

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04115

研究課題名(和文) 機能性メタロマクロサイクルクラスターの創製

研究課題名(英文) Synthesis of functional metallo-macrocyclic cluster

研究代表者

今岡 享稔 (Imaoka, Takane)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：80398635

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,200,000円

研究成果の概要(和文)：[PtL₂]₅から[PtL₂]₁₂までの多核錯体がすべて生成し、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)にて単離可能であることを見出した。これら構成原子数の明確な白金チオラート[PtL₂]_xを原料として、Pt-S結合の解離によるチオール脱保護を行うことによって構成原子数が明確な超微小白金クラスター(Pt₅-Pt₁₂)を合成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属クラスターは次世代の触媒として大いに期待されている。一般的に気相合成法では質量分割をとるため、得られる単分散クラスターの量は数ng程度が上限であり、実用には不向きであった。本手法では、バッチ式の化学合成法であるため、mgからgオーダーのスケールが可能であり、精度と合成スケールを併せ持った新しい方法であり、本分野の進展に大きく貢献する。

研究成果の概要(英文)：Polynuclear complexes from [PtL₂]₅ to [PtL₂]₁₂ were formed and could be isolated by size exclusion chromatography (SEC). We prepared ultrafine platinum clusters (Pt₅-Pt₁₂) whose number of constituent atoms is corresponding to the atomicity of the precursors. Thiol deprotection from the platinum thiolate [PtL₂]_x successfully provided the cluster catalyst.

研究分野：無機化学

キーワード：白金 クラスター 触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機金属錯体や金属ナノ粒子はそれぞれ触媒として有用な材料である。前者は様々な有機配位子で安定化された均一系触媒として用いられ、特に活性中心の反応場設計において自由度の高さから、高難易度物質変換 (C-H 活性化、位置選択性、反応選択性など) に力を発揮する。後者はカーボンや酸化物等の担体に担持された不均一系触媒として用いられ、工業プラントや燃料電池など実用触媒として重要な材料である。その間のサイズ領域にある、金属クラスター(サブナノ粒子)はこの両者の特徴を併せ持ち、特異的な触媒活性や反応選択性発現が強く期待されているが、今日までその触媒活性はほとんど解明されていない。その第一の理由はクラスター精密合成の手段が限定的である点にある。クラスターはわずか数個から十数個の金属原子からなっており、その構成原子数によって全く異なる性質を発現する。ところが、構成原子数を厳密に制御してこれを得る方法は気相合成などに限られるため、触媒として利用するのに十分な量を提供する方法は存在しなかった。

2. 研究の目的

これら 10 原子以下のクラスター触媒をどのように選択的に得るのか? この超微小サイズ領域において、触媒として機能する金属クラスターを、精密にかつ自在 (魔法数などにかかわらず) に mg~g スケールで得る方法は全く報告されていない。デンドリマーテンプレート法は有力候補になるが、現状では 10 原子以下の超微小クラスターを保持できる包摂力と、クラスターを触媒として十分に作用させることができる内部へのアクセシビリティの両立に課題がある。Pt₅ から Pt₁₂ の構成原子数範囲においてそれぞれ完全に単分散の白金チオラート環状多核錯体が単離可能であることを利用して、これを前駆体として、チオールを脱保護することができれば、原子数選択的なクラスターの化学合成が達成される。本研究は 1 原子精度の担持金属クラスターの化学合成を実現することが目的である。

3. 研究の方法

核数の異なる白金チオラート多核錯体をすべて (5-12) 単離することで、白金チオラート自体が有する構造や基礎物性を解明する。特にその分光特性や電気化学特性、磁気特性、ホストゲスト化学に興味を持たれ、この知見をもとにより核数選択的な合成への道が拓ける。次にチオラートの脱保護による超微小白金クラスターおよび硫化白金クラスターの合成と触媒活性評価を行う。特に触媒応用を考える上で、表面の清浄化が重要であり、脱保護やその後の活性化、適切な担持材料の選択が鍵となる。

PtCl₄ を原料としてオクタンチオールを配位子として用い、低温液相合成法により、各構成原子数の白金チオラートを合成した。MALDI-TOF-MS で測定可能な構成原子数分布は、反応温度や濃度、エッチングプロセスの条件で広範囲でチューニング可能であることを突き止めている。最初のアプローチとして、非選択的の合成アプローチ、すなわち分布を伴ったチオラートを合成し、引き続き分離精製を行うことで各構成原子数のチオラート多核錯体を単離する方法をとった。各多核錯体の単離収率は低い、その一方で広範囲の多核錯体を同時に得ることができるため、スクリーニング検討においては有効なアプローチである。

4. 研究成果

この非選択的の合成法で [PtL₂]₅ から [PtL₂]₁₂ までの多核錯体がすべて生成し、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) にて単離可能であることを見出した。これら構成原子数の明確な白金チオラート [PtL₂]_x を原料として、Pt-S 結合の解離によるチオール脱保護を行うことによって構成原子数が明確な超微小白金クラスター (Pt₅-Pt₁₂) を合成した (図 1)。

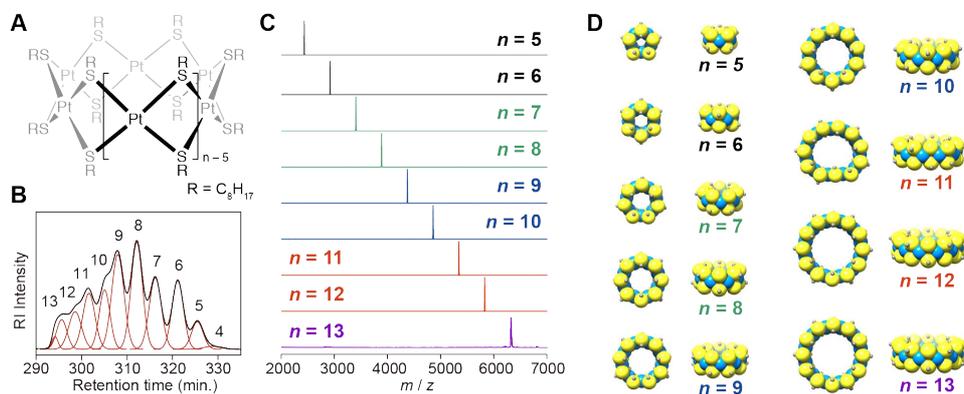


図 1 環状白金チオラート多核錯体 (A)化学構造、(B)サイズ排除クロマトグラフィー、(C)分取後の MALDI-TOF-MS、(D)分子モデル

TG-Mass を用いた予備的な検討において、膜状にした [PtL₂]₆ を加熱していくと、350 °C 付近で

急激な重量減少が観測され、その際の脱ガスの質量分析からチオール鎖の還元的脱離が観測された。この結果を踏まえ、白金チオラートの塊を熱分解したところ金属光沢を有する白金が生成していることを確認した。生成物の XPS や XAFS より 0 価の白金が生成し、大部分の硫黄成分が除去できることを確かめている。

以上の検討より、核数が決まった白金チオラートを適切な濃度でカーボンやその他酸化物担体に担持した状態で熱処理することで、0 価の白金金属クラスターが得られると判断した。実際に反応条件の最適化を行った結果、水素/窒素(3%)の気流下、250 °C で 18 時間の加熱を行うことでチオールの脱離と還元クラスターの生成が進行することを突き止めた。得られたクラスターサンプルを TEM (HAADF-STEM) や XPS、XAFS 等を用いて構造解析し、狙ったサイズのクラスターが形成していることを確認した。

原子分解能をもつ球面収差補正 HAADF-STEM 観察を用いてクラスターの構造観察を行った。Pt₅ ~ Pt₁₂ のシリーズで原子像および動画撮影に成功した。動画より時々刻々と変化するクラスターの構造が捉えられ、それぞれのクラスターの構成原子数が対応する前駆体錯体の環員数であることを確認できた (図 2)。

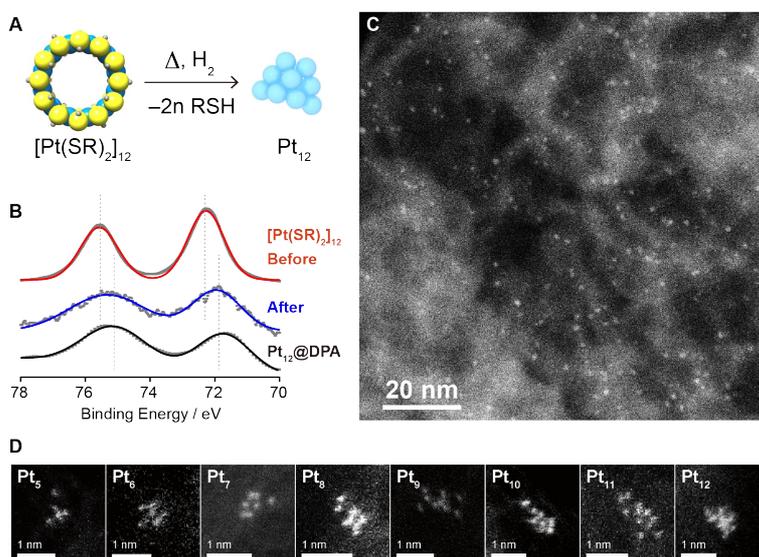


図 2 白金チオレート多核錯体を原料とした白金クラスター合成 (A)合成のイメージ、(B)生成した 12 原子クラスターの XPS (Pt-4f)、(C)12 原子 Pt クラスターの低分解能 HAADF-STEM、(D)核構成原子数のクラスターの原子分解能 HAADF-STEM

微小白金クラスターの触媒機能として、オレフィンの水素化反応を検討した。酸化的条件での反応に比べて、水素化のような還元反応ではクラスターの劣化(原子の脱落による単原子の生成と凝集)が格段に抑制され、原子数特異的な活性が観測された。Pt₈, Pt₉ に比べて Pt₁₀ が明確に高活性を示している。このようなクラスターサイズに対して nonscalable な特性は、これまで気相合成法でしか得られなかったものである。このサイズ領域で明確な nonscalable 特性が得られたことは、本化学合成法が気相合成法に匹敵する精度を有していることを示している。

一般的に気相合成法では質量分割をとまなうため、得られる単分散クラスターの量は数 ng 程度が上限である。本手法では、バッチ式の化学合成法であるため、mg から g オーダーのスケールが可能であり、精度と合成スケールを併せ持った新しい方法である。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Isomerizations of a Pt₄ Cluster Revealed by Spatiotemporal Microscopic Analysis T. Imaoka, T. Toyonaga, M. Morita, N. Haruta, K. Yamamoto Chem. Commun. 2019, 55, 4753-4756. (査読あり)
2. Wet-chemical Strategy for Atom-precise Metal Cluster Catalysts T. Imaoka, K. Yamamoto Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019, 92, 941-948. (査読あり)
3. Epitaxially Grown Ultra-Flat Self-Assembling Monolayers with Dendrimers T. Imaoka, N. Bukeo, K. Yamamoto Molecules 2018, 23, 485. (査読あり)

4. Finely controlled multimetallic nanocluster catalysts for solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons
M. Takahashi, H. Koizumi, W. Chun, M. Kori, T. Imaoka, K. Yamamoto *Sci. Adv.* 2017, 3, e1700101. (査読あり)
5. Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis
T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, S. Tsuchiya, K. Ishihara, T. Okayasu, W. Chun, M. Takahashi, K. Yamamoto *Nature. Commun.* 2017, 8, 688. (査読あり)
6. Transformation of Size-controlled Platinum Clusters on the Surface Ligand-exchange Reactions
T. Imaoka, S. Tsuchiya, K. Yamamoto *Chem. Lett.* 2016, 45, 1450-1452. (査読あり)

〔学会発表〕(計 33 件)

2016 年

1. 赤沼友貴, 今岡享稔, 山元公寿
環状白金チオレート多核錯体を前駆体とした白金クラスターの合成
錯体化学会第 66 回討論会
2. 赤沼友貴, 今岡享稔, 山元公寿
環状白金チオレート多核錯体を前駆体とした Ptn (n = 5-12) クラスターの精密合成
第 6 回 CSJ 化学フェスタ

2017 年

3. 赤沼友貴, 今岡享稔, 山元公寿
Atomically-Precise Synthesis of Ptn (n = 5-12) Clusters by Reductive Calcination of Cyclic Multinuclear Platinum Complexes
日本化学会第 97 春季年会
4. 赤沼友貴, 今岡享稔, 山元公寿
白金多核錯体を前駆体とした原子数の制御された白金クラスターの合成
ナノ学会第 15 回大会
5. 郡誠, 今岡享稔, 山元公寿
水素還元法によるデンドリマーを鋳型とした精密金属クラスター触媒の合成
ナノ学会第 15 回大会
6. 加藤悠登, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿
樹状高分子に内包された白金クラスター触媒の基質形状選択性
第 66 回高分子学会年次大会
7. Takane Imaoka
Atomically-precise Metal Clusters for Preparative-scale Catalysis
Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials(招待講演)(国際学会)
8. Takane Imaoka, Yuki Akanuma, Kimihisa Yamamoto
Preparative-scale synthesis of metal clusters with precise numbers of atoms
Gordon Research Conference (Clusters & Nanostructures)(国際学会)
9. 今岡享稔, 山元公寿
デンドリマーリアクターによる精密白金サブナノ粒子合成
錯体化学若手の会夏の学校 2017(招待講演)
10. Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
Dendrimer-based Electron Rectifier for Efficient Charge Separation
IUPAC 17th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17)(招待講演)(国際学会)

11. 今岡享稔, 岡田健, 寒川誠二, 山元公寿
運動エネルギーで駆動される界面窒化反応による GaN の室温合成
第 68 回コロイド界面討論会
12. 赤沼友貴, 今岡享稔, 山元公寿
原子数制御 Ptn ($n = 5_{-12}$) のミリグラムスケール合成
第 11 回分子科学討論会
13. 神戸徹也, 渡邊藍子, 今岡享稔, 山元公寿
典型金属集積 dendrimer の構築と機能化
第 66 回高分子討論会
14. 加藤悠登, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿
剛直な dendrimer の空間に内包された白金サブナノ粒子触媒の基質形状選択性
第 66 回高分子討論会
15. Takane Imaoka
Monodisperse macromolecular metal complexes: A new pathway to atom-precise clusters
JST&Leibniz Association Workshop Advanced Material Sciences(招待講演)(国際学会)
16. 赤沼友貴, 今岡享稔, 春田直毅, 田旺帝, 山元公寿
Metallo-macrocyclic molecules for precise synthesis of metal clusters at one atom resolution
第 66 回高分子討論会
17. 郡誠, 今岡享稔, 山元公寿
焼成還元法による dendrimer を鋳型としたサブナノクラスター触媒の合成
第 7 回 CSJ フェスタ
18. 今岡笙太郎, 神戸徹也, 渡邊藍子, 今岡享稔, 山元公寿
dendrimer を鋳型としたピスマスクラスターの精密合成と発光特性
第 7 回 CSJ フェスタ
19. 加藤悠登, 神戸徹也, 今岡享稔, 山元公寿
剛直な樹状高分子に内包された白金サブナノ粒子触媒の基質選択性
第 7 回 CSJ フェスタ
20. Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
Preparative-scale Synthesis of Atomically-precise Platinum Clusters
Nano S&T-2017(招待講演)(国際学会)
21. Tetsuya Kambe, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
Fabrication of Metallo-dendrimers based on Controlled Metal Assembly
Nano S&T-2017(招待講演)(国際学会)
22. 今岡享稔, 岡田健, 寒川誠二, 山元公寿
運動エネルギーで駆動される窒素固定反応による GaN の室温合成
応用物理学会分科会シリコンナノテクノロジー研究集会(招待講演)

2018 年

23. 今岡 享稔
白金サブナノ粒子触媒の精密合成
触媒学会 バイオマス変換触媒研究会講演会(招待講演)
24. Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
Incremental Synthesis of Atom-precise Cluster Catalysts
International CSL Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society(招待講演)(国際学会)
25. Naoki Haruta, Yuki Akanuma, Akiyoshi Kuzume, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
Theoretical Investigation on Structural Stability and Catalytic Activity of Platinum Clusters of Low Atomicity
International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018(招待講演)(国際学会)

26. Takane Imaoka
Large-amount Synthesis of Atom-precise Metal Clusters
2018 IMCE International Symposium(招待講演)(国際学会)
27. 大川瑞季, 雨宮史, 山元公寿, 今岡享稔
指向性共役オリゴマーの合成と金属集積
日本化学会第 98 春季年会
28. 脇坂 聖憲, 今岡 享稔, 山元 公寿
前周期 4d/5d 金属イオンの自在集積による極小ナノ粒子の創製
日本化学会第 98 春季年会
29. Yuki Akanuma, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto
Atomicity Precise Synthesis of Metal Clusters Using Multinuclear Platinum Ring
Complexes as the Precursor
日本化学会第 98 春季年会
30. 新井 裕喜, 神戸 徹也, 渡邊 藍子, 今岡 享稔, 山元 公寿
鑄型 dendrimer を用いたガリウムの精密集積とクラスター合成
日本化学会第 98 春季年会
31. 北澤 啓和, アルブレヒト 建, 田 旺帝, 今岡 享稔, 山元 公寿
Dendrimer 骨格の違いがもたらすサイズ制御パラジウムナノ粒子触媒の活性変化
日本化学会第 98 春季年会
32. 大西孝明, 今岡享稔, 山元公寿
担持金属サブナノ粒子の安定性
日本化学会第 98 春季年会
33. 細野 伶奈, 神戸 徹也, 今岡 笙太郎, 今岡 享稔, 山元 公寿
超原子機能を目指したビスマスクラスターの精密合成とポリマー保護
日本化学会第 98 春季年会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
取得状況(計 1 件)

名称:サブナの領域で原子数を精密に制御した第 10 属元素クラスター担持体の製造方法および白金クラスター担持体ならびに触媒

発明者: 山元公寿、今岡 享稔、石原健太郎、岡安岳史

権利者: 山元公寿、今岡 享稔、石原健太郎、岡安岳史

種類: 特許

番号: 特開 2018-034153

取得年:

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者
研究協力者氏名: 山元 公寿
ローマ字氏名: Kimihisa YAMAMOTO

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。