

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350075

研究課題名(和文) 含ホウ素自律組織体を協働性担体とする金ナノクラスター触媒の開発

研究課題名(英文) Development of gold nanocluster catalysts with cooperative support materials composed of boron-containing self-assemblies

研究代表者

久保 由治 (KUBO, Yuji)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：80186444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：ジボロン酸と多価アルコール類との逐次的反応は、階層的自己集合を経て単分散性ボロネート微粒子を与える。本研究では、その表面機能化に着目して次の検討をおこなった。

- 1) 金属ナノ粒子の固定化：ポリエチレンイミンをバインダーとして析出還元法を用いたところ、その単分散微粒子にナノ金属(Au, Pdなど)を固定化することができた。それら複合化粒子は不均一触媒として機能し、ファインケミカル反応の高度化に寄与した。
- 2) 発光性ナノ粒子の調製：関連研究として、その表面に色素のグラフト化や凝集誘起発光特性を付与することで、白色発光性センサー粒子を提案した。

研究成果の概要(英文)：Sequential dehydration of diboronic acids with polyhydric alcohols gave mono-dispersed boronate fine particles. In this study, our interest for functionalization of the surface led us to deposit nano-metals (Au, Pd, Ru, etc) by deposition reduction method in the presence of polyethyleneimine. The resultant hybrids show efficient catalytic activities for fine chemical reactions. Furthermore, such a reactive surface of boronate fine particles motivated us to graft dyes on the surface, allowing the development white light emissive particles. For this approach, the introduction of cation binding site into the dye grafted endowed the particles with chemosensing capabilities for metal ions. In addition, the use of aggregation-induced emission (AIE)-active units for the particle formation was found to be profitable for the functionalization.

研究分野：超分子化学

キーワード：ボロン酸 自己組織 金属ナノ粒子 不均一触媒 白色発光 ケモセンサー ナノサーモメーター

### 1. 研究開始当初の背景

物質の階層レベルの上昇にともなう複雑性を制御しながら狙った創発機能を導く方法論の開拓は、ナノマテリアルの高度化に寄与する。われわれは、可逆的な共有結合性を持つボロン酸エステル結合に着目した階層横断的自己組織体の構築をおこなっている。一方、クラスターサイズの金は優れた触媒機能発現し、バルクと異なる性質を示す。しかし会合凝集を起こしやすく、単分散的に固定できる担体の存在が不可欠となる。それまで、無機担体や高分子担体を利用した例が知られているが、超分子性自己集合体が担体利用された例はない。

### 2. 研究の目的

ボロネートポリマーの階層横断的自己集合体の多彩なモルフォロジー特性とホウ素の化学的性質に着目して、金を含む金属ナノ粒子を自己集合体表面に固定化し、従来にない不均一触媒を提案する(図1)。また、本研究で扱われるボロネート自己集合体の機能創出は担体利用に限定されない。色素の界面グラフト化による発光性粒子の検討もおこなった。一連の研究を通じて、超分子化学が得意とする創発機能の開拓が「マテリアル」開発の有効な方法論になることを実証する。

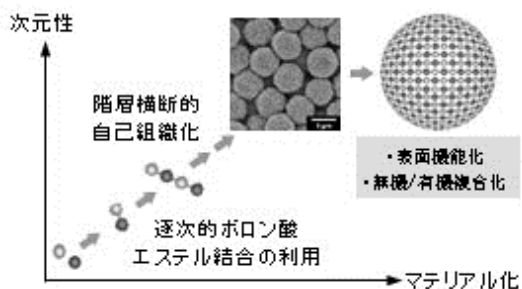


図1. ボロン酸を用いた階層横断的自己組織化。

### 3. 研究の方法

#### ボロネートポリマーの自己組織化と単分散性粒子の調製

ベンゼン-1,4-ジボロン酸とペンタエリスリトールのTHF溶液を48時間静置したところ、 $2.3 \pm 0.3 \mu\text{m}$ の粒径をもつ花弁状のボロネート粒子(BP)を得た(図2a, b)。ATR-FT-IRおよび固体NMR測定より、3-ベンゾ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジボラスピロ[5.5]アンデカンを構成単位となるポリマー形成が示唆され、そのポリマー体のzigzag型パッキングからなる組織体であることがPXRDシグナルから類推された(図2c)。そのBPは熱的に安定であった。また、本研究の遂行過程で、当該ボロネート粒子は水に安定分散でき、かつ粒子界面の化学修飾が容易であった。この発見に

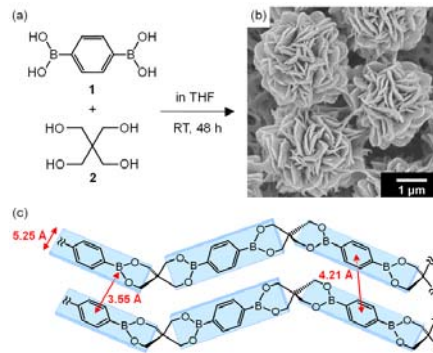


図2. (a) 合成, (b) ボロネート粒子の電界放出形走査電子顕微鏡, (c) 提案されたパッキング構造。

基づき更なる機能化研究を進めた。また、ベンゼン-1,4-ジボロン酸のかわりに1,1'-ジ(p-ジヒドロキシボリルフェニル)-2,2'-ジフェニルエチレン(3)(図3)を用いたボロネート粒子は、紫外光励起で青色発光する。

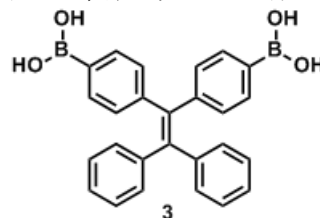


図3. ジボロン酸(3)の化学構造。

### 4. 研究成果

#### (1) 金ナノ粒子の担持と得られた複合体の触媒機能

有機-無機ハイブリッド触媒の開発を意図して、金の担持を試みた。ポリエチレンイミン共存下、析出還元法を用いた結果、BP上に粒径が $2.7 \pm 0.6 \text{ nm}$ の金ナノ粒子を担持したハイブリッド体(Au-BP)を単離できた。そのハイブリッド体を用いて、4-ニトロスチレンの水素化反応を実施した。反応条件としてAuが基質の1.1 mol%になるよう触媒量を調整

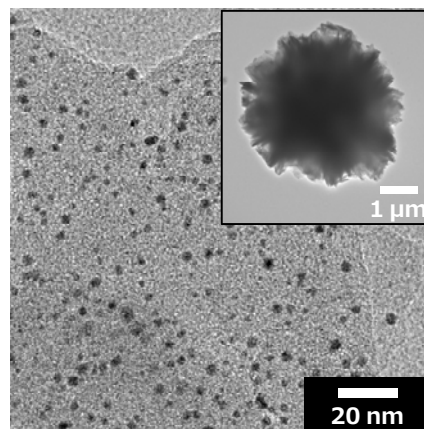


図4. 金ナノ粒子を担持したボロネート担体(Au-BP)の透過型電子顕微鏡画像(TEM). 挿入図はAu-BP粒子全体のTEM画像。

し、当該基質のトルエン分散中、0.5 MPa, 100 °Cで実施された。その結果、高選択的なニトロ基還元反応が進行した。事実、22時間後、転化率96%、4-アミノスチレンを91%収率で得ることができた。

## (2) シンナムアルデヒドの水素化反応

本研究課題で取り扱われる触媒系がグリーン触媒として働くかどうかに興味を持たれた。そこで、ファインケミカル反応で重要視されているシンナムアルデヒド(CA)の水素化反応に適用した(図5)。ポリエチレンジアミン共存下、平均粒径1.52 nmのPdナノ粒子を担持させたポロネート粒子(Pd-BP)の共存下、水中、常温・常圧(水素圧;0.1 MPa, 25 °C)の条件で当該反応は速やかに進行し、6時間後、転化率100%でC=C部分の還元により生成するヒドロシンナムアルデヒド(HCA)を高選択的(94%)に与えることがわかった。使用溶媒をメタノールに変更したところ、反応選択性をほぼ維持したまま、転化率の向上が観測され、再利用特性を持つことが見出された。これらの結果から、当該触媒はファインケミカル反応のグリーン化に寄与するものと思われる。一方、金ナノ粒子を担持させたポロネート触媒(Au-BP)は、水中、水素圧0.8 MPa, 80 °Cで選択的にC=O部分を還元し、シンナミルアルコール(CAL)を好収率で与えた。

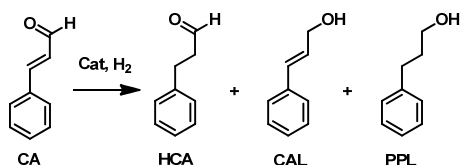


図5. 金属担持ポロネート粒子上におけるシンナムアルデヒド(CA)の水素化反応

## (3) レブリン酸の水素化反応

ポロネート自己集合体を担体利用した独自の触媒系を積極的に環境調和型物質変換反応に適用することを目指した。レブリン酸(LA)はバイオリファイナリーの基幹物質の一つであり、炭素利用効率が高い化学原料である。よって、LAを利用する化学変換反応の開発は木質バイオマス利用の観点から意義深い(図6)。そこで、種々の貴金属担持型ポロネートナノ粒子を調製して、LAの水素化反応を検討した。当該触媒に用いるポロネート担体は、ポリエチレンジアミン(PEI)とペンタエリスリトールのメタノール溶液を、ベンゼン-1,4-ジボロン酸のメタノール溶液に加えることで調製した。この方法により、平均粒径が(121 ± 43) nmというナノメートルスケールのPEI含有ポロネート粒子(BNP)を得ることができた。続く触媒の調製では、析出還元法を適用して、白金族元素のルテニウ

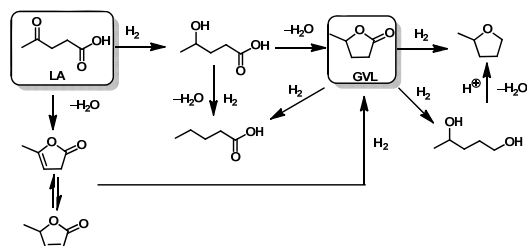


図6. レブロン酸の触媒的水素化反応。

ム、パラジウムおよび白金のナノ粒子の担持をおこなった。これらを用いてレブリン酸の水素化反応を水素圧0.80 MPa, 100°Cの反応条件で検討したところ、Ru担持型触媒(Ru-BNP)系が4時間の反応でγ-バレロラクトン(GVL)を転化率94.6%で与えた。当該反応に用いられている不均一触媒と比較して見劣りしない触媒性能を示すことがわかった。

## (4) 白色発光ナノ粒子の調製とケモセンサーとしての利用

本研究課題の検討過程のなかで、粒子界面の化学修飾が機能性微粒子の提案に有効であることがわかってきた。たとえば、ベンゼン-1,4-ジボロン酸とペンタエリスリトールの逐次的縮合反応から組み上がるポロネート微粒子の電位は負の値となり、界面に構成ポリマー末端の水酸基あるいはボロン酸基を有することが示唆された。また当該粒子は水中で安定分散できる。そこで、粒子界面に複数のボロン酸アンカー部位をもつR(ローダミン系), G(ダンシル系), B(ピレン系)の各色素をグラフトさせ、水系で白色発光ケモセンサーの提案を目指した。その目標に対して、ダンシル系の色素部位に金属イオン結合部位(ジエチレントリアミン部位)を導入した。実験は、CIE コーディネートダイアグラムに沿って用いる色素の濃度比の最適化を実施し、それら色素を溶解したメタノール溶液に粒子を分散させることで目的の白色発光粒子を得た(図7)。次にセンサー機能を試験した。各種金属イオンの添加に伴う発光色変化を観察したところ、銅イオンについて顕著な変化を観測した。その応答機構を次のように考察している。まず、紫外光励起により、ピレン及びダンシルが発光する。その際、ダンシルの蛍光スペクトルとローダミンの吸収が重なることから、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)がおこる。次に、ダンシルのジエチレントリアミン部位に銅イオンが配位すると蛍光消光に伴うFRET効率が減少し、協同的な蛍光消光が起こるものと考察した。銅イオン滴定実験の結果から、銅イオンに対する結合定数は(5.9 ± 0.6) × 10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>と算出され、さらに検出限界は15.4 ppbと求められた。この値は、例えばWHOが定める基準値2 ppmよりも小さい値であった。

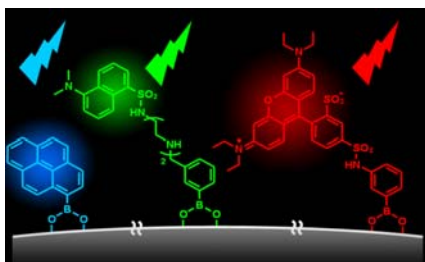


図 7. ボロネート粒子上でのグラフト色素の協働による白色発光。

#### (5) ナノサーモメーターとして働く白色発光ナノ粒子

当該 BP は安定な水分散性をもち、構成ボロネートポリマー末端の水酸基とボロン酸基が粒子界面に存在しているものと思われる(前述)。このアプローチにおいて、凝集誘起発光(AIE)ルミノゲンに着目した。これを構成ボロネートポリマーに組み込むことで容易に青色発光粒子の形成ができ、その界面に赤色性色素をグラフト化させれば容易に目的の発光粒子が得られると考えた。事実、ジボロン酸型テトラフェニルエチレン(3)(図3)とペンタエリスリトールを反応させ青色発光ボロネート粒子体を調製した。そして、その粒子界面に赤色発光性ローダミン誘導体を修飾し、その修飾量を調整することで目標の白色発光体を得ることに成功した(図8)。当該粒子は水分散液中、温度に対する可逆的な蛍光応答を示し、ナノサーモメーターとして機能した。

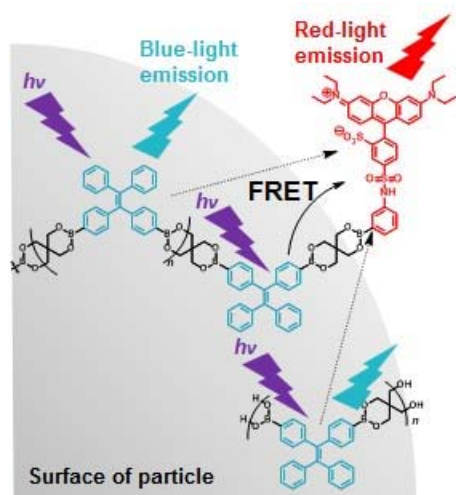


図 8. AIE 構成成分とローダミン B 色素との協働による白色発光ボロネート粒子。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① Tsuyoshi Minami, Fereshteh Enami, Ryuhei Nishiyabu, Yuji Kubo, Pavel Anzenbacher, Jr., Quantitative analysis of the modeled ATP hydrolysis in water by a colorimetric sensor array, *Chemical Communications*, Advanced Article, DOI: 10.1039/c6cc02923j.

② Yuji Kubo, Daiki Kakizaki, Makkiko Kogo, and Yasuhiro Magatani, *Supramolecular Chemistry*, 査読有, Vol. 28, 2016, pp. 91-97. DOI: 10.1080/10610278.2015.1086764.

③ Yuji Kubo, Ryuhei Nishiyabu, and Tony D. James, Hierarchical supramolecules and organization using boronic acids building blocks, *Chemical Communications* (Feature Article), 査読有, Vol. 51, 2015, pp. 2005-2020. DOI: 10.1039/c4cc07712a.

④ Ayumi Ozawa, Ai Shimizu, Ryuhei Nishiyabu, and Yuji Kubo, Thermo-responsive white-light emission based on tetraphenylethylene- and rhodamine B-containing boronate nanoparticles, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 51, 2015, pp. 118-121. DOI: 10.1039/c4cc07405j.

⑤ Seika Fujiwara, Naoto Takanashi, Ryuhei Nishiyabu, and Yuji Kubo, Boronate microparticle-supported nano-palladium and nano-gold catalysts for chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde in environmentally preferable solvent, *Green Chemistry*, 査読有, Vol. 16, 2014, pp. 3230-3236. DOI: 10.1039/c4gc00383g.

⑥ Ryuhei Nishiyabu, Yasuyuki Sugino, and Yuji Kubo, White light emitting boronate microparticles for potential use as reusable bright chemosensors in water, *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 49, 2013, pp. 9869-9871, DOI: 10.1039/c3cc45739g.

⑦ Yusuke Matsushima, Ryuhei Nishiyabu, Naoto Takanashi, Masatake Haruta, Hideaki Kimura, and Yuji Kubo, Boronate self-assemblies with embedded Au nanoparticles; preparation, characterization and their catalytic activities for the reduction of nitroaromatic compounds, *Journal Material Chemistry*, 査読有, Vol. 22, 2012, pp. 24124-24131, DOI: 10.1039/c2jm34797k.

[学会発表] (計 25 件)

① AIE 特性を持つボロネートナノ粒子の調製と白色発光型ナノサーモメーターへの応用, 小澤 歩未, 西藪 隆平, 久保 由治, 0-05, 第 42 回有機典型元素化学討論会, 名古屋大学 野依記念学術交流館(愛知県・名古屋市), 2015年12月3日.

② 柿崎 大樹, 藤原 成香, 西藪 隆平, 久保 由治, 古後 真紀子, 萬ヶ谷 康弘, ルテニウム担持型ボロネートナノ粒子を触媒利用したレブリン酸の水素化反応, 4D3-08, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市), 2015年03月29日.

- ③ 小澤 歩未, 清水 藍, 西藪 隆平, 久保 由治, 熱応答性を示す白色発光型ボロン酸エステル粒子の調製, 3C1-43, 日本化学会第 95 春季年会(2015), 日本大学船橋キャンパス(千葉県・船橋市), 2015 年 03 月 28 日.
- ④ 久保 由治, ボロン酸に基づく階層横断的自己集合現象と機能化, 第 2 回材料・製造フォーラム「光分子工学」分科会, 産業技術総合研究所(茨城県・つくば市), 2014 年 12 月 15 日.
- ⑤ 小澤 歩未, 清水 藍, 西藪 隆平, 久保 由治, テトラフェニルエテンを有するボロン酸エステル体の合成と発光性自己集合挙動, 2A01, 第 25 回基礎有機化学討論会, 東北大学川内北キャンパス(宮城県・仙台市), 2014 年 9 月 8 日.
- ⑥ 藤原 成香・西藪 隆平・久保 由治, Pd 担持型ボロン酸エステル型自己集合粒子の調製とグリーン触媒機能, 1P016, 第 25 回基礎有機化学討論会, 東北大学川内北キャンパス(宮城県・仙台市), 2014 年 9 月 7 日.
- ⑦ 藤原 成香, 杉野 康行, 西藪 隆平, 久保 由治, 水分散性ボロネートマイクロ粒子の表面機能化, A-15, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都), 2014 年 6 月 1 日.
- ⑧ 小澤 歩未, 杉野 康行, 西藪 隆平, 久保 由治, AIE 型ボロネートナノ粒子の調製とその性質, 1P-12, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都), 2014 年 5 月 31 日.
- ⑨ 杉野 康行, 清水 藍, 西藪 隆平, 久保 由治, テトラフェニルエチレンを成分とするボロネートナノロッドの調製とマルチカラー発光, 4A5-37, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス(愛知県・名古屋市), 2014 年 3 月 30 日.
- ⑩ 藤原 成香, 西藪 隆平, 久保 由治, パラジウム担持型ボロネートマイクロ粒子の合成とその触媒機能, 4A5-35, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス(愛知県・名古屋市), 2014 年 3 月 30 日.
- ⑪ 神谷 夕夏, 杉野 康行, 善積 貴也, 西藪 隆平, 久保 由治, 蛍光色素をグラフトさせたボロネートマイクロ粒子の合成と性質, 2C6-50, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス(愛知県・名古屋市), 2014 年 3 月 28 日.
- ⑫ 小澤 歩未, 杉野 康行, 西藪 隆平, 久保 由治, AIE 型ボロネートナノ粒子の調整と物性評価, 2C6-49, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学 東山キャンパス(愛知県・名古屋市), 2014 年 3 月 28 日.
- ⑬ 杉野 康行, 藤原 成香, 西藪 隆平, 久保 由治, ボロネートマイクロ粒子の界面機能化に基づく白色発光ケモセンサー, 0-14, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 近畿大学 11 月ホール(大阪府・東大阪市), 2013 年 12 月 5 日.
- ⑭ Yuji Kubo, Boronate self-assembles;

from sensor ensembles to microparticles, Chemonostics: Chemical receptors in the development of simple diagnostic devices, Bath (UK), 2013 年 11 月 28 日.

⑮ 杉野 康行, 藤原 成香, 西藪 隆平, 久保 由治, ボロネートマイクロ粒子の界面機能化に基づく白色発光ケモセンサーの開発, 1P043, 第 24 回基礎有機化学論会, 学習院大学目白キャンパス(東京都), 2013 年 9 月 5 日.

⑯ Ryuhei Nishiyabu and Yuji Kubo, A boronate self-assemble with embedded Au nanoparticles: preparation, characterization, and the catalytic activity, 15th Asian Chemical Congress 2013, Singapore, 2013 年 8 月 21 日.

⑰ Ryuhei Nishiyabu and Yuji Kubo, Self-Assembled Boronate Microparticles: Preparation, Characterization, and Functionalization, Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry (ISACS10), 京都大学百周年時計台記念館(京都府・京都市), 2013 年 6 月 20 日.

⑱ 松島 由祐, 西藪 隆平, 高梨 直人, 関 雄太, 久保 由治, 金ナノ粒子担持ボロネート自己組織体の調製とその触媒機能, A-1, 第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 和歌山大学栄谷キャンパス(和歌山県・和歌山市), 2013 年 5 月 25 日.

⑲ Yuji Kubo, Boronate microparticles: preparation, characterization, and functionalization, Third Biannual Conference on Catalysis and Sensing for the Environment (CASE), Austin (USA), 2013 年 4 月 13 日.

⑳ 関 雄太, 高梨 直人, 松島 由祐, 西藪 隆平, 久保 由治, 種々の形態をもつナノゴールド担持ボロネート自己集合体の調製, 日本化学会第 93 春季年会, 2A4-43, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県・草津市), 2013 年 3 月 23 日.

㉑ 高梨 直人, 西藪 隆平, 久保 由治, ニトロフェノール還元に対して触媒活性を有するナノゴールド担持ボロネート自己集合体, 日本化学会第 93 春季年会, 2A4-42, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県・草津市), 2013 年 3 月 23 日.

㉒ 高梨 直人, 松島 由祐, 西藪 隆平, 久保 由治, ボロネート自己組織体を担体利用する金ナノ粒子触媒の調製, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ, P2-77, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都), 2012 年 10 月 15 日.

㉓ 松島 由祐, 西藪 隆平, 高梨 直人, 春田 正毅, 久保 由治, 金ナノ粒子担持型ボロネート自己組織体の調製とその触媒機能, 第 61 回高分子討論会, 2G18, 名古屋工業大学(愛知県・名古屋市), 2012 年 9 月 20 日.

㉔ Yusuke Matsushima, Ryuhei Nishiyabu, Masakake Haruta, and Yuji Kubo, The 6th

International Conference of Gold Science and Its Applications, 1B-08, 京王プラザホテル東京（東京都），2012年9月6日。

㊤ 松島 由祐, 西藪 隆平, 春田 正毅, 久保 由治, ボロネートマイクロ粒子担持金ナノクラスターの調製とその触媒機能, 第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, P-14, 北海道大学札幌キャンパス（北海道・札幌市）, 2012年5月26日。

〔図書〕（計1件）

Yuji Kubo and Ryuhei Nishiyabu, Boronate microparticles: preparation, characterisation, and functionalization, in *Boron: Sensing, Synthesis and Supramolecular Self-Assembly, Monograph in Supramolecular Chemistry*, Edited by Meng Li, John S. Fossey, and Tony D. James, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016, pp. 361-388.

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

①名称：ボロン酸エステル型高分子を担体とする触媒及びそれを用いた  $\gamma$ -バレロラクトン等の製造

発明者：久保由治・西藪隆平・萬ヶ谷康弘

権利者：公立大学法人首都大学東京・日本化薬株式会社

種類：特許

番号：特願 2015-041342

出願年月日：2015年3月3日。

国内外の別：国内

②名称：パラジウム粒子を有機高分子に担持した複合体

発明者：久保由治・西藪隆平・酒井亮・海寶篤志・萬ヶ谷康弘

権利者：公立大学法人首都大学東京・日本化薬株式会社

種類：特許

番号：特願 2014-47843

出願年月日：2014年3月11日

国内外の別：国内

○取得状況（計1件）

名称：ボロン酸エステル型高分子微粒子、及び貴金属ナノ粒子担持ボロン酸エステル型高分子微粒子複合体、芳香族ニトロ化合物の選択的水素化触媒並びにそれらの製造方法

発明者：久保由治・西藪隆平・春田正毅・石田玉青

権利者：公立大学法人首都大学東京

種類：特許取得

番号：特許第 5907551 号

取得年月日：2016年4月1日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

首都大学東京 都市環境科学研究科 都市環境科学環 分子応用化学域 久保研究室  
<http://www.comp.tmu.ac.jp/kubolab/kubolabtop.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 由治 (KUBO, Yuji)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授  
研究者番号：80186444

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

西藪 隆平 (NISHIYABU, Ryuhei)

首都大学東京・都市環境科学研究科・助教  
研究者番号：00432865