

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05273

研究課題名(和文) 有機金属錯体を中空粒子に内包した新奇なカプセル型構造体の合成とその機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis of novel yolk-shell structures of organometallic complexes encapsulated in a hollow particle and development of their functions

研究代表者

原田 隆史 (Harada, Takashi)

大阪大学・基礎工学研究科・技術専門職員

研究者番号：00379314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機金属錯体を中空粒子に内包させたカプセル型構造体の合成を目指して取り組んだ。このような構造体とすることで、有機金属錯体のもつ特性を維持したまま、回収・再利用の課題を解決できると考えた。合成は異なる2つのアプローチで行った。様々なサイズの中空シリカ粒子は合成できたものの、有機金属錯体を内包するまでには至らなかった。しかしながら、シェル内外への拡散を抑制し、中空内部でシェルの細孔より大きなサイズのバルク状態を維持できるかという点が、目的とするカプセル構造体の合成には必要であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機金属錯体の現在の利用状況を考えると、活性や選択性の低下なく回収が容易となれば、環境負荷低減や資源有効活用、プロセスの簡略化の観点だけではなく、現在は不均一系触媒が用いられている反応系に活性や選択性の高い有機金属錯体を利用することも可能となることから、社会に与えるインパクトは大きい。本研究では目的のカプセル型構造体の合成までには至らなかったが、懸念すべき課題の抽出ができた。今後も引き続いて開発を進め早期の実現につなげたい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to synthesize yolk-shell structures in which organometallic complexes are encapsulated in a hollow particle. This structure would solve the problem of recovery and reuse of organometallic complexes with maintaining their properties. The synthesis was carried out using two different approaches. Although we were able to synthesize hollow silica particles of various sizes and pores, we were still unable to encapsulate the organometallic complexes within the hollow particles. However, it was found that the features to control diffusion into and out of the shell and to maintain the bulk state inside the hollow with a size larger than the pores of the shell was necessary to synthesize the desired yolk-shell structure.

研究分野：ナノ構造材料

キーワード：中空粒子 有機金属錯体 内包粒子

### 1. 研究開始当初の背景

有機金属錯体を用いた触媒反応は、クロスカップリング反応や、不斉反応などノーベル賞の受賞対象になる独創的技術である。中心金属と有機配位子の構造を精密に制御することで、目的とする化合物を高選択的かつ高収率で合成することができる。そのため、医薬品や化成品などの化学プロセスに幅広く利用されている。しかしながら、有機金属錯体は反応溶液に溶解した状態で使用するため、高価な触媒の回収・再利用が非常に困難である。このような問題の解決策として、有機金属錯体を不溶性の担体に固定化して、回収・再利用を容易にする試みが、環境負荷低減や資源有効活用の観点から活発に取り組みられている。有機金属錯体の固定化は、担体上にアルキル鎖を形成し、その先端に化学結合を介して固定化させる方法が広く試みられてきたが、回収・再利用は容易になるものの、有機金属錯体の溶出を完全に防ぐことは難しい。また、結合部によって有機金属錯体の構造が変化し、本来の活性や選択性が低下するなどの課題もある。

申請者はこれまでに、金属ナノ粒子を中空状の粒子に内包させたカプセル型構造体の合成に成功している。このようなカプセル型構造体とすることで、溶液からの分離が難しい金属ナノ粒子を簡単に回収・再利用できることを明らかにしてきた。このような背景のもと、有機金属錯体を表面に固定化するのではなく、中空状の粒子内部の狭い空間に閉じ込めることができれば、本来の活性や選択性を維持したまま、回収・再利用も容易になり、また、カプセル型構造体の内部という制限された反応場の物性を制御し、反応に優位な環境を整えることで、さらなる活性の向上や新たな機能性の付与も期待できると考えた。

### 2. 研究の目的

上記の背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究では、有機金属錯体を中空粒子に内包したカプセル型構造体の合成を行い、その再利用性や反応性を検証するとともに、カプセル構造を活かした新たな機能の開拓を目指した。

### 3. 研究の方法

視点の異なる以下の2通りの手法を検討した。

合成した中空カプセルへの有機金属錯体のシップ・イン・ボトル合成(図1)

この手法では、あらかじめ合成した中空粒子の内部で有機金属錯体を選択的に合成することで、カプセル型構造体の合成を試みた。

微小空間で合成した有機金属錯体からのカプセル型構造体合成(図2)

この手法では、有機金属錯体をあらかじめ形成させた後にシェル構造の形成を行いカプセル型構造体の合成を試みた。

各種合成条件の検討には、発光材料であり、検出が容易なIr錯体( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$   $\chi\text{ppy}$ :2-phenylpyridine)を用いて行った。

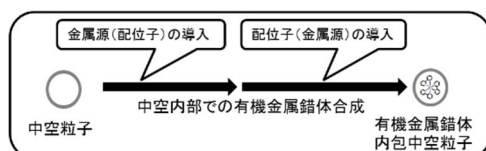


図1 シップ・イン・ボトル合成

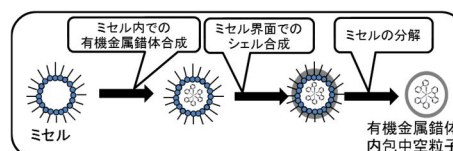


図2 ミセルを利用した合成

### 4. 研究成果

各手法についての成果を以下に報告する。

合成した中空カプセルへの有機金属錯体のシップ・イン・ボトル合成

本手法の利点は、あらかじめ合成した中空粒子を利用するため、中空粒子のサイズやシェルの細孔を細かくコントロールできる点にある。鋳型となる中空シリカはポリスチレン(PS)を鋳型に合成した。PS粒子は水に溶解したスチレンモノマーにAIBA(2,2'-(diazene-1,2-diyl)bis(2-methylpropanenitrile))を加え、Arガスで密閉しながら70°Cで24時間攪拌して合成した(図3(a))。得られたPS粒子をCetyl trimethyl ammonium bromideの溶解したエタノール溶液中に超音波処理を行い分散した後、Tetraethyl orthosilicateとアンモニア水を加え、攪拌することでPS粒子をシリカで被覆した粒子( $\text{PS}@SiO_2$ )を得た(図3(b))。得られた $\text{PS}@SiO_2$ 粉末を750°Cで焼成し、粒子内部のPS粒子を燃焼除去することで、目的

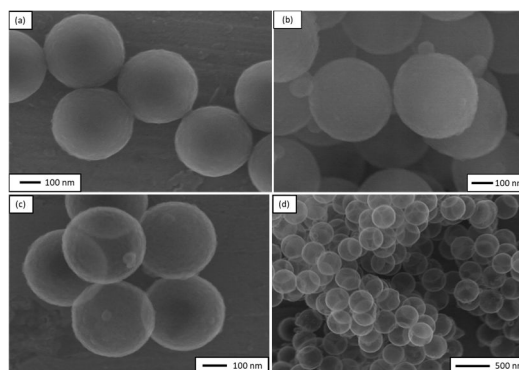


図3 (a)PS粒子、(b)PS@SiO<sub>2</sub>、(c, d) 中空シリカ粒子のSEM像

の中空シリカを得た(図3(c,d))。図3にはPS粒子から得られた各粒子のSEM像を示している。PS粒子とほぼ同等のサイズの中空シリカ粒子が得られており、そのサイズは直径約300nmであった。図3(c)のSEM像から中空粒子が得られていることがわかる。中空シリカ粒子のシェル構造を窒素吸着測定により評価した。その結果を図4に示す。図4の吸着等温線からBET比表面積は288 m<sup>2</sup>/g、細孔径は1.7~2.4 nmを示し、このことからシェルに細孔構造を有する中空粒子が得られていることが示唆される。中空シリカのサイズや細孔径は、PS粒子合成時の濃度、PSの燃焼除去時の温度、時間を変えることで、制御が可能であった。

得られた中空シリカを分散させた2-エトキシエタノールなどの各種溶媒中でIr(ppy)<sub>3</sub>の合成を試みた。内包されたかの確認は吸光度測定により行ったが、いずれの条件でもIr(ppy)<sub>3</sub>に由来する吸収は確認できなかった。細孔を小さくしても吸収が確認できなかった。このことから、配位子のサイズと合成される有機金属錯体のサイズを考慮し、細孔内外への物質の拡散をいかに制御するかが重要であることが示唆された。

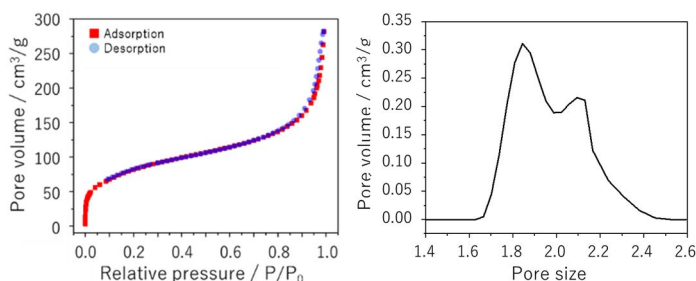


図4 中空シリカの (a)吸着等温線、(b)細孔径分布

#### 微小空間で合成した有機金属錯体からのカプセル型構造体合成

本手法は、最初有機金属錯体を合成し、その周りに空間をもたせてシェル構造を形成させる方法である。有機金属錯体の周りに空間を作るためにミセルを利用する手法を検討した。一般的に界面活性剤を利用して形成されるミセルは、溶液中の水と油の割合によって、親水部を内側、または外側に向けて液滴を取り込み球状の構造体を作り安定化する。このような微小な液滴を反応場として、有機金属錯体を溶解または合成し、ミセルの周りでシェル構造を形成させ、目的のカプセル型構造体の合成を試みた。ミセルとしては、界面活性剤存在下、油に少量の水を滴下して、水の液滴を作る Water in Oil (W/O)と、水に少量の油を滴下して液滴を作る Oil in Water (O/W)を検討した。これらは有機金属錯体の溶解性で使い分けた。Ir(ppy)<sub>3</sub>は水にはほとんど溶解しないので、O/Wタイプを用いて検討した。まず中空シリカ粒子の合成について確認した。水溶媒中に少量のオレイン酸とエタノールを加え、超音波処理することでミセルを形成させた。その後、Tetraethyl orthosilicate と 3-Aminopropyl triethoxysilane を加え、2時間静置した後、50℃で24時間静置することで中空粒子を得た。得られた中空粒子のTEM像を図5に示す。TEM像から直径100nm前後の中空粒子が合成できていることがわかる。この合成方のオレイン酸にIr(ppy)<sub>3</sub>を溶かして同様の処理を行ったが、吸光度測定から中空内部に取り込まれていることの確認はできなかった。細孔からの溶出の抑制を考え、サイズの大きなフタロシアニンのナノ結晶を鑄型にすることを検討したが、こちらはシリカシェル合成時に分解してしまい、うまく中空粒子内部に固定化できなかった。一方で、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>水溶液を用いたW/Oの系では、硝酸カルシウムを用いてミセル中でCaWO<sub>4</sub>のナノ結晶とすることで、その後のシリカシェルの形成もでき、硝酸処理によりH<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>として、焼成することで内包されるものが粒子ではあるが、図6のようなWO<sub>3</sub>ナノ粒子を内包した中空シリカ粒子の合成に成功した。

以上の結果から、有機金属錯体を内包したカプセル型構造体を得るには、ある程度のサイズの分子でシェル形成時の溶液でも安定な物を用いる、もしくはできるだけシェル内外の拡散のないような条件でシェルを形成する必要があることがわかった。今後は拡散の少なく、連続的な合成が可能なマイクロフローリアクターを用いた合成法の開発を進める。

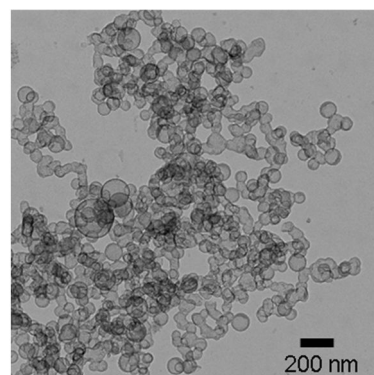


図5 ミセルを用いて合成した中空シリカ粒子のTEM像

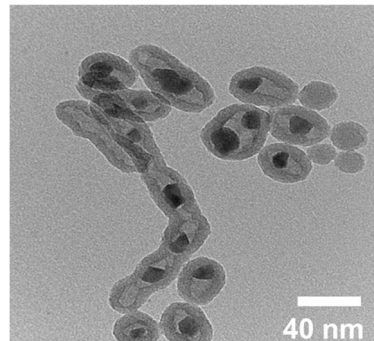


図6 WO<sub>3</sub>粒子を内包した中空シリカ粒子のTEM像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Harada Takashi, Yagi En, Ikeda Shigeru	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of nano-sized tungsten oxide particles encapsulated in a hollow silica sphere and their photocatalytic properties for decomposition of acetic acid using Pt as a co-catalyst	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 15360 ~ 15365
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0RA01988G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木村光佑、神谷和秀、原田隆史、中西周次
2. 発表標題 Photo-driven formation of pH-gradient between inside and outside the hollow TiO <sub>2</sub> spheres
3. 学会等名 Taiwan-Japan Bilateral Workshop 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村光佑、原田隆史、繁樹翔吾、神谷和秀、中西周次
2. 発表標題 酸化チタン中空粒子の電荷分離を利用したプロトン濃度勾配の形成
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------