

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410118

研究課題名(和文) 動的分子界面を基軸とする金属ナノ粒子触媒の開発

研究課題名(英文) Development of metallic nanoparticle catalysts with dynamic molecular interface

研究代表者

磯崎 勝弘 (ISOZAKI, Katsuhiko)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：30455274

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ナノ粒子上に表面修飾分子による反応場を精密設計・構築することで、表面修飾分子-反応基質間の分子認識を基軸とした高活性かつ高選択的な金属ナノ粒子触媒の開発を目的として研究を行った。反応場を構築する分子としてペプチドデンドリマーを利用することで、金25原子から成る精密に分子組成の制御された金クラスターの合成に成功した。得られたペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスターはペプチドデンドロンの形成する水素結合反応場の動的挙動に基づいて、可視光照射に応答する光触媒作用を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We synthesized surface-functionalized gold clusters with precise molecular formula using peptide dendron thiolates as surface protecting agents which construct multiple hydrogen bond-based reaction field. The peptide dendron thiolate-functionalized gold clusters was found to facilitate several photocatalytic oxidation reactions through the reaction field effect of peptide dendrons by visible light irradiation.

研究分野：化学

キーワード：金クラスター 触媒 デンドリマー 反応場 動的挙動

### 1. 研究開始当初の背景

不均一系触媒は、均一系触媒に比べて精密分子設計に基づく反応の立体選択制御は困難であるものの、化学的安定性に基づく高い回転数を有するため、工業的に広く利用されている。不均一系触媒の中でも金属ナノ粒子は高い比表面積と、バルクと分子の中間の性質を示すことから、触媒機能の設計性に優れるため、盛んに研究が行われている。特に、春田らの発見以降、金ナノ粒子触媒の開発研究は目覚ましく、水素化反応や酸化反応という工業的に重要な反応を始めとして、種々の反応に対する高い触媒活性が報告されている。しかし、そのほとんどは従来型の担持触媒であり、高い触媒活性を示すものの、立体選択制を実現するのは難しく、多孔性材料の内部空孔に触媒粒子を担持することが唯一の解決策として注目されている。一方で、最近高分子などの有機分子で表面を覆うことで金ナノ粒子を安定化した触媒の開発も進みつつあるが、ナノ粒子界面の構造は不明瞭であり、立体選択制を向上するための積極的な設計指針は未だ得られていない状況にある。

申請者は金ナノ粒子二次元配列固定化基板を利用した反応開発を行う過程で、金ナノ粒子表面のアルカンチオール自己組織化単層膜が疎水性相互作用により基質を分子認識して有機界面に取り込むことで、シランの金触媒アルコホリシス反応に対して非常に高い触媒活性を示すことを見出した(図1)。この現象は、金属に対する表面修飾分子は触媒毒として触媒活性を低減するという従来の常識に反するものであり、新たな不均一系触媒設計の概念として注目されている。そこで、本研究では、申請者の発見した表面修飾分子による分子認識を基軸とした高活性金属ナノ粒子触媒の設計概念を基盤とし、動的な分子界面を金属ナノ粒子上に構築することで、高い立体選択制を兼ね備えた金属ナノ粒子触媒を開発することを目的として研究を行った。

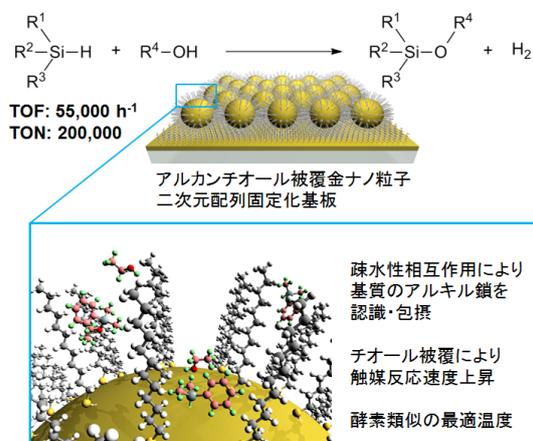


図1. 表面修飾金ナノ粒子によるシランのアルコホリシス反応における反応加速効果。

### 2. 研究の目的

本研究では、ペプチドデンドロンチオールによって表面修飾された金属ナノ粒子を合成することで、溶液中におけるペプチドデンドロンのデンドロン内およびデンドロン間の水素結合に基づく動的挙動に基づいて高い触媒活性と立体選択制を兼ね備えた触媒を開発することを目的として研究を行った(図2)。申請者の提案する新触媒設計概念では、表面修飾分子と反応基質が弱い多点相互作用により分子認識挙動を示すことで、高い触媒活性と立体選択制が実現可能となる。また、一般的に金属ナノ粒子触媒で高い触媒活性を実現するためには、クラスターサイズの粒子サイズと配位数の少ない金属表面が露出していることが必要となる。本研究では、これらの要請を満たした金属ナノ粒子触媒を創出するために、表面修飾分子としてペプチドデンドロンチオールを用いた。ペプチドデンドリマーは極性の高いDMFなどの有溶媒中では分子内水素結合が解離した膨潤構造をとり、水中では分子内水素結合の形成により収縮した構造をとることが報告されている。また、嵩高い置換基を有するチオールを用いた場合は配位数の少ない安定金属ナノ粒子が得られることが知られている。従って、本研究で提案するペプチドデンドロンチオールは嵩高いデンドリマー構造により、配位数の少ない金表面を有する金ナノ粒子を与えるとともに、膨潤-収縮の動的挙動により水素結合に基づいて基質を金表面の反応場に取り込み触媒反応を加速することが期待される。また、キラルなアミノ酸をベースとしたペプチドデンドロンが基質を分子認識することで、金ナノ粒子表面における立体選択的な触媒反応が期待できる。

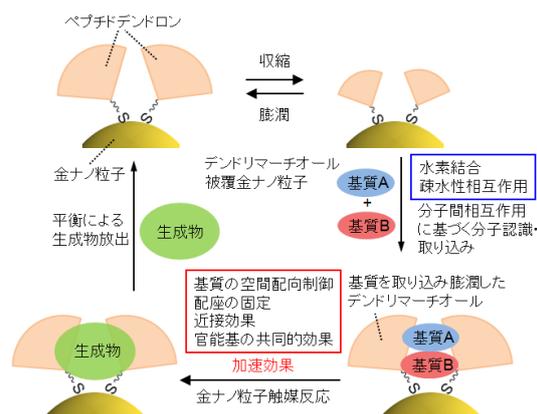


図2. 動的分子界面を有する金ナノ粒子による高効率触媒反応の概念図。

### 3. 研究の方法

本研究では、金属ナノ粒子の表面修飾分子として、溶液中における膨潤-収縮挙動を示すペプチドデンドロンチオールの合成を行った。水中における触媒反応への応用を目的として、ナノ粒子化した際に溶液に露出する末端官能基がアミノ基もしくはカルボキシ

ル基となるように、オルニチン、リジン、もしくはアスパラギン酸、グルタミン酸を繰り返し単位としたペプチドデンドロンチオールを設計した。研究の第一段階として、安定な金属ナノ粒子を与えることが知られている金を用いてナノ粒子触媒の開発に着手した。高い触媒活性を実現するとともに、反応機構解析を行うために必須となる分子科学的手法を適用するためには、クラスターサイズの小さい金属ナノ粒子であることが望まれる。そこで、本研究では、ペプチドデンドロンチオラート被覆金ナノ粒子の合成法として二種類の方法を検討した (図3)。一つは、あらかじめ合成した金クラスターの表面保護分子の置換反応によりペプチドデンドロンチオラートを導入する方法、もう一つは、ペプチドデンドロンチオールと金塩を混合した状態で還元反応を行うことで一挙にペプチドデンドロンチオラート被覆金ナノ粒子を合成する手法である。これらの合成法を中心に検討を進め、均一なサイズのナノ粒子を与える手法を確立した。得られた金ナノ粒子を用いて種々の触媒反応を検討することで、ペプチドデンドロンチオラート修飾金ナノ粒子の触媒活性、および触媒反応に対するペプチドデンドロンチオラート反応場の効果を明らかにすることを目的とした。

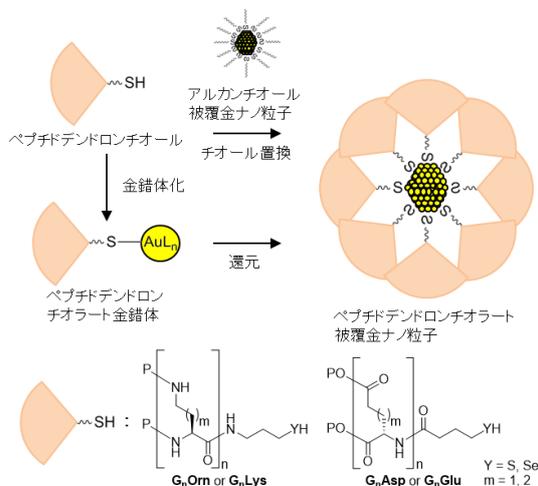


図3. ペプチドデンドロンチオラート被覆金ナノ粒子の合成スキーム。

#### 4. 研究成果

(1) L-オルニチンを分岐単位とする第一、第二、第三世代のペプチドデンドロンチオールの共存下、塩化金酸の還元によりペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスターの高収率合成に成功した (図4)。従来のデンドロン配位子修飾金属ナノ粒子では、異なる世代のデンドロンを用いた場合、配位子の高さが大きく異なるために、世代に応じて粒径の大きく異なる金属ナノ粒子が得られていた。しかし、本研究ではペプチドデンドロンチオラートの高さが大きく異なるにも関わらず、デンドロン世代によらず同程度の粒径を有する金クラスターの合成法を確立

することに成功した。また、紫外可視吸収スペクトル及び精密質量分析により第一及び第二世代ペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスターは嵩高い置換基を有しているにも関わらず、既知のアルキル置換基を有する金クラスターと同様に、 $[\text{Au}_{25}(\text{S-DOPx})]^{-}$ の分子組成を有する単一分子であることが明らかとなった。

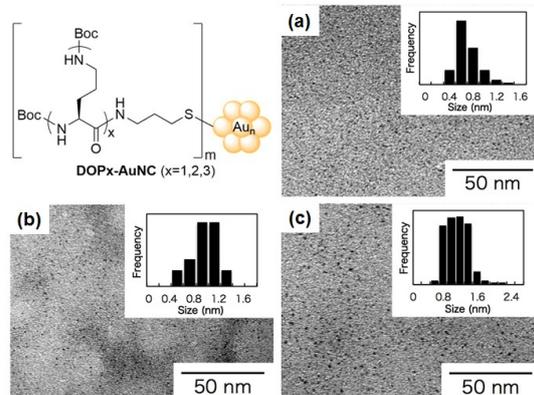


図4. (a)第一世代、(b)第二世代、(c)第三世代ペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスターのTEM像。

(2) ペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスターが可視光照射により一重項酸素の生成を介した光酸化触媒として作用することを見出した。ペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスターは精密な分子組成を有する単一分子種であり、金クラスターコアのHOMO-LUMO遷移に由来する特徴的な吸収帯を可視域に有する。この吸収帯に対して光励起を行うことで、効率よく一重項酸素が生成することを見出した。また、この金クラスターの光増感作用を利用することで、一重項酸素を介する種々の酸化反応が進行することを明らかにした。具体的には、1 mol %の第一世代ペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスター存在下、1気圧の酸素雰囲気下において室温で1,3-ジフェニルイソベンゾフランの溶液に対して可視光を照射した結果、3時間で完全に光酸化反応が進行し、酸化開環された1,2-ジベンゾイルベンゼンが定量的に得られた (図5)。本光触媒反応条件において、反応溶媒、および異なる世代のペプチドデンドロンチオラートや単純なアルキルチオラートなどの金クラスターの表面被覆分子の効果を検討した結果、期待した通りにペプチドデンドロンチオラートが反応場として作用することで、一重項酸素を介する酸化反応が効率よく進行していることを明らかにした。

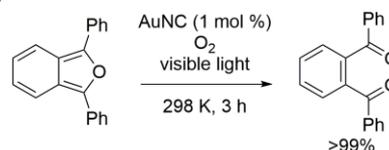


図5. ペプチドデンドロンチオラート被覆金クラスターによる光触媒反応。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

① Ryota Yoshida, Katsuhiko Isozaki, Yomoya, Yokoi, Nobuhiro Yasuda, Koichiro Sadakane, Takahiro Iwamoto, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, “ONO-Pincer Ruthenium Complex-Bound Norvaline for Efficient Catalytic Oxidation of Methoxybenzenes with Hydrogen Peroxide”, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 7468-7479. 査読有  
DOI: 10.1039/c6ob00969g.  
Selected as Front Cover.

② Katsuhiko Isozaki, Yomoya Yokoi, Ryota Yoshida, Kazuki Ogata, Daisuke Hashizume, Nobuhiro Yasuda, Koichiro Sadakane, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, “Synthesis and Functions of ONO-Pincer Ruthenium-Complex-Bound Norvalines”, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1076-1091. 査読有  
DOI: 10.1002/asia.201600045.  
Selected as Back Cover.

③ Hikaru Takaya, Sho Nakajima, Naohisa Nakagawa, Katsuhiko Isozaki, Takahiro Iwamoto, Ryuji Imayoshi, Nicholas J. Gower, Laksmikanta Adak, Takuji Hatakeyama, Tetsuo Honma, Masafumi Takagaki, Yusuke Sunada, Hideo Nagashima, Daisuke Hashizume, Osamu Takahashi, Masaharu Nakamura, “Investigation of Organoiron Catalysis in Kumada-Tamao-Corriu-Type Cross-Coupling Reaction Assisted by Solution-Phase X-ray Absorption Spectroscopy”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 410-418. 査読有  
DOI: 10.1246/bcsj.20140376.  
Selected as BCSJ award article in issue 3, 2015.

④ Francesca Pincella, Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Yeji Song, Kazushi Miki, “Selective Two-Photon-Absorption-Induced Reactions of Anthracene-2-Carboxylic Acid on Tunable Plasmonic Substrate with Incoherent Light Source”, *J. Nanosci. Nanotech.* **2015**, *15*, 1171-1179. 査読有  
DOI: 10.1166/jnn.2015.9501

[学会発表] (計 24 件)

① 上野 亮, 磯崎 勝弘, 石橋 幸典, 高谷 光, 中村 正治「ペプチドデンドロンチオレート修飾金クラスターの光触媒作用」日本化学会第 97 春季年会, 口頭, 慶應義塾大学 (東京), 2017/3/16-19.

② Katsuhiko Isozaki, Kosuke Ishibashi, Ryo Ueno, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, “Synthesis of Structurally-Defined Gold Clusters Functionalized by Peptide Dendron Thiolates”, 1st International Symposium of the Kyoto

Biomolecular Mass Spectrometry Society, Invited talk, 2017/2/7, Shiran Kaikan (Kyoto, Japan).

③ Katsuhiko Isozaki, Kosuke Ishibashi, Ryo Ueno, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, “Synthesis and Photocatalytic Activity of Gold Clusters Functionalized by Peptide Dendron Thiolates”, The 13th Kinki-Youngnam Joint Symposium on Organometallic Chemistry, Invited talk, 2017/1/25, Kyoto Univ (Kyoto, Japan).

④ 磯崎 勝弘, 石橋 幸典, 高谷 光, 中村 正治, 「ペプチドデンドロンチオレート修飾金クラスターの合成と触媒機能」, 第 63 回有機金属化学討論会, 口頭, 2016/9/14-16, 早稲田大学 (東京).

⑤ 磯崎 勝弘, 石橋 幸典, 高谷 光, 中村 正治, 「ペプチドデンドロンチオレート修飾金クラスターの合成と触媒機能」, ナノ学会第 14 回大会, 口頭, 2016/6/14-16, 北九州国際会議場 (福岡).

⑥ 石橋 幸典, 磯崎 勝弘, 高谷 光, 中村 正治, 「ペプチドデンドロンチオレート修飾金クラスターの合成と触媒作用」, 日本化学会第 96 春季年会, 口頭, 同志社大学 (京都), 2016/3/24-27.

⑦ Kosuke Ishibashi, Katsuhiko Isozaki, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, “Synthesis of Dendronized Gold Clusters with Peptide-Dendron-Thiolates”, Pacificchem2015, Poster, Hawaii convention center (Hawaii, USA), 2015/12/15-20.

⑧ Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Kosuke Ishibashi, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, Kazushi Miki, “Enhanced Catalysis of Alkanthiolate-Self-Assembled-Monolayer-Capped Gold Nanoparticles towards Silane Alcoholysis”, Pacificchem2015, oral, Hilton Hawaiian Village (Hawaii, USA), 2015/12/15-20.

⑨ Katsuhiko Isozaki, Francesca Pincella, Kazushi Miki, “Visible light-driven photocatalyst with gold nanoparticle two-dimensional arrays as a high intense field light source”, Pacificchem2015, poster, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA), 2015/12/15-20.

⑩ 磯崎 勝弘, 田口 知弥, 石橋 幸典, 高谷 光, 中村 正治, 三木 一司, 「自己組織化単分子膜一金ナノ粒子界面を利用した高効率触媒反応」, 第 64 回高分子討論会, 依頼講演, 東北大学 (宮城), 2015/9/15-17.

⑪ 磯崎 勝弘, 石橋 幸典, 三木 一司,

高谷 光, 中村 正治, 「高機能触媒を目指した超分子界面修飾型金微粒子の合成」, 第62回有機金属化学討論会, ポスター, 関西大学 (大阪), 2015/9/07-09.

⑫ Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Kosuke Ishibashi, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, Kazushi Miki, “Enhanced Catalysis of Self-Assembled-Monolayer-Capped Gold Nanoparticles towards Silane Alcoholysis”, International Symposium on Monolayer Protected Clusters 2015 (ISMPC2015), oral, 2015/07/13-16, Yamanaka Dormitory-Naito Seminar House (Yamanashi, Japan).

⑬ 石橋 幸典, 磯崎 勝弘, 高谷 光, 中村 正治, 「ペプチドデンドリマーチオラート修飾金クラスターの合成」, ナノ学会第13回大会, ポスター, 東北大学 (宮城), 2015/5/11-13.

⑭ 磯崎 勝弘, 田口 知弥, 石橋 幸典, 高谷 光, 中村 正治, 三木 一司, 「アルカンチオレート単分子膜を反応場とした金ナノ粒子固定化触媒によるシランのアルコホリシス反応」, ナノ学会第13回大会, 口頭, 東北大学 (宮城), 2015/5/11-13.

⑮ 石橋 幸典, 磯崎 勝弘, 高谷 光, 中村 正治, 「ペプチドデンドリマー置換基を有するチオラート修飾金クラスターの合成」, 日本化学会第95春季年会, 口頭, 日本大学 (千葉), 2015/3/26-29.

⑯ Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Kosuke Ishibashi, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, Kazushi Miki, “Enhanced catalysis of gold nanoparticles capped by alkanethiol-self-assembled monolayer”, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA2015), oral, Melia sitges hotel congress centre (Sitges, Spain), 2015/3/9-13.

⑰ 磯崎 勝弘, 田口 知弥, 石橋 幸典, 高谷 光, 中村 正治, 三木 一司, 「金ナノ粒子触媒反応における自己組織化単分子膜による反応加速効果」, 第5回統合物質シンポジウム, ポスター, 名古屋大学 (愛知), 2014/12/19-20.

⑱ Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Kosuke Ishibashi, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, Kazushi Miki, “Enhanced Catalysis of Gold Nanoparticles Surrounded by Alkanethiol Self-Assembled Monolayer”, The 16th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), oral, Royton Sapporo (Sapporo, Japan), 2014/7/13-18.

⑲ Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Kosuke Ishibashi, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, Kazushi Miki, “Enhanced Catalysis of Gold Nanoparticles Surrounded by Alkanethiol Self-Assembled Monolayer”, The 4th International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis & ICOMC 2014 Pre-symposium in Kyoto, oral, Kyoto Univ (Kyoto, Japan), 2014/7/10-11.

⑳ 磯崎 勝弘, Pincella Francesca, 三木 一司, 「金ナノ粒子二次元配列を高輝度近接場光源とした可視光駆動型光触媒」, ナノ学会第12回大会, 口頭, 京都大学 (京都), 2014/5/22-24.

㉑ Katsuhiko Isozaki, Tomoya Taguchi, Kosuke Ishibashi, Hikaru Takaya, Masaharu Nakamura, Kazushi Miki, “Enhanced Catalysis of Self-Assembled Monolayer-Capped Gold Nanoparticles”, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), oral, Kyoto Univ (Kyoto, Japan), 2014/6/1-6.

〔図書〕 (計 1 件)

① 磯崎 勝弘, 三木 一司, 「金ナノ粒子の触媒応用と自己組織化単分子膜修飾技術」, 情報機構, ナノ粒子の表面修飾と分析評価技術～各種特性を向上するためのナノ粒子表面関連技術とその評価～, 2016, 第5章, 397-402.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

磯崎 勝弘 (ISOZAKI, Katsuhiko)

京都大学・化学研究所附属元素科学国際研究センター・助教

研究者番号 : 30455274