

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17829

研究課題名(和文) 精密鋳型高分子を用いた典型金属サブナノクラスターの合成と超原子特性の開拓

研究課題名(英文) Fabrication of sub-nano sized typical metal clusters using a dendrimer template and investigation of the superatomic nature

研究代表者

神戸 徹也 (KAMBE, Tetsuya)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00733495

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：典型金属種であるGaCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub> の dendrimer への精密集積を達成し、クラスターの鋳型構築が可能となる金属種を、これまでの遷移金属種から典型金属種へと拡張した。この典型金属の集積を利用し、サイズ制御されたビスマスクラスター(Bi<sub>12</sub>, Bi<sub>13</sub>, Bi<sub>28</sub>)の構築にも成功した。また、dendrimer に集積したBiCl<sub>3</sub>の発光特性を発見し、可逆性を活かした発光スイッチに成功した。更にホウ素の集積を発展させることで、集積が不要な新たな精密クラスター構築法として還元カプセル法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Stepwise assembly of typical metals (e.g. GaCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> and BiCl<sub>3</sub>) in to the dendrimer was achieved. By using these metal-complex dendrimers as precursors, size-controlled typical metal clusters were obtained. In addition to these metal clusters, dendrimer complexes using BiCl<sub>3</sub> or BH<sub>3</sub> were found to be functional materials. The bismuth assembled dendrimer showed luminous feature. This emission intensity could be controlled by the assembled amount of BiCl<sub>3</sub> or electrochemical stimuli based on reversibility of the complexation. The assembly of BH<sub>3</sub> units was applied for a reducing capsule which was able to fabricate size-controlled metal clusters without assembly process.

研究分野：多核金属錯体

キーワード：多核金属錯体 dendrimer ナノ構造体

## 1. 研究開始当初の背景

典型金属は族に従った特性を有しており、金属が持つ価電子数に基づく物性が発現する。こうした典型金属に関して数個の原子からなるクラスターが別元素としての性質を示す「超原子」が注目されている。超原子の例としてハロゲン性を示す  $Al_{13}$  (*Science* **2004**, 304, 84) が有名である。この発見以降、理論化学分野で研究が発展し、現在では 13-15 族の典型金属 (B, Al, Ga, Bi 等) を中心に様々な超原子が提唱され始めている。一方でその実証研究も進められており、高真空系における気相構築では様々なスペクトル測定や反応性の実証が行なわれている。

こうした典型金属クラスターに対して、我々の研究グループで開発された dendrimer を用いたクラスター合成手法の利用が期待される (*Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1127)。この dendrimer は骨格にポテンシャル勾配が存在し、金属イオンの個数を制御した集積が可能である。そしてこの精密集積は還元によるクラスター構築を可能にする。これまでに、dendrimer を鋳型として 12 原子の Pt サブナノ粒子  $Pt_{12}$  を単分散で合成し、高い酸素還元反応の触媒能を発見している (*Nature Chem.* **2009**, 1, 397)。

dendrimer を鋳型とした本手法は、これまで遷移金属元素に対する研究が主であり、超原子特性の発現が期待されている典型金属に対しては十分な研究がされていない。本課題ではこうした典型金属種に注目した。鋳型 dendrimer への精密集積およびクラスター化を行なうことで、典型金属種による新たなクラスターや構造体が構築できると期待した (図 1)。

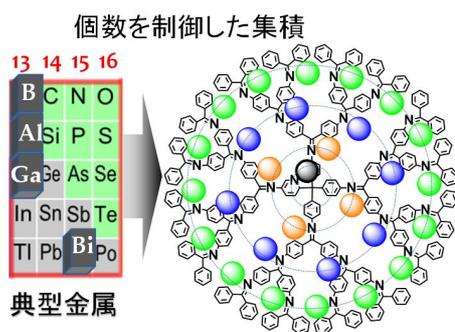


図 1. 鋳型 dendrimer への典型金属種の精密集積。

## 2. 研究の目的

精密鋳型特性を有する dendrimer を用い、個数を規定した典型金属種の精密集積を達成する。そしてこれをクラスター合成へと繋げる。集積錯体およびクラスターの構造や基礎物性を解明し、典型金属を用いた機能性

新規物質を構築する。特に超原子特性が理論予測されている金属群である Ga や Bi を軸に据えて研究を展開することで、超原子の液相構築へと繋げる。

## 3. 研究の方法

鋳型 dendrimer として第 4 世代のフェニルアゾメチン骨格体 (DPAG4) が有用だと知られている。これは、骨格内に金属が錯形成できるルイス塩基が精密に配置されており、かつ中心から外側にかけての電子密度勾配が存在するためである。そこで本研究ではこの DPAG4 を利用した典型金属種の機能化を目指した。

まず、DPAG4 に集積可能な典型金属塩を探索した。その際に集積に利用する溶媒と金属塩の対アニオンの選択を考慮した。溶媒は金属塩および DPAG4 が溶解できることが前提であり、極性による錯形成定数の制御が期待できる。この検討によりこれまで集積できなかった金属種の集積が可能になると考えた。集積する典型金属塩の対アニオンは、イミンへの配位様式を考慮して選択した。

こうした金属塩の鋳型 dendrimer への集積挙動は紫外可視吸収スペクトルによるタイトレーションにより評価した。

鋳型 dendrimer への集積後、還元によるクラスター化を検討した。還元剤は  $NaBH_4$  や  $LiBH_4$  など種々検討し、クラスターの分析は電子顕微鏡、光電子分光、電気化学測定を用いて行なった。

## 4. 研究成果

### (1) 典型金属種の精密集積と錯形成能評価

鋳型 dendrimer-DPAG4 に対してアルミニウム塩およびビスマス塩が集積できることを新たに見出した。またホウ素化合物として  $BH_3$  の集積を新たに達成した。これまでに集積できることが示されていたガリウム塩とスズ塩を加えると、13 から 15 族にわたり鋳型 dendrimer に精密集積できる典型金属を開拓することに成功した。

アルミニウム塩として、塩化アルミニウムが THF およびジオキサン中で dendrimer のイミン部位と錯形成できることを見出した。一方でアセトニトリル/クロロホルム=1/1 溶媒では金属塩がイミン部位に多座配位し、DMF 中では金属塩が配位しないことが分かった。

また、ビスマス塩として塩化ビスマスがアセトニトリル/クロロホルム=1:1 で錯形成することを見出した。 $BH_3$  はその THF 錯体を利用し、THF/トルエン混合溶媒中で錯形成させることで、内層へ集積できることを見出した。

族の異なる典型金属塩の  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  について、錯形成定数を評価した。モデル物質として第一世代 dendrimer である G1 を利用し、その集積挙動を紫外可視吸収スペクトルで追従することで、G1 のイミン部位への錯形成定数 ( $K$ ) がそれぞれ  $\text{GaCl}_3$ :  $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ,  $\text{SnCl}_2$ :  $5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $\text{BiCl}_3$ :  $3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  であることを明らかとした。これにより  $\text{GaCl}_3$  と  $\text{SnCl}_2$  および  $\text{GaCl}_3$  と  $\text{BiCl}_3$  は錯形成定数の違いを利用した混合集積が可能と示された(図 2)。

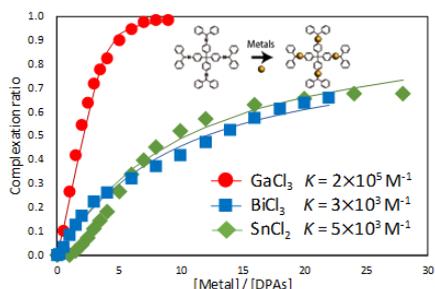


図 2. モデル物質(G1)を用いた  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  および  $\text{BiCl}_3$  の錯形成定数の算出。

$\text{GaCl}_3$  と  $\text{BiCl}_3$  の混合錯形成挙動を解明した。先に  $\text{BiCl}_3$  を集積させた DPAG4 錯体に対して  $\text{GaCl}_3$  を加えると、 $\text{BiCl}_3$  と入れ替わり錯形成定数の大きな  $\text{GaCl}_3$  が内層から配位することが紫外可視吸収スペクトルによる等吸収点のシフトの様子から実証できた。これにより  $\text{GaCl}_3$  と  $\text{BiCl}_3$  の精密配合集積を実証した。

### (2) ビスマス錯体の精密集積による高密度発光集積体の構築

ビスマス塩( $\text{BiCl}_3$  および  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ )の集積により dendrimer が発光することを見出した。この発光強度はビスマス塩の集積量に従い制御できた。また、dendrimer の遮蔽機能を利用することで、固体状態での発光の保持を達成した。更にビスマス塩の錯形成の可逆性を利用し、塩基との反応や電気化学反応による発光スイッチにも成功した(図 3)。(Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 13151-13154)

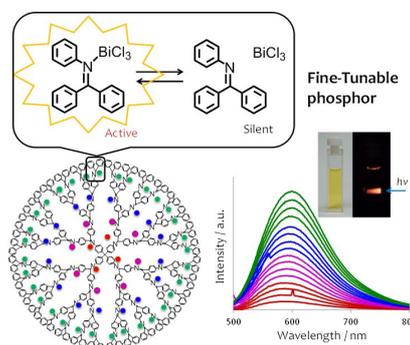


図 3. ビスマス塩の集積による発光 dendrimer。

### (3) ホウ素集積による還元カプセルの構築

還元剤である  $\text{BH}_3$  を dendrimer 最内層に 4 等量集積させることにより、dendrimer 内部の還元電子数を規定した還元カプセルを構築した。 $\text{BH}_3$  を 4 等量集積した本還元カプセルは 24 電子の還元カプセルとして利用できる。

この還元カプセルは dendrimer 内部での多電子の還元を可能にすることから金属クラスター合成に利用できると考えた。本還元カプセル  $4\text{BH}_3@\text{DPAG4}$  に対して  $\text{Ag}$  イオン溶液を加えるとサイズの制御されたクラスターが構築できることが STEM 測定により分かった。その粒径は  $\text{Ag}_{24}$  クラスターとして妥当なサイズ ( $1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ ) であった(図 4)。一方で  $\text{PtCl}_4$  の溶液を加えるとサイズの小さいクラスターが単分散で得られた。加えた白金塩は 4 価であり、24 電子の還元カプセルと反応すると  $\text{Pt}_6$  クラスターが期待される。STEM により形状を観察したところ、 $\text{Pt}_6$  クラスターとして妥当なサイズ ( $0.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ ) を有していることが分かった。

この還元カプセルの特徴はサイズ制御されたクラスターを金属種の集積能によらず合成できる点にある。実際に  $\text{Au}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Co}$  クラスターをサイズ制御して得ることができた。(Chem. Eur. J. 2016, 22, 16406-16409)

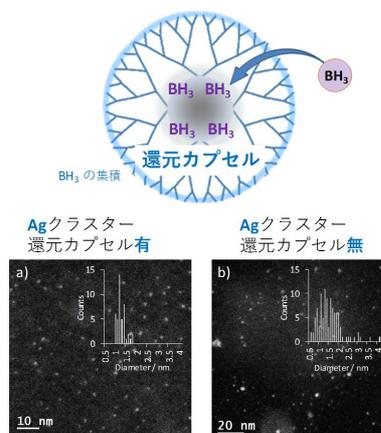


図 4.  $\text{BH}_3$  集積による還元カプセルの構築。還元カプセルを用いた場合(a)、用いない場合(b)で得られる銀クラスター。

### (4) 典型金属クラスターの精密合成

鑄型 dendrimer に精密集積したビスマス塩およびガリウム塩を還元することによりサイズ制御したビスマスカスタマー及びガリウムクラスターを合成した。STEM により集積金属数に従ったサイズを有していることが分かり、XPS により目的とするクラスターが還元されていることが明らかとなった。

このクラスターは精密にサイズ制御されており、そのクラスターの構成個数に従った物性の発現が期待できる。

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2件)

T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka, K. Yamamoto  
“Bismuth Complexes in Phenylazomethine Dendrimers: Controllable Luminescence and Emission in the Solid State”  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13151-13154. 査読有り, DOI: 10.1002/anie.201607396

T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto  
“Reducing Capsule Based on Electron Programming: Versatile Synthesizer for Size-Controlled Ultra-Small Metal Clusters”  
*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16406-16409. 査読有り, DOI: 10.1002/chem.201603229

[学会発表](計14件)

“デンドリマーを鋳型としたビスマス錯体のクラスター変換”  
今岡笙太郎, 神戸徹也, 渡邊藍子, 今岡享稔, 山元公寿  
日本化学会第 97 春季年会, 日吉, 2017 年 3 月 19 日

“樹状高分子を用いた典型金属クラスターの構築”  
神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿  
日本化学会第 97 春季年会, 日吉, 2017 年 3 月 17 日

“デンドリマーを用いたビスマス及びガリウムクラスターの精密液相合成”  
渡邊藍子, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿  
日本化学会第 97 春季年会, 日吉, 2017 年 3 月 17 日

“デンドリマーを鋳型としたサブナノ典型金属粒子の精密合成と超原子への展開”  
渡邊藍子, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿  
第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 船堀, 2016 年 11 月 15 日

“デンドリマーを鋳型とした典型元素サブナノ粒子の精密合成”  
渡邊藍子, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿  
第 10 回分子科学討論会, 神戸, 2016 年 9 月 14 日

“ホウ素集積デンドリマーによる還元カプセルの構築”  
神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿  
第 10 回分子科学討論会, 神戸, 2016 年 9 月 13 日

“Assembly Enhanced Emission by Bismuth Complexes in Dendritic Poly(phenylazomethine)s: Fine Tunable

Intensity and Switching Functionality”

T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, International Conference of Coordination Chemistry 42, Brest, 04, Jul 2016.

“デンドリマーを鋳型としたサブナノ典型元素クラスターの精密合成”  
渡邊藍子, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿

ナノ学会第 14 回大会, 北九州, 2016 年 6 月 14 日

“デンドリマーを鋳型としたサブナノ典型元素クラスターの合成”  
渡邊藍子, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿

日本化学第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月 24 日

“Luminescent Dendrimers Using Typical Elements”

T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, Pacificchem 2015, Honolulu, 17, Dec 2015.

“樹状高分子を用いた発光錯体の精密集積”

神戸徹也, 渡邊藍子, 山元公寿  
付置研究所間アライアンス 第三回若手研究交流会, 福岡, 2015 年 11 月 17 日

“Luminescent Dendrimers Using Typical Elements”

T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto  
2015 CRL Forum International, 大岡山, 19, Oct 2015

“典型金属錯体による発光デンドリマーの合成”

神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿  
錯体化学第 65 回討論会, 奈良, 2015 年 9 月 22 日

“典型元素金属種の精密集積による発光デンドリマー”

神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿  
第 64 回高分子年次大会, 札幌, 2015 年 5 月 27 日

[その他]

ホームページ等

<http://www.res.titech.ac.jp/~inorg/yamamoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神戸 徹也 (KAMBE, Tetsuya)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教  
研究者番号: 00733495