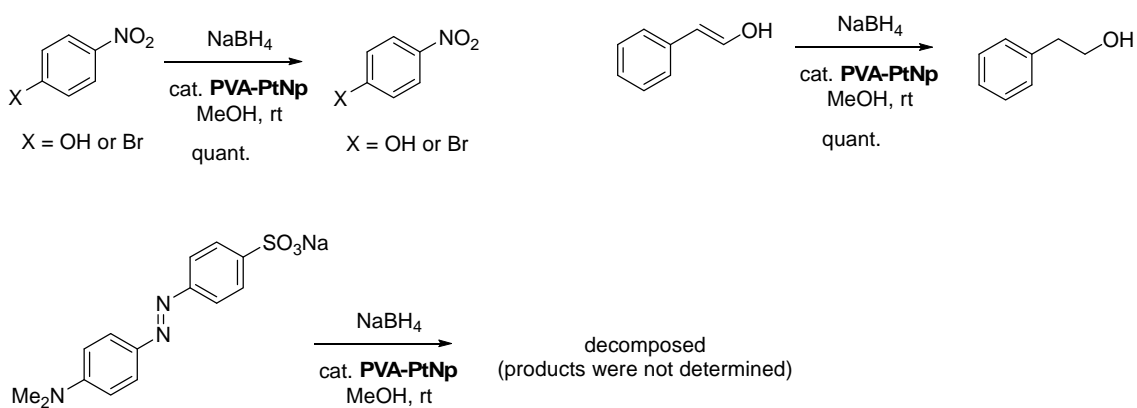
そこで、より反応性の高い金属ナノ粒子と、より安定な配位子からなる触媒系として、ポリビニルアルコール由来のスルファニルアニリン誘導体と塩化白金酸との反応から、多分散ながら安定な白金ナノ粒子の複合体 **PVA-PtNp** を開発した (Scheme 2)。



Scheme 2

得られた **PVA-PtNp** は、特に還元反応において顕著な触媒作用を示し、優れた官能基選択性と、ロバスト性を兼ね備えていることを確認した (Scheme 3)。

今後、選択性と基質適用範囲についてさらに検討を重ね、実用的な還元触媒としての応用を検討する予定である。



Scheme 3

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Onitsuka, Satoaki; Hamada, Toshiyuki; Okamura, Hiroaki.	4. 巻 173
2. 論文標題 Preparation of antimicrobial gold and silver nanoparticles from tea leaf extracts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces B: Biointerfaces	6. 最初と最後の頁 242-248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfb.2018.09.055	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maeda Kazuto, Hamada Toshiyuki, Onitsuka Satoaki, Okamura Hiroaki	4. 巻 80
2. 論文標題 Total Synthesis of the Claimed Structure of (±)-Hyptinin and Structural Revision of Natural Hyptinin	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Natural Products	6. 最初と最後の頁 1446 ~ 1449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jnatprod.6b01116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mohieeldin Darwish Mahmoud Ibrahim, Takenoshita Yuto, Hamada Toshiyuki, Onitsuka Satoaki, Kurawaki Junich, Okamura Hiroaki	4. 巻 66
2. 論文標題 Spontaneous Preparation of Highly Stable Gold Nanoparticle Stabilized with <i>i</i> -Sulfonylated Alkylsulfanyliline	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Oleo Science	6. 最初と最後の頁 1349 ~ 1354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.5650/jos.ess17151	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石川 拓己・鬼束 聡明・濱田 季之・岡村 浩昭
2. 発表標題 2種の配位子を任意の比率で固定化した金ナノ粒子の簡便な調製法の開発と生じた金ナノ粒子のpH感受性および金属イオン感受性の検討
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田和人・鬼束 聡明・濱田 季之・岡村 浩昭
2. 発表標題 ジヒドロナフトレンリグナン類の全合成と、天然ジヒドロナフトレンリグナン類の構造修正
3. 学会等名 第60回天然有機化合物討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田和人、鬼束聡明、濱田季之、岡村浩昭
2. 発表標題 Hyptosideの全合成および天然dihydronaphthalenelignan類の構造訂正
3. 学会等名 第61回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石川巧己、鬼束聡明、濱田季之、岡村浩昭
2. 発表標題 2種の配位子を任意の比率で固定化した金ナノ粒子の簡便な調製法の開発と生じた金ナノ粒子のpH感受性および金属イオン感受性の検討
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mahmoud Ibrahim Mohieeldin Darwish、岡村浩昭
2. 発表標題 Spontaneous Preparation of Polymer-Supported Platinum Nanoparticles and Its Application for Catalytic Reduction
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安東楠名未, 岡村浩昭
2. 発表標題 有機触媒として作用する樹状分金属ナノ粒子複合体の調製
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	蔵脇 淳一 (Kurawaki Jun-ichi) (10170078)	鹿児島大学・理工学域理学系・教授 (17701)	蔵脇淳一氏死去のため、分担は1年目のみ。