

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630368

研究課題名(和文) ウェットプロセスを用いたサブナノ金属クラスターの自在サイズ制御

研究課題名(英文) Controlled synthesis of subnano metal clusters using wet-process

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：デンドリマー内部で精密にサイズ制御されたサブナノ金属クラスターの調製を溶液で行った。Divergent-Convergent法によりベンジルエーテルデンドロンを導入したポリアミンデンドリマーは、デンドロンの世代数増加につれてより強固な内部空孔が形成され、内部でサブナノPd4クラスターが調製できる。一方、末端を高高いアルキル基で修飾した逆ミセル状のデンドリマーは、内部アミノ基がプロトン化されることでRh5クラスターアニオンの対カチオンとして機能し、サブナノRhクラスターを安定化できる。このデンドリマー内包Rhクラスターは、芳香族ニトロ化合物の選択的還元反応に優れた触媒活性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Size controlled synthesis of subnano ordered metal clusters was carried in the liquid phase. Poly(benzylether) dendrons were attached to the third generation of polyamine dendrimer by divergent-convergent method to afford core-shell type dendrimers. Increasing the generation of the dendrons afforded more rigid internal nanocavity which was suitable for formation of Pd4 clusters. Rh5 clusters could be prepared using the surface alkylated polyamine dendrimers. The ammonium cation within the dendrimer acted as the counter cation of the Rh cluster anion. Highly selective reduction of aromatic nitro groups under the water-gas shift reaction conditions.

研究分野：触媒化学

キーワード：サブナノクラスター デンドリマー ナノ空孔 触媒 パラジウム ロジウム

1. 研究開始当初の背景

物質を原子・分子レベルで制御するナノテクノロジーの発展に伴い、ナノサイズ物質特有の性質を利用して新たな機能や優れた性質を付与した高機能物質の開発が注目されている。ナノサイズの金属微粒子は、省資源・省エネルギーが要求される近年の化学工業において、高効率・高選択的な物質変換を担う触媒として必要不可欠である。中でも、5 nm 以下のサイズの金属微粒子はバルク体とは全く異なる挙動を示すことが見出されており、金属ナノ粒子に関する研究は触媒化学の一つの大きなテーマとなっている。触媒反応において、金属ナノ粒子の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挙げられている。しかし、一般に金属ナノ粒子はサイズ分布をもっており、サイズと触媒活性との相関を明らかにし、より高機能な触媒を開発するためには、粒子径分布が極めて狭い単分散な金属ナノ粒子の精密合成法が求められている。すなわち、この課題の解決は次世代の高機能触媒の開発を進める鍵となる。

これまでに、1~10 nm 程度の範囲で粒子サイズを制御する手法は多数報告されているが、1 nm 以下のサブナノ領域でサイズを精密に制御することは困難であり、そのサイズ依存特性や触媒機能への影響を検討する試みはほとんどない。また、気相で調製したナノ粒子をサイズ選別する試みはあるが、定量的にサイズ制御されたクラスターを得ることは極めて困難である。

研究代表者らは、これまでに無機結晶表面や有機高分子をマクロリガンドとするサイズ制御された金、銀、銅、パラジウム (Pd) などの金属クラスターの調製と優れた触媒機能を見出している (K. Kaneda, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2005; *Molecules* 2011)。また、有機合成に極めて有用な金属であるパラジウムに着目し、サイズおよび形状を制御した Pd ナノ粒子の調製と触媒反応への応用を行っている。さらに、カプセル状の有機高分子である dendrimer を用い、1 nm 以下のサブナノ Pd クラスター (Pd_4 , Pd_8 , Pd_{16}) を定量的に合成する新規手法の開発と、水素化反応を始めとする種々の有機合成反応へと展開してきた。

2. 研究の目的

サブナノサイズの金属ナノクラスターは、構成原子のほぼすべてが表面に露出しており、特異な反応性が期待されている。しかしながら、極めて反応性が高いことから、安定に調製することは困難である。本研究では、ナノ空孔を有するカプセル状のポリアミン dendrimer を用い、溶液中でのウェットプロセスにて構成原子数を精密に制御したサ

ブナノ金属クラスターの調製と、さらに、サブナノ領域での金属クラスターの触媒特性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

カプセル状構造を有する dendrimer の内部空孔でサブナノ金属クラスターを安定化させる手法の開発を行った。特に、金属塩の還元によるクラスター成長法と、クラスター錯体を前駆体とするクラスターサイズ変換法の二つの手法について検討を行った。調製した dendrimer 内包サブナノ金属クラスターのキャラクタリゼーションには、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)、赤外吸収分光法 (IR)、核磁気共鳴分光法 (NMR) などを用いた。さらに、その触媒反応性を検討するために、芳香族ニトロ化合物の還元反応などを行った。

4. 研究成果

(1) dendrimer 合成

コアシェル型ハイブリッド dendrimer の合成

dendrimer 合成法は、中心から規則正しい分岐構造を伸ばしていく Divergent 法と、末端から分岐構造を構築していく Convergent 法に大別される。それぞれ、高世代 dendrimer の合成においては共に分岐構造の欠陥を生じやすくなる欠点がある。そこで、これらの手法を組み合わせた高効率な高世代 dendrimer 合成法として、

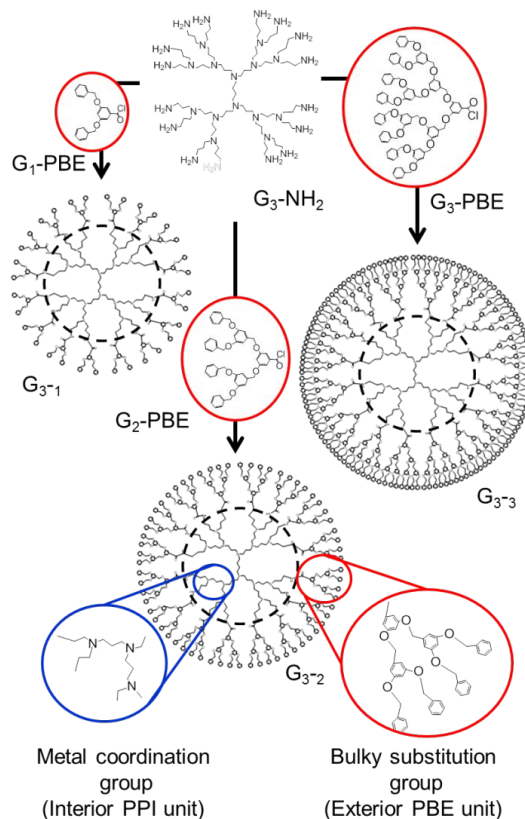


図1. Divergent-convergent 法によるコアシェル型ハイブリッド dendrimer の合成。

Divergent-Convergent 法を採用した。 dendリマー-G₃-PPI をコアとして、アミン末端に、Williamson エーテル合成を繰り返すことにより合成した、第一から第三世代ポリベンジルエーテル dendリマーを修飾することによって、シェルの世代数のみが異なるハイブリッド dendリマー-G₃-1, G₃-2, G₃-3 をそれぞれ合成した (図 1)。

カプセル型ポリアミン dendリマー合成 1,4-ブタンジアミンをコアとする第 3 世代のポリアミン dendリマーと、そ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ニトリル末端の水素化反応を繰り返すダイバージェント合成法により、第 4、5 世代ポリプロピレンイミン dendリマー (G_n-PPI, n= 4, 5) を合成した。さらに、G_n-PPI のアミン末端を 3,4,5-トリエトキシ安息香酸塩化物 (TEBA) やパルミチン酸塩化物 (C₁₆) で修飾することにより、嵩高い置換基で末端修飾されたカプセル状 dendリマーを合成した (図 2)。

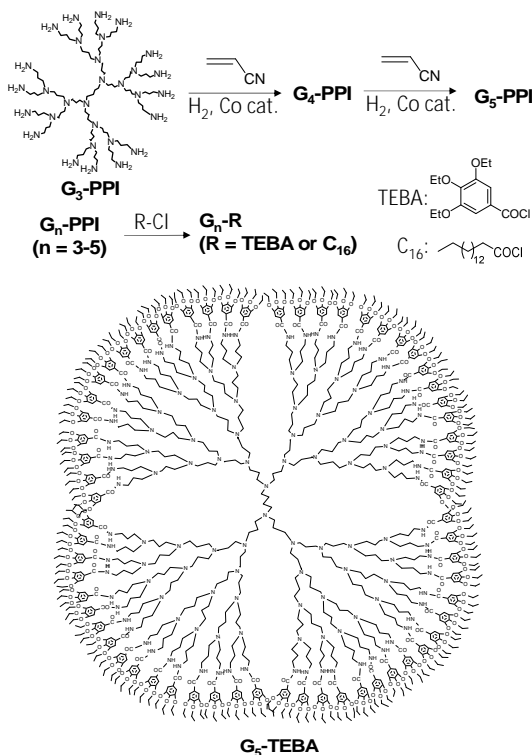


図 2 . 末端修飾 dendリマーの合成経路と第 5 世代 TEBA 修飾 dendリマーの構造 .

(2) ウェットプロセスによる dendリマー内包金属クラスターの調製

ハイブリッド dendリマー内包 Pd クラスタ

G₃-1, G₃-2, G₃-3 dendリマーに、Pd²⁺イオンを取り込んだ後、KBH₄還元処理を行うことで、構成原子数を制御したサブナノ Pd クラスタを調製した。キャラクタリゼーションは Pd K 殻 XAFS 測定により行った。低世

代 dendリマーに対して 12 当量の Pd イオンを取り込み、還元した場合、目的のサイズの Pd クラスタは調製できず、より大きなサイズへと成長した。これは、調製した dendリマー内包サブナノ Pd クラスタを安定化するだけの空間がないためと考えられる。

dendリマー内包 Pd クラスタの電子状態を調べるために、Pd L₃ 殻 XANES 測定を行ったところ、 dendリマーの世代数の増大に伴い、White Line 強度が増大した。すなわち、世代数の増大とともに Pd 4d 軌道電子密度が低下していることが示唆される。Pd クラスタ内包前後の ¹H NMR スペクトルを比較すると、低世代 dendリマーほどシェルのポリベンジルエーテル骨格由来のシグナルが低磁場側にシフトし、 dendリマー骨格中の電子密度が低下していることを示唆する結果が得られている。電子の移動先は Pd クラスタであり、低世代 dendリマーの方が Pd クラスタへの電子供与能が高いため、Pd クラスタの電子密度の違いをもたらしたと考えられる。

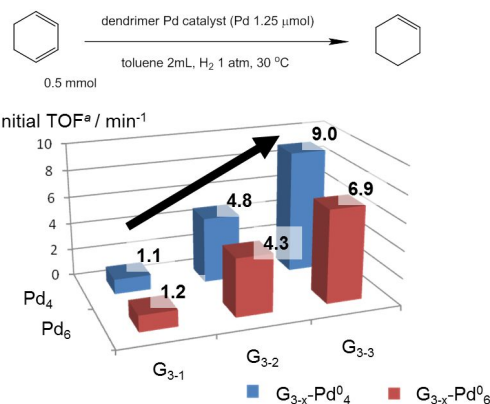


図 3 . Pd クラスタ内包コアシェル dendリマーを用いた 1,3-シクロヘキサジエンの水素化反応 .

液相中における 1,3-cyclohexadiene の cyclohexene への部分水素化反応において、 dendリマーの世代数の増大に伴い、反応速度が増大する世代数効果が現れた (図 3)。速度論解析により、本反応の反応速度が基質濃度に依存すること、また、活性化エネルギーを見積もることにより、表面反応律速であることを見出した。すなわち、 dendリマーの世代数の増大により、Pd クラスタ上の電子密度を低減させ、オレフィンの二重結合との相互作用を強めた結果、水素化反応が進行しやすくなったと考えられる。

ポリアミン dendリマー内包 Rh クラスタ

サブナノサイズのクラスタを精密合成する反応場として dendリマーの内部空孔を利用し、 dendリマー内包 Rh カルボニルクラスタの調製を行った。末端をアルキル鎖で修飾した G₃-C₁₆ を CO 雰囲気下、中性の Rh カルボニルクラスタである Rh₆(CO)₁₆ で

処理した。溶液の IR スペクトルからは、 $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]$ 種の生成が示唆され、他のカルボニルクラスターに相当する吸収は見られなかった。さらに、ESI-MS のネガティブモードでの分析からも、 $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]$ に一致する MS パターンが確認された。一方、末端をジメチル化した dendrimer では、種々のクラスターアニオン種の混合物と思われる IR スペクトルが得られ、嵩高い末端基が選択的なクラスター生成に大きな役割を果たしていることがわかった。本調製条件では、水の存在下では、dendrimer 内部の三級アミノ基がプロトン化され、生成した水酸化物イオンが $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ と反応し、CO 雰囲気下で上記の Rh_5 クラスターアニオン種が生成したと考えられる。この Rh カルボニルクラスターアニオンは反応性が高く、選択的に Rh_5 種を生成することは比較的困難であったが、今回、dendrimer のナノ空孔を利用することで安定に生成できたと考えられる。

得られた dendrimer 内包 Rh クラスターを用いて、CO と水の存在下、芳香族ニトロ化合物の還元反応を行った (表 1)。

表 1 . dendrimer 内包 Rh_5 クラスターによる芳香族ニトロ化合物の還元反応

Entry	Substrate	Time [h]	Conv. ^b [%]	Yield ^b [%]
1	2-CHO	4	>99	99
2	2-COCH ₃	6	>99	99
3	2-COOCH ₃	10	>99	99
4 ^c	2-CONH ₂	10	>99	99
5 ^c	2-SO ₂ NH ₂	8	98	98
6	2-CH ₃	6	>99	99
7	4-Cl	4	>99	99
8	4-Br	4	>99	99
9	4-CN	16	>99	99
10	3-OCH ₃	6	>99	99
11 ^c	3-CH=CH ₂	24	98	98

^a Reaction conditions: $\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}$ (10 μmol), $\text{G}_3\text{-C}_{16}$ (12 μmol), substrate (1.0 mmol), toluene (2 mL), H_2O (0.72 mL), 80 °C, CO (10 atm). ^b Determined by GC using internal standard technique. ^c Substrate (0.5 mmol).

本反応では、種々の芳香族ニトロ化合物から高選択的にニトロ基のみを還元してアニリン誘導体が得られた。また、 Rh_5 クラスターでは、ホルミル基の還元は全く進行しない。

クラスター錯体を前駆体として用い、dendrimer 内部空孔へ導入した例はこれまで報告がない。dendrimer は、バルキーな対カチオンとしてクラスターアニオン種の安定化に寄与していることから、dendrimer のサイズや骨格を設計することで、今後、種々の金属クラスター種を選択的に内部空孔へ導入することができると期待できる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective C-C Coupling Reaction

of Dimethylphenol to Tetramethyldiphenoquinone Using Molecular Oxygen Catalyzed by Cu Complexes immobilized in Nanospaces of Structurally-ordered Materials, *Molecules*, 20, 2015, 3089-3106, 査読有, DOI: 10.3390/molecules20023089

Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Selective Synthesis of Rh_5 Carbonyl Clusters within a Polyamine Dendrimer for Chemoselective Reduction of Nitro Aromatics, *ChemCommun*, 50, 2014, 6526-6529, 査読有, DOI: 10.1039/C4CC00976B

Zen Maeno, Motohiro Okao, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Regioselective Oxidative Coupling of 2,6-Dimethylphenol to Tetramethyldiphenoquinone Using Polyamine Dendrimer-encapsulated Cu Catalysts, *RSC Advances*, 3, 2013, 9662-9665, 査読有, DOI: 10.1039/C3RA41817K

[学会発表](計 10 件)

前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, ジメチルフェノールの位置選択的な酸化のカップリング反応に向けたマガディアイト固定化銅触媒の開発, 第 115 回触媒討論会, 2015.3.23, 成蹊大学 (武蔵野市)

Zen Maeno, Takato Mitsudome, Tomoo Mizugaki, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Regioselective Oxidative Coupling Reaction of Dimethylphenol Catalyzed by Polyamine Dendrimer Encapsulated

Copper Complex Using Molecular Oxygen, *TOCAT7*, 2014.6.1-6, 京都テルサ (京都市) 林寛司, 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 を用いた Pd ナノクラスターのサイズ制御法の開発, 第 7 回触媒表面化学研究発表会, 2014.10.31, 関西大学 (吹田市)

満留敬人, 林寛司, 前野禪, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, dendrimer のナノ空孔構造を利用した新規触媒活性種の創製, 第 114 回触媒討論会, 2014.9.26, 広島大学 (東広島市)

前野禪, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, フェノール類からジフェノキノンへの酸化のカップリング反応を促進する規則性ナノ空間を利用した固定化複核銅錯体触媒の開発, 第 114 回触媒討論会, 2014.9.25, 広島大学 (東広島市)

水垣共雄, 露崎貴宏, 林寛司, 前野禪, 満留敬人, 實川浩一郎, 金田清臣, ポリアミン dendrimer 内包サブナノパラ

ジウムクラスターのサイズ 制御とその触媒作用, 高分子学会 第 63 回年会, 2014.5.28, 名古屋国際会議場(名古屋市) 前野禅, 岡尾基弘, 満留敬人, 水垣 共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, デンドリマー内包銅触媒を用いたジメチルフェノールの位置選択的な酸化のカップリング反応, 第 46 回酸化反応討論会, 2013.11.15, 筑波大学(つくば市)

Tomoo Mizugaki, Takayuki Kibata, Zen Maeno, Takato Mitsudome, Koichiro Jitsukawa, Kiyotomi Kaneda, Size Selective Synthesis and the Catalytic Properties of Subnano Palladium Clusters Using Core[poly(propylene imine)]-shell[poly(benzylether)] Hybrid Dendrimers, 8th International Dendrimer Symposium (IDS8), 2013.6.25, マドリッド(スペイン)

岡尾基弘, 前野禅, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, Development of Polyamine Dendrimer-encapsulated Cu Complex Catalysts for Regioselective Coupling Reaction of Dimethylphenol to Diphenoquinone, 第 4 回触媒科学研究発表会, 2013.6.7, 徳島大学(徳島市)

露崎貴宏, 前野禅, 満留敬人, 水垣共雄, 實川浩一郎, 金田清臣, Rh 錯体内包ポリアミンデンドリマーと固体酸を用いた one-pot 触媒反応系の開発, 第 2 回 JACI/GSC シンポジウム(第 13 回 GSC シンポジウム), 2013.6.6, メルパルク大阪(大阪市)

〔図書〕(計 1 件)

金田清臣, 水垣共雄, 満留敬人, 實川浩一郎, 技術情報協会, デンドリマーを用いたナノ触媒反応場の設計と触媒反応事例, 触媒の設計・反応制御 事例集, 2013, pp 80-89

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水垣 共雄 (MIZUGAKI, Tomoo)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号: 5 0 3 1 4 4 0 6