

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月10日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14490

研究課題名(和文) デンドリマー超分子テンプレートによる内包クラスター配列

研究課題名(英文) Alignment of Clusters with Dendrimer Supramolecular Polymer Template

研究代表者

山下 建(アルブレヒト建)(Albrecht, Ken)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：50599561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：フェニルアゾメチンデンドリマーは金属塩と内層から放射状段階的に錯形成することが知られている。これを利用すると最内層のみをルイス酸であるトリフェニルメチリウムで架橋した超分子ポリマーが構築可能である。本研究ではこの一次元超分子ポリマーに対して他のルイス酸を加えることで3次元的なネットワーク構造を持つ超分子ポリマーに変化させることに成功した。また超分子ポリマーに塩化白金(Ⅱ)を集積後にクラスター化することで超分子ポリマーを鋳型とした白金ナノ粒子の配列にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではフェニルアゾメチンデンドリマーの持つ独自機能である放射状段階的錯形成を利用した超分子ポリマー形成を制御することに成功した。また、これを鋳型として白金ナノ粒子を配列することにも成功した。ルイス酸を集積可能な超分子ポリマーの開発とこれを鋳型として利用するような研究は過去に類例がなく学術的意義が深い。また、種々の反応に対して触媒作用のある白金ナノ粒子の配列制御は新規な触媒機能の開拓などにつながる可能性もあり社会的意義も深いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Phenylazomethine dendrimer forms a complex with Lewis acids in a stepwise radial fashion from the inner layer. By utilizing this property, the innermost layer can be crosslinked with triphenylmethyl cations (Lewis acid). By adding stronger Lewis acids than triphenylmethyl, the supramolecular polymer structure could be transformed from 1D to 3D. PtCl<sub>4</sub> could be accumulated to the 1D supramolecular polymer. The supramolecular polymer templated alignment of Pt nanoparticles was achieved by reducing accumulated Pt salt.

研究分野：高分子化学

キーワード：デンドリマー 超分子ポリマー フェニルアゾメチンデンドリマー ナノ粒子 トリフェニルメチリウム

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

フェニルアゾメチン dendroliamer (DPAG4、図 1) [Nature, 2002, 415, 509] は分子内ポテンシャル勾配を有することが明らかとなっている。これを利用してイミン部位へと内層から放射状段階的にルイス酸との錯形成を行うことが出来る。この性質を利用してルイス酸の位置と個数を精密に集積した材料が創生でき、集積金属の酸化や還元により原子数の精密に制御されたクラスターの創製が可能である。Dendroliamer に内包されたクラスターやその他の分子を配列する鑄型として内包物を持つ dendroliamer を配列することが出来ればクラスターの精密配列に基づく機能を引き出すことが出来ると期待される状況であった。DPA の放射状段階的錯形成に立脚したユニークな超分子ポリマーの創製はすでに報告済みであったが DPA 間隔の異なる超分子ポリマーの創製やその配列構造の制御方法の確立が課題であった。また、配列をクラスター等の内包物の配列に転写可能であるかは検証されていない段階であった。

### 2. 研究の目的

多数の配位座(イミン部位)を持つにも関わらず DPA は内層から放射状段階的にルイス酸と錯形成する。これを利用して 2 つのルイス酸部位を持つ直線型架橋分子と混合すると内層へと選択的に錯形成が起きて直線型超分子ポリマーを形成する。本研究では新たに従来よりも長い直線型架橋分子を開発し、これを使った超分子ポリマーの形成を行う。これまで dendroliamer 最内層を架橋していた架橋分子の錯形成位置を 2 層目へとずらすことで 1 次元から 3 次元的な超分子ポリマーへと変化させることを目指した。また、超分子ポリマーに集積した金属塩を酸化、還元することでクラスターを合成し超分子ポリマーを鑄型として配列することも目的とした。

### 3. 研究の方法

DPAG4 (図 1) を架橋するために両端にルイス酸であるトリフェニルメチリウム部位を有する従来よりも長い架橋分子を設計した (図 2)。架橋分子の設計にあたっては剛直なフェニレンエチニレン骨格を採用し、溶解性を付与するためにアルキル鎖で修飾した。超分子ポリマーの形成については UV-vis タイトレーションや基板上での原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を用いて行った。超分子ポリマーへのルイス酸の集積の確認も UV-vis タイトレーションを用いて行い、ルイス酸の酸化、還元後のクラスター配列の観察には AFM と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。

### 4. 研究成果

架橋分子の合成は菌頭カップリングとトリメチルシリル (TMS) 基の脱保護を繰り返すルートにて骨格を合成した。トリフェニルメタノールを両端に導入し、塩素化後に  $\text{AgBF}_4$  と混合することで両端にトリフェニルメチリウムカチオンを発生させた。

架橋分子と第 1 世代 DPA (DPAG1) との UV-vis タイトレーションを行いイミン部位一つに対してトリフェニルメチリウム 1 つが錯形成する反応が  $10^7$  以上の非常に強い錯形成定数を持って進行することを明らかとした (図 3)。

DPAG4 のジクロロメタン溶液に対して 1 当量の架橋分子を加えた後に塩化スズ (II) を加える UV-vis タイトレーションを行った。フェニルアゾ

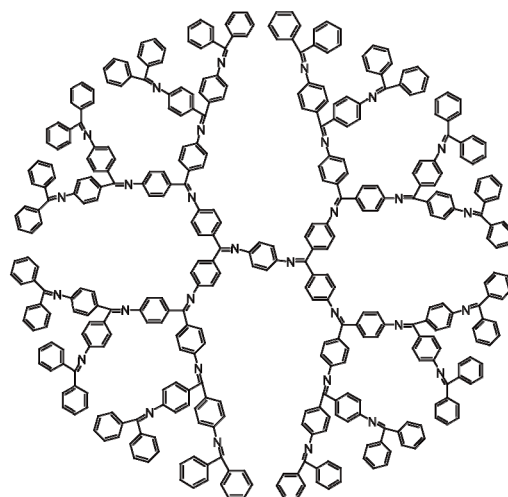


図 1 DPAG4 の構造

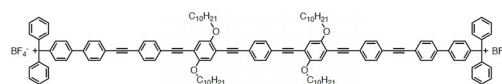


図 2 架橋分子の構造

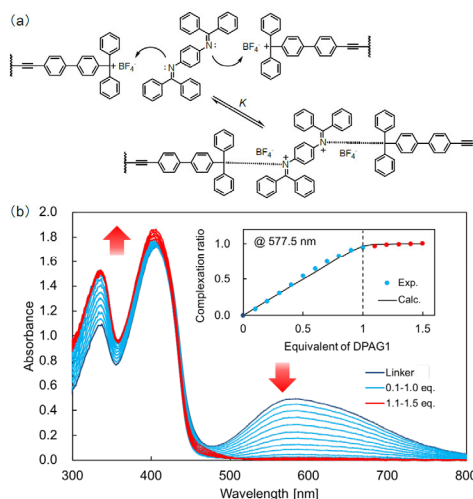


図 3 (a) DPAG1 と架橋分子の錯形成反応 (b) 架橋分子に対して DPAG1 を加えていった際の UV-vis スペクトル変化

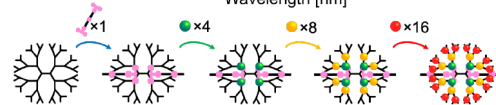
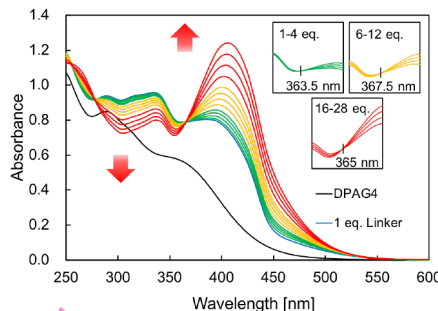


図 4 DPAG4 に対して架橋分子を 1 当量加えた後に  $\text{PtCl}_4$  を加えた際の UV-vis スペクトル変化

メチン dendroliマーがルイス酸と錯形成した際に見られるスペクトル変化が起き、3つの等吸収点が見出された。等吸収点の変化に要した塩化スズの当量数が dendroliマーの2層目、3層目、4層目の配位座数と一致したことから最内層に架橋分子が配位し、その外側に塩化スズが配位していることが示された。塩化白金(IV)もタイトレーションを行ったところ塩化スズと同様に DPA の2-4層目に錯形成していることが確かめられた(図4)。

超分子ポリマーの形態を明らかにするために AFM による観察を行った。Dendroliマーと架橋分子の1:1混合溶液を HOPG 基板上にスピノキャストして観察した。直鎖状の集合体が観察された(図5)。高さが dendroliマーのモデルとおおよそ一致したことから架橋分子で架橋された dendroliマーを観察できていると考えられ、長い架橋分子を使っても超分子ポリマーが構築可能であることが示された。

1層目を架橋した超分子ポリマーに対して塩化ガリウム(III)を加えると塩化ガリウムの方がトリフェニルメチリウムカチオンよりもイミン部位への錯形成定数が大きいために1層目の架橋分子を2層目へと追い出して一層目に塩化ガリウムが錯形成することが期待できる。この挙動を観測するために UV-vis タイトレーションを行った(図6)。塩化ガリウムを dendroliマーに対して2当量加えて最内層に配位させた後に架橋分子を2当量加えた。ここに塩化スズを滴下したところ8当量と16当量を加える間、2つの等吸収点が見出された。これは塩化スズが3,4層目に配位し架橋分子によって2層目が架橋されていることを示している。2層目を架橋した超分子ポリマーを HOPG 基板上にスピノキャストして AFM 観察を行った(図7)。一層目を架橋した場合に見られる1次元的な構造ではなく2次元的に広がった不定形な構造が観察された。2層目を架橋された超分子ポリマーは3次元的なネットワーク構造を持つと考えられるが、基板上にキャストすることで2次元的な構造が見られたと考えられる。架橋位置を制御することで超分子ポリマーの形態を変化させることに成功した。

塩化スズと塩化白金を12当量集積した超分子ポリマーを HOPG 基板上にスピノキャストし形態観察を行った。金属ルイス酸を加えていない時と同様に直鎖状の集合体が見られたことから金属ルイス酸を集積した状態でも超分子ポリマーは1次元的な形態を維持していることが明らかとなった。

塩化スズを集積した超分子ポリマーを UV オゾン処理することで酸化スズクラスターを合成するとともに dendroliマーを除去することを試みた。HOPG 基板上で AFM 観察を行ったところ予測される大きさよりも大きい酸化スズナノ粒子が観察された。クラスター化処理によって凝集が生じてしまったものと考えられる。そこで、塩化白金を集積した超分子ポリマーを TEM グリッド上にドロップキャストした後に水素雰囲気化で焼成した(3% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス, 250°C, 18h)。TEM 観察を行うとおおよそ 6-7 nm 間隔で白金ナノ粒子が配列している様子を観察する事ができた(図8)。DPA 超分子ポリマーを鋳型として金属クラスターの配列を行うことが出来ることが示された。今後はさらなるクラスター化の条件検討や超分子ポリマー構造

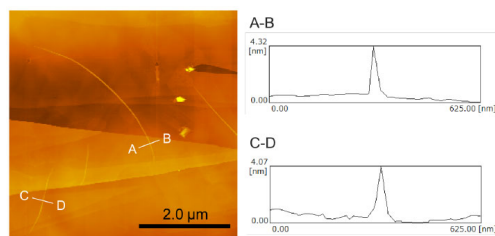


図5 DPAG4 と1当量の架橋分子から形成される超分子ポリマーの AFM 像

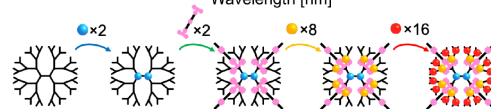
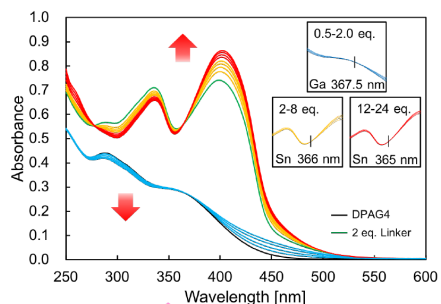


図6 DPAG4 に対して GaCl<sub>3</sub> を2当量加えた後に架橋分子を1当量加えた後に SnCl<sub>2</sub> を加えた際の UV-vis スペクトル変化

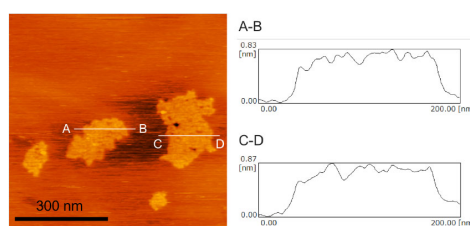


図7 DPAG4 の2層目を架橋した際に得られる超分子ポリマーの AFM 像

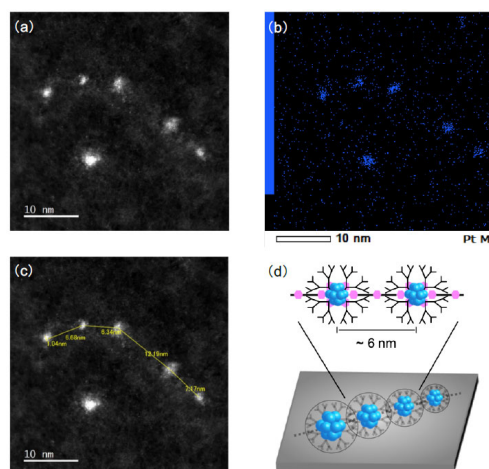


図8 (a,c)超分子ポリマーに PtCl<sub>4</sub> を12当量集積した後に水素雰囲気化で焼成した際の TEM 像, (b)EDS マッピング像(白金), (d)超分子ポリマーのモデル

の変更を通じてより高い秩序のクラスター配列が達成されることが期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① Yusuke Inomata, Ken Albrecht, Kimihisa Yamamoto, Size Dependent Oxidation state and CO Oxidation Activity of Tin Oxide Clusters, ACS Catalysis, 査読有, Vol.8, 2018, 451-456  
DOI: 10.1021/acscatal.7b02981

〔学会発表〕 (計 11 件)

- ① 宮田 成実, 精密金属集積可能な dendrimer 超分子ポリマーの創製, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年
- ② アルブレヒト 建, dendrimer をビルディングブロックとした超分子ポリマー, 第 8 回分子アーキテクトニクス研究会, 2017 年
- ③ Ken Albrecht, Polymerization of Metal-Storing Atom-Mimicking Dendrimer, The 17th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17) (招待講演) (国際学会), 2017 年
- ④ 皆川 健, クラスター配列を目指した dendrimer 超分子ポリマーのテンプレート機能, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年
- ⑤ Ken Albrecht, Supramolecular Polymer of Metal-Storing Dendrimer, 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会), 2018 年

〔その他〕

ホームページ等

山元研究室 Web サイト

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

アルブレヒト研究室 Web サイト

<https://www.alken-lab.com/>

## 6. 研究組織

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：山元 公寿

ローマ字氏名：(YAMAMOTO, Kimihisa)

※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。