

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月11日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656514

研究課題名（和文）金属サブナノクラスターの精密な構成原子数制御法の開発

研究課題名（英文）Development of precise size-controlled synthesis of metal nanoclusters

研究代表者

水垣 共雄（MIZUGAKI TOMOO）

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：50314406

研究成果の概要（和文）：

カプセル状 dendrimer の内部空孔を用いたサブナノスケールのパラジウム（Pd）クラスターの精密合成法の開発を行い、サブナノ Pd クラスターの触媒作用を明らかにした。クラスターの構成原子数の違いや、dendrimer 分子との相互作用により、Pd クラスターの電子状態が変化し、水素化反応やアリル置換反応における触媒活性が変化することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

The periphery of the poly(propylene imine) (PPI) dendrimers were functionalized with bulky substituents to form capsular dendrimers. Within the nanovoids of the dendrimers, subnano ordered palladium clusters could be prepared by precise control of the preorganized Pd ions. The electronic state of Pd cluster could be tuned with the interaction of the dendrimers, which affected the catalytic performances of the Pd clusters in the hydrogenation of olefins and allylic substitution reactions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：サブナノクラスター・dendrimer・パラジウム・触媒・ナノ反応場

## 1. 研究開始当初の背景

近年、産業の中核を担う科学技術の発展が加速する中、それを支えるナノテクノロジーへの注目度が増大している。物質をナノスケール、すなわち原子・分子レベルで制御するこの技術の最大の特徴は、ナノサイズ特有の性質を利用することにより、新たな機能や優れた性質を付与できる点にある。このナノテクノロジーの発展に伴い、様々な金属微粒子のサイズ・形状選択的合成法が開発されてきた。省資源・省エネルギーが要求される最近の化学工業において、高効率・高選択的に物質変換を行うためには触媒の新規開発が必要不可欠である。中でも、5 nm 以下のサイズの金属微粒子がバルク体とは全く異なる挙

動を示すことが発見されたことに伴い、触媒化学において微粒子触媒の研究が一つの大きな流れになっている。そのようなサイズ効果が発現する理由として、金属ナノ粒子のサイズをより小さくすることによって、比表面積の増大や特定の結晶面の形成、担体との界面における電子状態や粒子の結晶構造の変化が現れることなどが知られている。しかし現在でも、単分散かつ極微小な金属ナノ粒子の精密合成にまでは至っておらず、触媒設計に必要な真の微粒子の性質や反応挙動は未解明のまま残されていた。つまり、この課題を解決することが、次世代の触媒開発における鍵である。

## 2. 研究の目的

金属ナノ粒子は、物理、化学のみならず医学をはじめ幅広い分野で高機能材料として注目を集めている。触媒分野において粒子サイズの精密な制御は、高活性、高選択性の実現に極めて重要であり、主に粒子径1~10 nmの範囲で粒子サイズ制御法が開発されてきた。一方、1nm以下のサブナノクラスターは、ほぼすべての構成原子が表面に露出しており特異な反応性が期待されるものの、その精密な合成法は未だ確立されていない。本申請研究では、ナノ空孔を有するカプセル状高分子である dendrimer を用い、1nm以下のサブナノスケールで構成原子数を精密に制御した金属クラスター合成法と触媒機能の開発を目的とした。

## 3. 研究の方法

カプセル状構造を有する dendrimer の内部空孔を用いることにより、クラスター調製に用いる金属イオン数の制御と、調製後のクラスターの安定化を行った。調製した dendrimer-内包サブナノ Pd クラスターについて、高輝度放射光科学研究センター (SPring-8) にて Pd K-edge XAFS 測定を行った。触媒反応は、オレフィン類の水素化反応、アリル位置換反応などを行った。

## 4. 研究成果

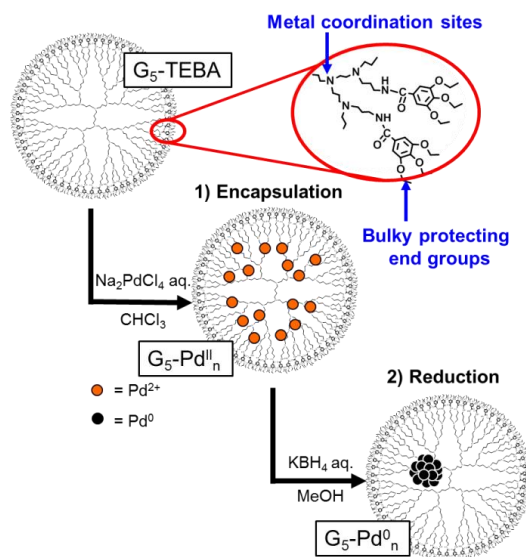
### (1) dendrimer 合成

1,4-ブタンジアミンのアミン末端へのアクリロニトリルのマイケル付加反応と、それによって得られるニトリル末端の水素化反応の繰り返しにより第5世代ポリプロピレンイミン dendrimer ( $G_5\text{-PPI}$ ) を合成したのち、さらにそのアミン末端を、3,4,5-トリエトキシ安息香酸塩化物で修飾することにより、嵩高い置換基で末端修飾された第5世代のカプセル状 dendrimer  $G_5\text{-TEBA}$  を合成した。

### (2) Pd クラスターのサイズ選択的調製とキャラクタリゼーション

dendrimer-内包 Pd クラスターは、以下の手法により調製した (Scheme 1)。dendrimer のクロロホルム溶液に、所定量 (4 ~ 48 当量) の  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  水溶液を滴下、攪拌することにより、dendrimer 分子内の3級アミンに  $\text{Pd}^{2+}$  イオンを錯形成させて取り込んだのち、 $\text{Ar}$  雰囲気下で  $\text{KBH}_4$  還元を行った ( $G_5\text{-Pd}_n^0$ ;  $n = 4 - 48$ )。EXAFS のフーリエ変換スペクトルのカーブフィッティング解析により Pd-Pd 結合の配位数を求め、サブナノ Pd クラスターの構成原子数を、クラスターモデルより算出した配位数と比較して見積もったところ、dendrimer-1 分子に対して 4, 8, 12, 16 当量の  $\text{Pd}^{2+}$  イオンを取り込んだ場合は、それぞれ  $\text{Pd}_4$ 、 $\text{Pd}_8$ 、 $\text{Pd}_{12}$ 、 $\text{Pd}_{16}$  クラスターが生成しているこ

とが示された (図 1)。ここで、24 当量の  $\text{Pd}^{2+}$



Scheme 1. サブナノ Pd クラスター調製法。

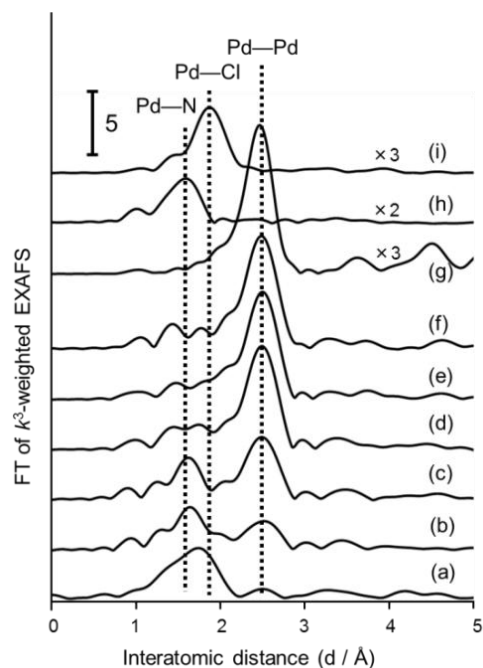


図 1. Pd K 殻 XAFS のフーリエ変換スペクトル. (a)  $G_5\text{-Pd}_8^{II}$ , (b)  $G_5\text{-Pd}_4^0$ , (c)  $G_5\text{-Pd}_8^0$ , (d)  $G_5\text{-Pd}_{16}^0$ , (e)  $G_5\text{-Pd}_{32}^0$ , (f)  $G_5\text{-Pd}_{48}^0$ , (g) Pd foil, (h)  $(\text{NH}_3)_4\text{PdCl}_2$ , (i)  $\text{PdCl}_2$ .

イオンを取り込んだ場合は配位数が小さくなっていることから、 $\text{Pd}_{16}$  クラスターよりも小さなクラスターが dendrimer 分子内に副生し、32、48 当量では、dendrimer-1 分子内に  $\text{Pd}_{16}$  クラスターがそれぞれ 2 個、3 個存在していると推定できる (表 1)。また TEM 観察では、 $G_5\text{-Pd}_{16}^0$ 、 $G_5\text{-Pd}_{32}^0$ 、 $G_5\text{-Pd}_{48}^0$  の場合、平均粒子径が約 1.0 nm の非常に単分散な粒子像が確認できた。 $G_5\text{-Pd}_4^0$ 、 $G_5\text{-Pd}_8^0$  の場合は、検出限界によりその粒子像を確認

することはできなかった。カプセル状 dendritic ドリマー-G<sub>5</sub>-TEBA を用いることにより、 dendritic ドリマーに対して取り込んだ Pd イオン数と同じ構成原子数をもつ Pd クラスターの調製が達成できた。

表 1. Pd K 殻 XAFS スペクトルのカーブフィッティング解析結果<sup>a</sup>

Sample	CN <sup>b</sup>	R <sup>c</sup> / Å	D <sup>e</sup> / nm	N <sup>f</sup>
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>4</sub>	3.1	2.73	0.50	4
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>8</sub>	4.6	2.76	0.76	8
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>12</sub>	5.3	2.78	0.88	12
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>16</sub>	5.9	2.75	0.97	16
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>24</sub>	5.4	2.77	-	-
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>32</sub>	5.9	2.75	0.97	16
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>36</sub>	5.7	2.77	-	-
G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>48</sub>	5.9	2.74	0.97	16

<sup>a</sup>The region of 1.0-2.9 Å in FT of the reduced samples was inversely transformed. <sup>b</sup>Coordination number of Pd-Pd shell. <sup>c</sup>Interatomic distance. <sup>d</sup>Debye-Waller factor. <sup>e</sup>Diameter of Pd clusters calculated from the CN. <sup>f</sup>Number of Pd atoms in a cluster.

調製した Pd クラスターの電子状態を調べるために、XAFS 測定や IR 測定、および触媒反応によるキャラクタリゼーションを行った。Pd L<sub>3</sub> 殻 XAFS 測定では、クラスターサイズの増大とともに XANES スペクトルの White Line 強度が低下する結果が得られた。White Line 強度は Pd 4d 軌道の空軌道数を反映し、強度の増大に伴って空軌道数の増大を示す。すなわち Pd クラスターのサイズの増大に伴って 4d 電子密度が増大していることがわかった。

次に、CO 分子を Pd クラスター表面に吸着させて行った IR 測定では、1850 cm<sup>-1</sup> 付近に、μ<sub>3</sub>-bridge 型に吸着した CO 分子の C=O 結合振動伸縮に由来するピークが観られ、そのピークトップが、クラスターサイズの増大とともに低波数側へシフトする様子が確認できた(図 2)。これは、Pd 4d 軌道から吸着している CO 分子の反結合性 π\* 軌道への逆供与が、クラスターサイズの増大に伴って強くなること、すなわち Pd 4d 軌道準位の上昇を示唆する。さらに、ピーク強度もクラスターサイズの増大に伴って大きくなっており、表面の吸着サイトである 3 つの Pd 原子からなる three-fold サイトが多く形成されると考えられる。

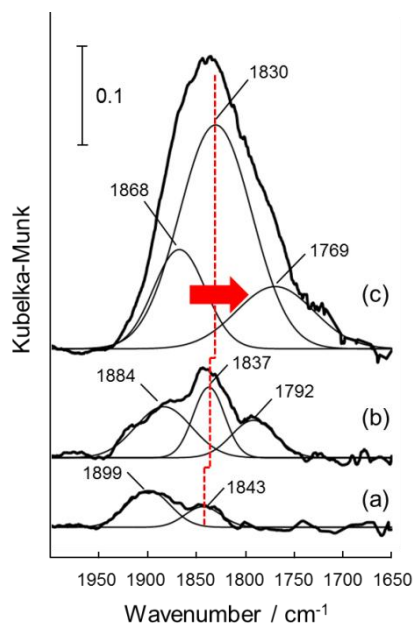


図 2. CO 吸着赤外吸収スペクトル (a) G<sub>5</sub>-Pd<sup>0</sup><sub>4</sub>, (b) G<sub>5</sub>-Pd<sup>0</sup><sub>8</sub>, (c) G<sub>5</sub>-Pd<sup>0</sup><sub>16</sub>.

以上の結果により、サブナノクラスターサイズの増大に伴い、4d 軌道を占める電子数の増大、および 4d 軌道準位の上昇といった電子状態の変化と、クラスター表面上に three-fold サイトが多数形成される構造変化が、同時に生じることが明らかとなった。

### (3) サブナノ Pd クラスターの触媒機能

dendritic ドリマー内包サブナノ Pd クラスター G<sub>5</sub>-Pd<sup>0</sup><sub>16</sub> を用いて、安息香酸(2)を用いた炭酸アリルメチル(1)のアリル位置換反応を行ったところ、トルエン溶媒中、80 °C、24 時間の条件下で、目的とする安息香酸アリル(3)が 91%の収率で得られた(表 2)。

表 2. dendritic ドリマー内包サブナノ Pd クラスターを用いたアリル位置換反応

Entry	Catalyst	Solvent	Size / nm	Yield <sup>b</sup> / %
1	G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>16</sub>	Toluene	0.97	91
2		DMF		62
3		EtOAc		49
4		DMSO		23
5	G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>4</sub>	Toluene	0.50	35
6	G <sub>5</sub> -Pd <sup>0</sup> <sub>8</sub>	Toluene	0.76	52

<sup>a</sup> Reaction conditions: catalyst (Pd: 2.5 μmol), 1 0.1 mmol, 2 0.5 mmol, solvent 2 mL. <sup>b</sup> Yields of products were determined by GC based on the amount of 1.

本反応の反応速度は、炭酸アリルメチル濃度に依存して増大するが、安息香酸濃度には依存しない。この結果は、炭酸アリルメチルのPdクラスターへの酸化的付加が本反応の律速段階であることを示唆する。酸化的付加を伴う $\pi$ アリルPd種の形成は、Pd 4d軌道からの逆供与により進行し、4d軌道電子密度および準位が高いほど、酸化的付加が促進されることから、本反応におけるクラスターサイズ効果は、サブナノPdクラスターの4d軌道の電子状態を反映していると考えられる。

また、オレフィンの水素化反応においても、 $G_5\text{-Pd}^0_4$ 、 $G_5\text{-Pd}^0_8$ 、 $G_5\text{-Pd}^0_{16}$ を用いて、触媒活性の比較を行った結果、クラスターの構成原子数の増大に伴い、クラスター表面原子当たりの反応初期速度(Initial TOF/h)が $G_5\text{-Pd}^0_4 < G_5\text{-Pd}^0_8 < G_5\text{-Pd}^0_{16}$ の順に増大した。この結果は、従来のナノサイズの金属微粒子の傾向とは異なっており、サブナノ領域における金属超微粒子の特徴の一つであると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

- ① Tomoo Mizugaki, Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Size Selective Synthesis of Subnano Pd Clusters using Core[poly(propylene imine)]-shell[poly(benzylether)] Hybrid Dendrimers., Chem. Lett., 査読有, 42 巻, (2013), 313-315, <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2013.313>
- ② Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Investigation of Size-dependent Properties of Sub-nanometer Palladium Clusters Encapsulated within a Polyamine Dendrimer., Chem. Commun. 査読有, 49 巻, (2013), 167-169, DOI: 10.1039/C2CC37038G
- ③ Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Intermolecular cyclization of g-acetylenic acids using dendrimer-encapsulated Pd<sup>2+</sup> catalysts., Heterocycles, 査読有, 86 巻, (2012), 947-954, DOI: 10.3987/COM-12-S(N)96
- ④ Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Novel Catalysis in Internal Nanocavity of Polyamine Dendrimer for Intramolecular Michael reaction, Chem. Lett., 査読有, 41 巻, (2012), 801-803, <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2012.801>
- ⑤ 金田清臣, 水垣共雄, グリーン・サステイナブルケミストリーを指向した固体金属触媒の開発, 化学と工業, 査読無, 65 巻, (2012), 613-615
- ⑥ Zen Maeno, Takayuki Kibata, Takato

Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Subnanoscale Size Effect of Dendrimer-encapsulated Pd Clusters on Catalytic Hydrogenation of Olefin, Chem. Lett., 査読有, 40 巻, (2011), 180-181, 10.1246/cl.2011.180

[学会発表] (計16件)

- ① 前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣,  $\gamma$ -acetylenic acid の高選択的な分子内環化反応に向けた dendrimer 内包 Pd 触媒の開発, 第111回触媒討論会, 2013年3月26日, 関西大学(大阪府)
- ② 露崎貴宏, 木畑貴行, 前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 固体酸とポリアミン dendrimer を用いたアセタール化合物から不飽和ニトリルへの one-pot 触媒反応系の開発, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学(滋賀県)
- ③ 前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, ポリプロピレンイミン dendrimer のナノ空孔を触媒反応場とした分子内環化反応, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学(滋賀県)
- ④ 露崎貴宏, 木畑貴行, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, 酸と塩基の site-isolation を可能にする dendrimer を用いた one-pot 反応系の開発, 第5回触媒表面化学研究発表会, 2012年11月02日, 関西大学(大阪府)
- ⑤ 前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, ポリアミン dendrimer の内部空孔を触媒反応場とする分子内環化反応, 第110回触媒討論会, 2012年09月24日, 九州大学(福岡県)
- ⑥ Tomoo Mizugaki, T. Kibata, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Controlled Synthesis of Subnano Pd Cluster Catalysts by Fine Tuning of Dendrimers, Nanotech2012, Symposium on Nanomaterials for Catalysis, 2012年6月21日, Santa Clara, California, U.S.A
- ⑦ Z. Maeno, T. Mitsudome, Tomoo Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Novel Catalysis of Dendrimer: Efficient Nanocavity of Polyamine Dendrimer for Intramolecular Michael Reaction, Nanotech2012, Symposium on Nanomaterials for Catalysis, 2012年6月21日, Santa Clara, California, U.S.A
- ⑧ Zen Maeno, Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Development of PPI-dendritic Nanoreactors as Organocatalysts for Michael Addition Reaction, The 11th Global COE International Symposium: Bio-Environmental Chemistry, 2011.12.19, Osaka University (Osaka)
- ⑨ Takayuki Kibata, Zen Maeno, Takato

Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Dendritic Nanoreactor Encapsulating Subnano Pd Clusters for Allylic Substitution Reaction by Dual Activation, The 11th Global COE International Symposium: Bio-Environmental Chemistry, 2011.12.19, Osaka university (Osaka)

⑩Zen Maeno, Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Controlled Synthesis and Catalysis of Subnano Pd Clusters within Dendrimer, International Meeting on Novel Catalyst Design and Surface Science, 2011.12.9, Egret Himeji (Hyogo)

⑪Zen Maeno, Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Size-selective Synthesis and Catalysis of Subnano Pd Clusters within Dendrimer, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2011 (C&FC2011), 2011.12.5, Nara Prefectural New Public Hall (Nara)

⑫Tomoo Mizugaki, Zen Maeno, Takayuki Kibata, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Fine Tuning of PPI Dendrimers for Controlled Synthesis of Subnano Pd Clusters, 7th International Dendrimer Symposium (IDS7), the National Institute for Standards and Technology (NIST), 2011.6.30, Gaithersburg, Maryland, U.S.A,

⑬Takayuki Kibata, Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, PPI Dendrimer Encapsulating Subnano Pd Clusters as a Nanoreactor for Allylic Substitution Reaction, 7th International Dendrimer Symposium (IDS7), 2011.6.30, Washington, D.C, U.S.A,

⑭水垣共雄, 金属表面と触媒作用 - パラジウムなどの貴金属ナノ粒子触媒の設計 -, 入門触媒科学セミナー, 近畿化学協会 触媒・表面部会, 2011. 10. 27, 大阪科学技術センター (大阪)

⑮木畑貴行, 前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, ポリアミンデンドリマー内包サブナノ Pd クラスター触媒を用いたアリル位置換反応, 第 108 回触媒討論会, 2011. 9. 20, 北見工業大学 (北海道)

⑯前野禪, 木畑貴行, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, Size-Dependent Catalysis of Dendrimer-encapsulated Subnano Pd Clusters in Hydrogenation of Olefins, 第 2 回触媒科学研究発表会, 触媒学会西日本地, 2011. 6. 17, 大阪府立大学 (大阪)

〔図書〕 (計 2 件)

Kiyotomi Kaneda, Tomoo Mizugaki, CRC Press, Dendritic Nanocatalysts. In Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology the 3rd Edition ed., Taylor & Francis Group, 2013

水垣共雄, シーエムシー出版, デンドリマーを用いた金属超微粒子触媒の開発「機能材料」, 2011, 31P

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水垣 共雄 (MIZUGAKI TOMOO)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号 : 50314406