

# 研究報告書

## 「 dendrimer超空間によるクラスター形状誘導と機能創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月 ~ 2019年3月

研究者: 今岡 享稔

### 1. 研究のねらい

金属ナノ粒子はその高い比表面積から触媒として極めて有用であるが、直径 3nm 程度まで微細化した粒子であってもなお全体の約 75%の原子が粒子内部に存在するため、原理上わずか 25%の能力しか引き出せない。粒子をサブナノメートルまで微小化すると、全ての原子が表面に現れるので 100%の利用率となり、希少な元素を有効に活用できる。本研究は、これをさらに推し進めて、 dendrimerのナノ空間を用いてクラスターの原子数を規定のうえ、特異形状へ誘導するという新しいアプローチで、新しい物質材料創成に挑戦するものであった。

具体的には、形状保持性と異方性の高い dendrimer超空間におけるクラスターの精密合成と形状誘導を課題とする。精密合成に用いるフェニルアゾメチン dendrimerは、内包する金属錯体の数を当量数のコントロールで統計分布無く規定できるため (Acc. Chem. Res. 2014)、これを前駆体として構成原子数が明確な金属クラスターを内部空間に合成する。この dendrimer内部空間のサイズは約 1 nm であり、クラスターのサイズとほぼ一致しているため、この空間の形状を利用することでクラスターへのアクセシビリティを制御したり、クラスターそのものの形状を誘導する因子として利用する。

本研究開始時点では、金属ナノ粒子やクラスターの合成といえばサイズや構成原子数の制御のみが着目されていた。有機分子には同じ組成であっても構造とその性質が異なる異性体が存在することはよく知られていることである。クラスターという金属や対アニオンから成り立つ無機物質群においてもこのような考え方が成立すると考えられる。本研究ははじめて、数~数十原子からなるクラスターの形に注目し、その性質や機能特性との関連性を明らかにすることを一つのターゲットに設定した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

分子形状認識機能を有する dendrimer内部空間への白金クラスター生成を基盤として、内部のクラスター触媒への選択性付与を試みた。いわゆる錯体(分子)触媒とは異なり、ナノ粒子やクラスター触媒では置換基の位置やかさ高さを認識して反応の活性をモジュレートする例はこれまで皆無であり、クラスターに基質選択機能を付与することができれば、分子触媒と固体触媒の特性を併せ持つ新しいカテゴリーの触媒となりうる。このコンセプト検証のため、アルコールの酸化反応をモデル反応として、各種芳香族アルコールを基質とした酸化反応(成果5: RSC Adv. 2015)をモデル反応として用いて、その Turn-over-frequency (TOF)をそれぞれ比較した。結果、それぞれの基質は dendrimer内部空間に内包されたクラスターでのみ、目論見どおり異なる TOF 値を示すことが明らかとなった。このモデル反応を利用して、各基質について選択されるもの、排除されるもの、どちらでもないものの3種に分類できることがわかった。これまで進めてきた

分子形状認識機能を有する dendrimer 内部空間での、クラスター触媒への基質形状選択性付与について、基質の拡張による原理実証、再現性の確認等を進め、成果をまとめるに至った。

また、新しい実験技術として dendrimer を用いて合成した Pt<sub>12</sub>, Pt<sub>13</sub> および Pt<sub>19</sub> の原子像を観察することでその原子数と構造を確認した。スナップショットとしては計算モデルと比較的一致する構造が見られているが、予想外に構造はゆらいでおり、一つに定義することは困難であった。白金以外に異種金属を含む合金クラスター (Au<sub>12</sub>Pt<sub>16</sub>Cu<sub>32</sub>) についても、運動速度はかなり遅いものの同様のゆらぎが観測された (成果 2: Sci. Adv. 2017)。この構造変化の速度はさらに原子数の小さい Pt<sub>6</sub>~Pt<sub>11</sub> のシリーズにおいてより顕著になる。この際の原子像およびリアルタイム動画撮影に成功した。このゆらぎのタイムスケールは ms から s オーダーに渡っており、ps オーダーを対象とする通常の動力学計算では明らかにできない領域である。このゆらぎをいわゆる「動的粒子」としてとらえ、その解析手法の確立と、空間を介した直截的な制御が次の課題となる。これはクラスターの触媒活性や安定性 (耐久性) にアクセスするツールとなり、革新的な触媒創出へ波及することが期待される。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「形状誘導ナノ空間の創成と機能解明」

分子形状認識機能を有する亜鉛テトラフェニルポルフィリンをコアにもつ dendrimer を用いた白金クラスターの合成を行った。従来の TPM コア dendrimer と同様に、精密な中心部からの金属集積機能を UV-vis タイトレーションにより確認、NaBH<sub>4</sub> を用いて還元した生成物の HAADF-STEM の観察より明確に粒径が制御された単分散のクラスターが合成可能であることを確認した。クラスター合成後の UV-vis 吸収スペクトルより、ポルフィリンの Soret 帯のブロード化を確認した。このことから、ポルフィリンの上下空間にクラスターが位置していると判断した (図1)。

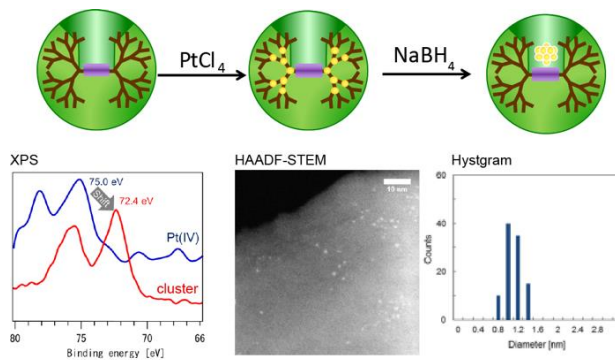


図1 dendrimer 内部空間を用いたクラスター触媒への形状選択性付与の概念

この分子形状認識機能を有する dendrimer 内部空間への白

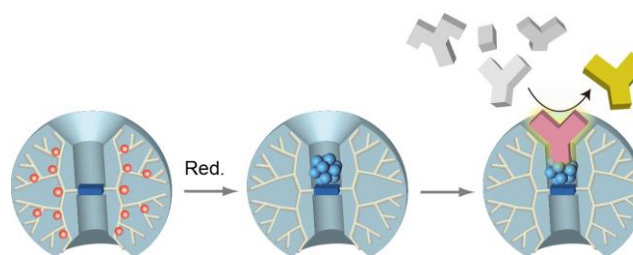


図2 dendrimer 内部空間を用いたクラスター触媒への形状選択性付与の概念

金クラスター生成を基盤として、内部のクラスター触媒への選択性付与を試みた (図2)。いわゆる錯体 (分子) 触媒とは異なり、ナノ粒子やクラスター触媒では置換基の位置やかさ高さを認識して反応の活性をモジュレートする例はこれまで皆無であり、クラスターに基質選択機能を付与することができれば、分子触媒と固体触媒の特性を併せ持つ新しいカテゴリーの触媒となりうる。

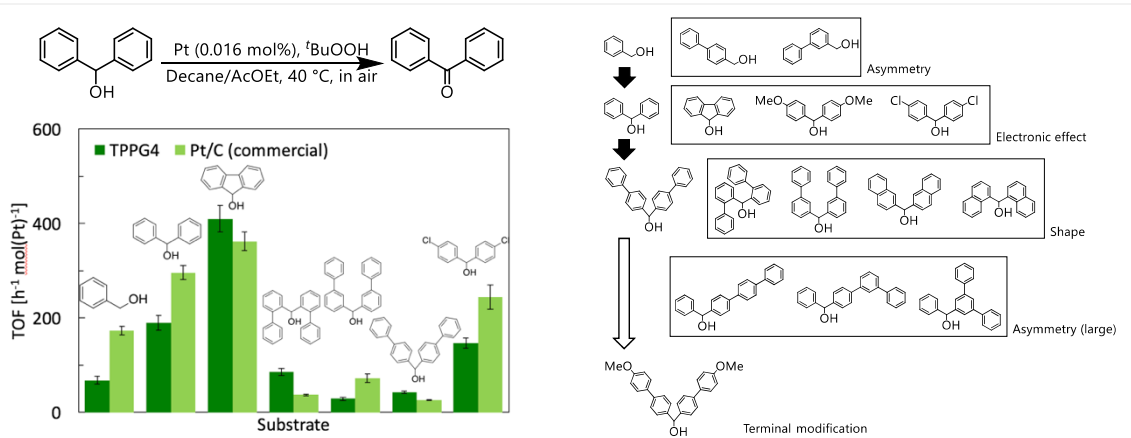


図2 (左) デンドリマー内包白金クラスター( $\text{Pt}_{28}$ @TPPG4)および参照触媒(Pt/C)で検討したアリルアルコールの酸化反応とその活性(TOF), (右)基質一覧

このコンセプト検証のため、アルコールの酸化反応をモデル反応として、図 2(右)に示す各種芳香族アルコールを基質とした酸化反応(成果5:RSC Adv. 2015)をモデル反応として用いて、その Turn-over-frequency (TOF)をそれぞれ比較した。結果、それぞれの基質はデンドリマー内部空間に内包されたクラスターでのみ、目論見どおり異なる TOF 値を示すことが明らかとなった。

これまで進めてきた分子形状認識機能を有するデンドリマー内部空間での、クラスター触媒への基質形状選択性付与について、基質の拡張による原理実証、再現性の確認等を進め、成果をまとめるに至った。白金クラスターを触媒とした芳香族アルコール誘導体の酸化反応をモデルとして、各基質について選択されるもの、排除されるもの、どちらでもないものの3種に分類できることがわかった(図3)。

基質のサイズや形状と選択性については、定性的・直感的には説明が可能であったが、分子動力学計算から実験結果を合理的に説明できる適切な計算モデルの構築に至った。選択性発現の一つ目の要因として、クラスター内包デンドリマーナノ空間の内壁と基質の接触面積がある。基本的には分子量の大きな基質ほど、接触が大きくなり、大きな相互作用が得られるため反応が促進される。しかし、基質の形状によっては、大きな相互作用にもかかわらず、基質の反応点が触媒活性点に到達せずに反応が大幅に減速するものがある。この分子動力学の計算から示唆された活性向上と低下の理由は、実験結果を定性的に説明できる。

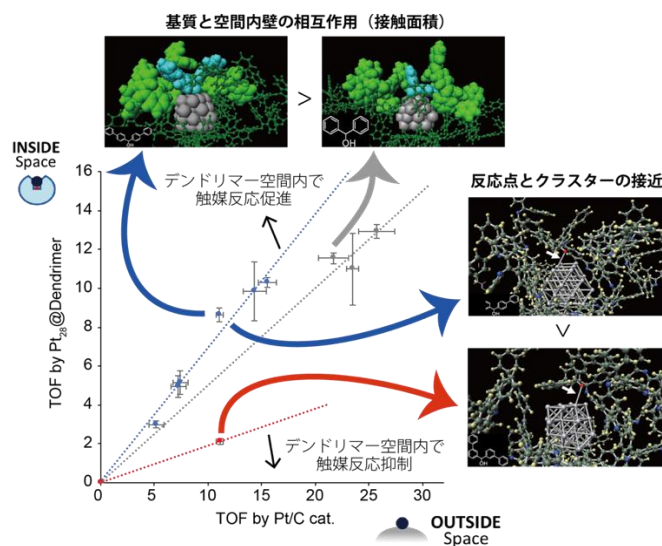


図3 芳香族アルコール誘導体の酸化反応におけるデンドリマー内包 Pt<sub>28</sub>と市販白金担持カーボンとの比較。空間内で触媒反応が促進されるグループ(青色)では基質と内壁が十分に接触し相互作用が大きい上に、基質反応点のクラスター(触媒)表面への接近が容易。一方、原則要素が大きいグループ(赤色)では、相互作用が大きいものの反応点が表面に接近できない。

研究テーマ B 「形状誘導クラスターの観察と機能探索」

球面収差補正 (Cs-corrector) を組み込んだ原子分解能 TEM を用いた原子像観察を行った。特に、Pt<sub>8</sub> をモデルとして低加速電圧 (80 kV) や極低加速電圧 (40 kV) での観察を中心に行っており、200 kV では観察中に完全に金属間結合が切断し、クラスターが解離してしまうが、構成原子数の決定が可能であることを突き止めた。一方、80 kV では一定のゆらぎを伴って定常状態とな

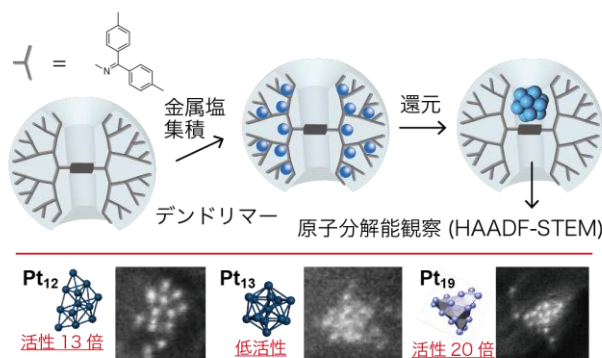


図4 デンドリマー内部空間を用いたクラスター触媒への形状選択性付与の概念

ることも判明し、今後、空間形状とクラスター構造の相関の解明にむけ有用な知見を得た。本手法を用いて、デンドリマーを用いて合成した Pt<sub>12</sub>, Pt<sub>13</sub> および Pt<sub>19</sub> の原子像を観察することでその原子数と構造を確認した(図4)。スナップショットとしては計算モデルと比較的一致する構造が見られているが、構造はゆらいでおり、一つに定義することは困難であった。白金以外に異種金属を含む合金クラスター (Au<sub>12</sub>Pt<sub>16</sub>Cu<sub>32</sub>) についても、同様のゆらぎが観測された(成果 2: Sci. Adv. 2017)

この構造変化の速度はさらに原子数の小さい Pt<sub>6</sub>~Pt<sub>11</sub> のシリーズにおいてより顕著になる。この際の原子像およびリアルタイム動画撮影に成功した(図5)。

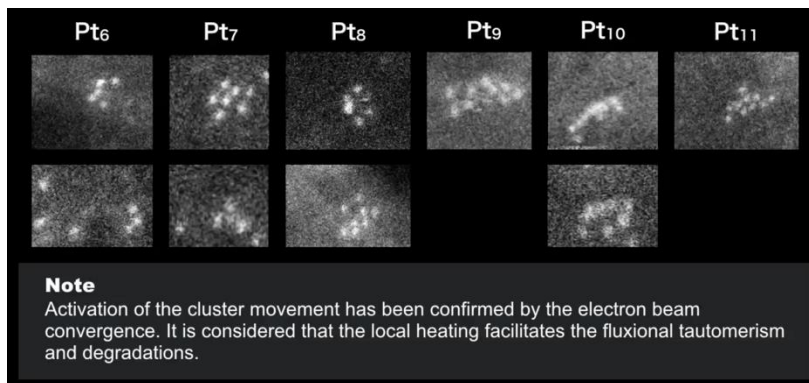


図5 Pt<sub>5</sub>-Pt<sub>11</sub> のクラスター原子像(動画)撮影に成功(HAADF-STEM 原子像)

上記の Pt<sub>5</sub>-Pt<sub>11</sub> クラスターの触媒反応を検討した。その中で、スチレンの水素化反応結果を述べる。スチレンをメタノール溶媒に混合し、図6の条件にて水素化反応の進行経時変化をクラスターのサイズごとに比較した。結果、Pt<sub>8</sub>, Pt<sub>9</sub>, Pt<sub>10</sub> の活性比較で明確な差が得られ、特に Pt<sub>10</sub> で最も高い活性となることを見出された。Pt<sub>10</sub> は比較的耐久性も高く、触媒使用後の再利用も可能であることが確かめられた。使用後の触媒は一部凝集が進んでいるところもあるが、クラスターの形態を維持していることが HAADF-STEM 観察でも確かめられた(成果 1: Nature Commun. 2017)。

Pt<sub>10</sub> が特にスチレンの水素化に突出した活性を示す、一種のマジックナンバーであることを発見し、静的なクラスターモデルに基づき、DFT 計算を用いた検証で Pt<sub>10</sub> の特異性を定性的には示すことができてはいるが、定量的な説明はできておらず、なおかつ形の定まらない粒子がこのような差を示す事自体が極めて不可解である。クラスターの運動性をさらに追求していくことで特性の新しい決定要因が見えてくる可能性がある。

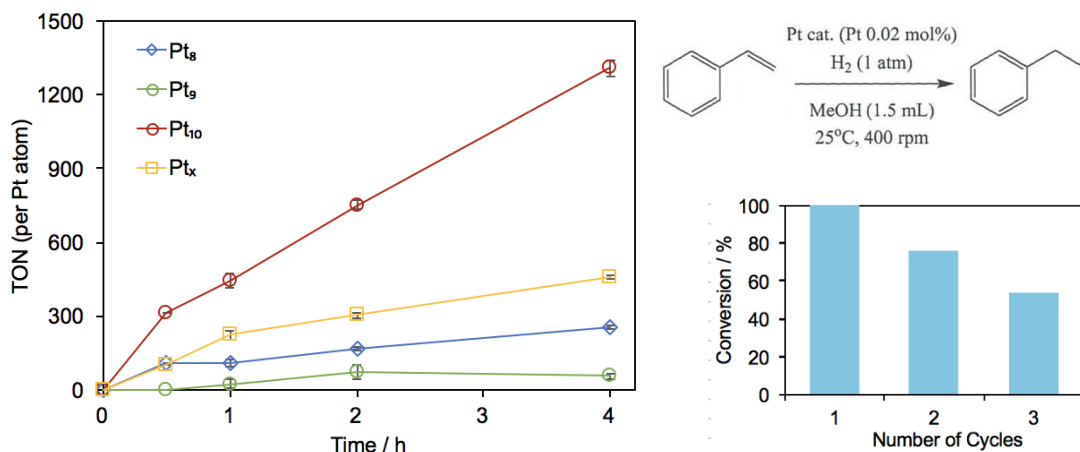


図6 (左) スチレンの水素化触媒反応における Pt<sub>8</sub>-Pt<sub>10</sub> および粒径約 1.5 nm の白金粒子 Pt<sub>x</sub> による基質転換の時間経過、(右) スチレンの水素化反応および Pt<sub>10</sub> 触媒の再利用に伴う転換率の変化

Pt クラスターの HAADF-STEM の原子分解能観察とその動画取得に初めて成功しており、クラスターの構造は静的であるという旧来の描像から、いくつもの準安定構造を行き来する動的な物質であるという事実を実証した。このことに基づき、クラスターの構造を、空間ではなく時空間に拡張した概念で捉える新しいパラダイムへ移行する必要がある。そのための第一段階として、動的構造解析に着手した。クラスターの HAADF-STEM 像を、動力学計算から生成した構造に基づき再現した。

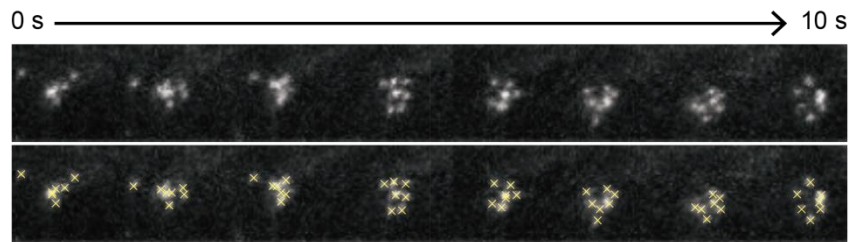


図7 原子分解能 HAADF-STEM による白金クラスターの時空間構造解析

粒子の運動性と動的挙動をより深く洞察するため、秒間 5 フレームの動画撮影により Pt<sub>4</sub> クラスターの電子顕微鏡観察下での運動を観察した(図8a)。その結果、Pt<sub>4</sub> は正方形、ひし形、正三角形の頂点に一原子が付加した構造など、いくつかの準安定構造の間をランダムに移動していることが確かめられた。観測された Pt-Pt 原子間距離の最頻値は約 0.27 nm であり、バルク白金の原子間距離 0.277 nm と良い一致を示していることから、クラスター構造を確かに観察できているものと考えられる。各クラスターにおいて Pt-Pt の距離が 0.30 nm 以下においてのみ結合があると仮定したときのクラスター内結合数(BN)、クラスター重心からの各原子への距離二乗の平均値である平均自乗回転半径(S<sup>2</sup>)は、規則性を持たないブラウン運動のような変化を示している。

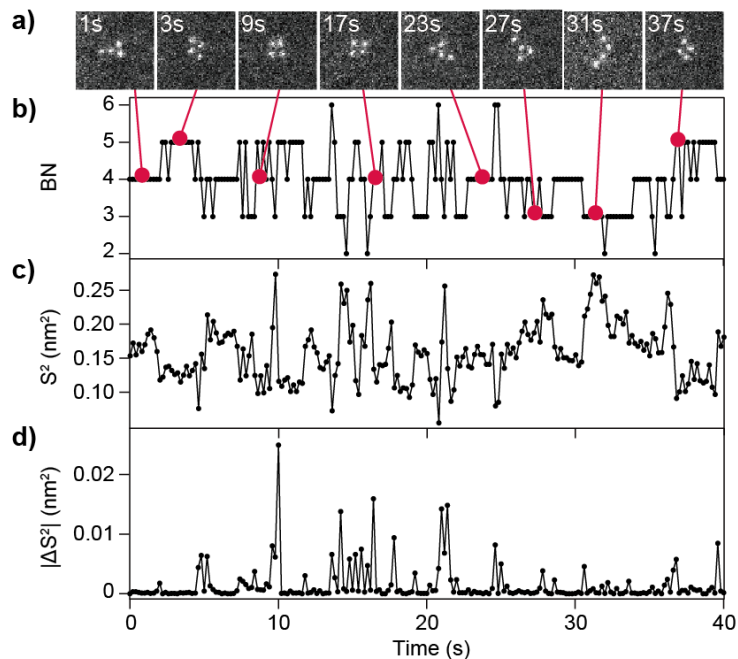


図8 Pt<sub>4</sub> クラスターの運動解析, (a)観察されたスナップショット, (b)クラスター内の Pt-Pt 結合本数, (c)平均自乗回転半径 S<sup>2</sup> の変化, (d)S<sup>2</sup> の変化量

構造変化に対応する $\Delta S^2$ を指標として、運動の発生間隔を算出、ヒストグラムをとったところ、その累積分布は図9に示すとおり、1次反応の挙動に対応する指数分布であることが確かめられた。この際の実験速度定数 $\lambda$ は $4.2 \text{ s}^{-1}$ となり、クラスター構造の柔軟性(lability)を示していると考えられる。

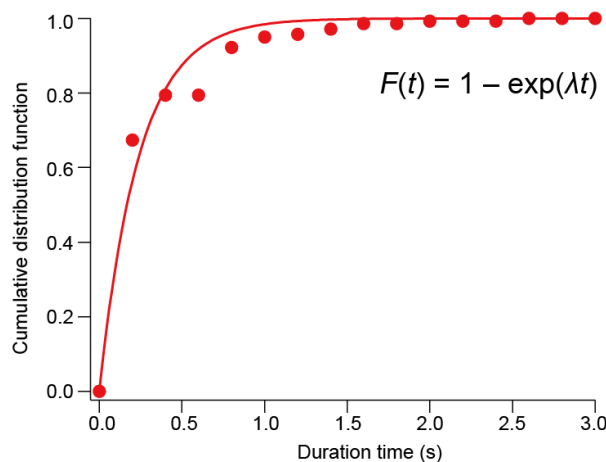


図9 Pt<sub>4</sub>の構造変化発生時間間隔の累積分布

### 3. 今後の展開

金属ナノ粒子やクラスターの触媒活性を決定する本質的要因はなにか？この問いは構成原子数により大きく異なるクラスター触媒の活性が見出されてから長らく疑問とされてきたものであり、現在主流となっているとらえ方は以下の2つである。

- (a) 電子的要因: クラスターの価電子数が電子的閉殻構造を与える「魔法数」と呼ばれる特定の数となった場合に限り特異的に安定なクラスターが生成する。
- (b) 構造的要因: クラスターの原子数に応じて構造の異なる表面は異なる吸着特性をもつ。

ところが本研究を通して(a)や(b)に矛盾する発見が見出された。原子分解能でのリアルタイム観測から見えてきた白金クラスターの絶え間ない運動である(成果 1: Nature Commun. 2017)。計算化学分野でも、クラスターのゆらぎ(fluxionality)の存在は近年提唱され初めてきたが、様々なコンフォメーションが共存している状態を統計的に表しているにすぎず、相互変換の頻度や速度に関しては全くの未解明であった。白金クラスターはmsからsオーダーでその構造を絶えず変化させ続けるので、その触媒活性を特定の構造と結びつけることはできないはずである。それでもなお、Pt<sub>19</sub>は燃料電池の酸素還元反応(ORR)において市販の20倍となる最も高い質量活性を示す(Angew. Chem. 2015)。Pt<sub>10</sub>はスチレンの水素化反応で最高活性を示す(成果 1: Nature Commun. 2017)。

低融点金属であるガリウムクラスターが示す運動性は2012年にベルギーの研究者と電子顕微鏡メーカーである蘭FEIとの共同研究チームにより初めて可視化された(S. Bals, et al. Nature Commun. 2012, 3, 897)。この研究が計算科学者を刺激し、近年、計算化学分野ではFluxionalityが一つのキーワードになっている。本研究を通して見出されたPtクラスターの運動性は2原子から30原子以上のサイズに渡っており、現在では低融点金属に限らずPdやAu、Irなど他の金属でも観測される、非常に小さな金属ナノ粒子やクラスターの普遍的性質であることを予備的にはあるが見出している。

多くの計算科学研究はあくまで構造の分布を統計的に議論したものであり、時間軸は示されていない。このようなゆらぎのタイムスケールは ms から s オーダーに渡っており、ps オーダーを対象とする通常の動力学計算では明らかにできない領域である。このゆらぎをいわゆる「動的粒子」としてとらえ、その解析手法の確立と、空間を介した直截的な制御が次の課題となる。これはクラスターの触媒活性や安定性(耐久性)にアクセスするツールとなり、革新的な触媒創出のコンセプトへとつながることが期待される。

#### 4. 自己評価

本研究は金属クラスターの形状という、これまで注目されていなかった新しい物質科学の側面の開拓を目指すものであった。パブリケーションや引用の追求ではなく、これまで全く存在しなかった物質観、手法の提案にプライオリティを置き、進めてきた。代表者が初めてのクラスター合成に着手した論文(Nature Chem. 2009, 1, 397)を発表してから 10 年が経過しようとしている。当初の引用数は年 20 回程度であったが、その間、原子精度の達成、原子数依存性の解明、そして本課題となるナノ空間の効果、動的挙動の観察など新しい概念を次々創出し、今なお引用数は加速的に伸び続け、2019 年 2 月現在で 347 回までになっている。このことから本課題の成果の科学技術への波及効果は大きいと自己評価している。

新しい技術やサイエンスの開拓に注力した一方、独自技術やノウハウの範疇が大きく、技術的に難易度が高いため、フォロアーを集めて一気に領域を拡大するという状態には至っていない。共同研究もサンプルの大量供給などが困難であり、限定的となった。この点は課題として認識し、より汎用で簡便に利用できる手法の開拓が求められていると考える。より、汎用な技術を活用し、合成の自動化など、来るロボット&AI の時代に対応した化学に展開していく必要を痛感している。

#### 5. 主な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. Platinum clusters with precise numbers of atoms for preparative-scale catalysis<br>T. Imaoka, Y. Akanuma, N. Haruta, S. Tsuchiya, K. Ishihara, T. Okayasu, W. Chun, M. Takahashi, K. Yamamoto, Nature. Commun. 2017, 8, 688. |
| 2. Finely controlled multimetallic nanocluster catalysts for solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons<br>M. Takahashi, H. Koizumi, W. Chun, M. Kori, T. Imaoka, K. Yamamoto, Sci. Adv. 2017, 3, e1700101.                 |
| 3. Isomerizations of a Pt <sub>4</sub> Cluster Revealed by Spatiotemporal Microscopic Analysis<br>T. Imaoka, T. Toyonaga, M. Morita, N. Haruta and K. Yamamoto Chem. Commun. 2019, in press.                                    |
| 4. Transformation of Size-controlled Platinum Clusters on the Surface Ligand-exchange Reactions   |



T. Imaoka, S. Tsuchiya, K. Yamamoto Chem. Lett. 2016, 45, 1450–1452..

5. Reactivities of Platinum Subnanocluster Catalysts for Oxidation Reaction of Alcohols  
M. Takahashi, T. Imaoka, K. Yamamoto RSC Adv. 2015, 5, 100693–100696.

## (2)特許出願

研究期間累積件数: 2件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

非公開特許: 1件

2.

発明者: 山元 公寿, 今岡 享稔, 高橋 正樹, 小泉 宙夢

発明の名称: 金属ナノクラスター触媒

出願人: 東京工業大学

出願日: 2015/11/11

出願番号: 特願 2015-221482

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 受賞 (2017年4月)  
文部科学大臣表彰 若手科学者賞  
今岡 享稔  
「 dendrimer-encapsulated metal particles: atomic precision synthesis and their functional study」
- プレスリリース(2017年9月25日)  
「数原子からなる白金クラスター触媒の大量合成に成功」  
<https://www.titech.ac.jp/news/2017/039089.html>
- 招待講演 (2018年8月3日)  
“Incremental Size Control of Metal Cluster Catalysts based on Coordination Chemistry”  
ICCG2018 (International Conference on Coordination Chemistry), Sendai
- 依頼講演 (2017年9月20日)  
“Monodisperse macromolecular metal complexes: A new pathway to atom-precise clusters”  
JST&Leibniz Association Workshop Advanced Material Sciences, Leibniz Institute for Polymer Research Dresden
- 講演・シンポジウム主催 (2017年6月24日)  
“Atomically-precise Metal Clusters for Preparative-scale Catalysis”  
Japan-China Joint Interdisciplinary Symposium on Coordination-based Hybrid Materials,  
Okazaki Conference Center