

# ナノ触媒を目指した精密金属集積高分子の創製

平成 17 年度  
慶應義塾大学 博士学位論文

慶應義塾大学大学院  
理工学研究科 基礎理工学専攻  
学籍番号 80362089

榎 修

## 目次

実験項ならびに参考文献については各章末に英語で記した。また、各章で重複する参考文献は、章ごとに新しく文献番号を付した。

序論	4
第1章 小分子変換触媒	6
1-1 小分子の変換反応	
1-2 錯体の触媒機能	
1-3 対面型ポルフィリン複核錯体の特徴	
1-4 ポルフィリン触媒による二酸化炭素の還元	
第2章 デンドリマー金属錯体	18
2-1 デンドリマー金属錯体の特徴	
2-2 フェニルアゾメチンデンドリマー	
2-3 サイクラムをコアとするフェニルアゾメチンデンドリマー	
2-4 サイクラムデンドリマー金属錯体	
第3章 デンドリマーを鋳型とするナノ触媒の作製	39
3-1 デンドリマーを利用する金属ナノ粒子の触媒の作製	
3-2 フェニルアゾメチンデンドリマーへの白金錯体の集積	
3-3 熱分解による白金ナノ粒子の創製	
3-4 白金ナノ粒子の触媒機能	

第4章 光分解によるナノ触媒	60
4-1 塩化白金の光反応	
4-2 デンドリマー白金錯体の光分解	
4-3 固相系の光反応	
第5章 3次元対称型フェニルアゾメチンデンドリマー	71
5-1 3次元対称剛直デンドリマー	
5-2 テトラフェニルメタンをコアとするデンドリマーの合成	
5-3 デンドリマーの構造と基礎物性	
5-4 還元剤によるナノ粒子の作製と触媒機能	
総括	85
報文目録	87
謝辞	88

## 序論 - ナノ触媒を目指した精密金属集積高分子の創製 -

---

呼吸や光合成に代表されるように、生体では水、酸素、二酸化炭素、または窒素のような小分子を利用して、非常に効率が良く、またクリーンなエネルギー生成・物質生産が行われている。このような生体中の反応を人工的に再現することができれば、現在用いられている手法を越えた、全く新しいエネルギーや物質の生産方法が得られ、同時に酸性雨や地球温暖化などの環境問題も解決可能となる。実際、近年では燃料電池をはじめとして、多くの関連研究が精力的に展開されている。

小分子変換の鍵反応は電子の授受が進行する酸化還元反応である。特に生体中で進行する過程の多くは多電子移動であり、一度に複数の電子を授受することによって、効率よく、有害な副生成物を発生させることなく反応を進行させている。しかし、生体中で多電子移動過程は極めて巧妙で複雑なシステムによって進行しており、2005年現在では、生体内の機構を完全に人工的に再現するには至っていない。

小分子変換を進行させる上で最も重要な役割を担うのは触媒である。呼吸におけるシトクロムオキシダーゼの鉄-銅錯体や、窒素固定におけるニトロゲナーゼの鉄-モリブデンクラスターに代表されるように、生体においても触媒として働く物質は何らかの金属元素を活性中心としてもち、さらに精密に制御された構造をもつことで優れた機能を発揮している。これらの知見に学ぶならば、高活性な触媒を創製するには、金属元素の位置や種類、数を精密に制御することが不可欠である。

本論文において、筆者は、金属元素の精密制御によって小分子変換に対して高い活性を示す新たな触媒を創製することを目指した新規な多角錯体ならびに金属集積高分子の合成法の確立、構造の決定、および電気化学的手法を中心とした触媒機能の評価について論じた。各章の構成を以下に示す。

第1章では、対面型ポルフィリン多核錯体を用いる小分子変換についてまとめた。ポルフィリン錯体は単核でも様々な小分子変換に使用されている代表的な錯体触媒であるが、対面型の複核構造とすることによって連続的な多電子移動が可能となり、還元触媒として効率的に働く。本章では特に二酸化炭素の電気化学還元の触媒として本錯体が有効に機能することを見出し、中心金属および複核化による活性の変化を定量的に明らかとした。

第2章では、ポルフィリンと同様に触媒機能を示す錯体として知られるサイクロム分子に着目し、これをコアとした新しいフェニルアゾメチン dendriマーの合成と特徴について述べた。フェニルアゾメチン dendriマーは筆者の所属する研究室で合成された dendriマーであり、金属塩に対して高い配位能をもつことが見出されている。Dendriマーと

金属塩との錯形成挙動の解析から、サイクラム部位は塩化亜鉛(II)と共に加熱することで定量的に錯形成すること、またフェニルアゾメチン部位は塩化スズ(II)と定量的に錯形成することを明らかとした。また、亜鉛とスズが同時に錯形成することを確認し、複数の金属種を精密に配位したヘテロ金属集積錯体の構築を可能とした。

第3章では、 dendroliマーの金属集積機能を利用して、新しい触媒として注目を集めている金属ナノ粒子の創製について述べた。フェニルアゾメチン dendroliマー分子内に金属イオンを個数選択的に集積し、還元・分解することができれば、大きさを原子レベルで精密に制御した金属ナノ粒子を調製可能である。本章では、精密に制御された白金ナノクラスター触媒の創製を目指し、フェニルアゾメチン dendroliマーを鋳型とした白金ナノ粒子の作製を目指した。

dendroliマーと塩化白金(IV)が容易に錯形成することを定量的に明らかとし、この知見を元に得た dendroliマー白金錯体を窒素下で熱分解することで、比較的大きさの揃った白金ナノ粒子を一段階の簡便な操作で得ることに成功した。得られたナノ粒子は dendroliマーの熱分解物である炭素上に分散担持された状態になっていることを見出し、電極触媒として酸素還元を実施、4電子還元 of 進行を確認した。

第4章では、前章で得られた dendroliマー白金錯体の光分解による白金ナノ粒子の作製について記した。塩化白金(IV)は強い光によって分解し金属白金となるため、 dendroliマー中での光還元は温和な条件で容易にナノ粒子を得る方法として期待される。実際に、 dendroliマーに塩化白金(IV)を配位させ光照射を実施し、サイズの制御されたナノ粒子が生成されることを確認した。

第5章では、金属ナノ粒子サイズの完全制御に向けて、シェル効果を最大限に高めたフェニルアゾメチン dendroliマーを設計した。新しく3次元対称性をもつテトラフェニルメタンを中心分子とするフェニルアゾメチン dendroliマーを合成し、高密度の殻構造を各種測定から明らかとした。また、 dendroliマーに白金錯体を集積した後、化学的に還元することで単分散に近い粒径のそろった白金ナノ粒子を作製した。あわせて、これが酸素還元に対して触媒機能を発揮することを確認した。

## 第1章 小分子変換触媒

光合成や呼吸、あるいはマメ科植物による窒素固定に代表されるように、自然界では酸素・二酸化炭素・窒素などの小分子を多電子移動反応によって変換し、エネルギーや物質生産を行っている。同様の反応を人工的に効率よく行うことが可能となれば、エネルギー・環境問題などを解消する有効な手法となり、社会的に大きな意義をもつ。本章では、反応基質として地球温暖化の原因物質のひとつである二酸化炭素に注目し、電気化学的な還元反応について検討を行った。

### 1-1 小分子の変換反応

二酸化炭素は化石燃料の燃焼に伴い大気中に莫大な量が放出されており、地球温暖化の大きな原因となっている。しかし、見方を変えれば二酸化炭素はC1源としてほぼ無尽蔵の資源でもあり、実際に緑色植物の光合成では二酸化炭素を炭素源として利用し、グルコースをはじめとする様々な物質の合成を行っている。

一方、2006年現在では、二酸化炭素を人工的な化学反応の炭素源とすることは少ない。例外的に Grignard 反応経由のカルボキシル化や、エポキシドに導入することでラクトンを得る手法などがあるが、利用法は限定されたものにとどまっている。

二酸化炭素をより有効な形で利用するためにはこれを還元することが必要である。二酸化炭素は還元電子数によって、一酸化炭素・ギ酸・ホルムアルデヒド・メタノール・メタンなどに変換され、なかにはメタノールやメタンのようにエネルギー源として非常に有意義な化合物も存在する<sup>1</sup>。熱力学的にはこれらの反応は下表 1-1 に示すように水素の還元と同程度のエネルギーで進行し、それほど難しい反応ではない<sup>2</sup>。しかし、実際には二酸化炭素は極めて安定な化合物であり、活性化に大きなエネルギーを要するため進行は難しい。特に多電子移動が進行しない場合、1電子還元したラジカルを生成するには約-2.00V という大きなエネルギーを必要とする。

Table 1-1. Theoretical thermodynamic potentials for reduction of carbon dioxide (25 °C, pH = 7.0)

Reaction	Potential / V vs. NHE,
$\text{CO}_2 + 1\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-2.00
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.57
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.52
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41

したがって、二酸化炭素を利用価値の高い物質に変化するには、ラジカル状態を経由せずに効率よく多電子移動を進行させる必要があり、現在まで様々な金属錯体触媒が検討されてきた。次節では、触媒として利用される金属錯体の特徴と性質について述べる。

## 1-2 錯体の触媒機能

二酸化炭素の還元を効率よく進行させる方法はこれまで様々な系で研究が行われてきた。特に電極材による生成物の変化は多くの金属・半導体電極を用いて詳細に明らかにされており、一般的な金属電極では一酸化炭素やギ酸が、銅電極では比較的高収率でメタンが生成することが報告されている<sup>2</sup>。ただし、電極からの不均一電子移動によって二酸化炭素を還元する手法では、前節で示した熱力学電位を大きく超える数 V 程度の電位が必要となっており、エネルギー効率が非常に低い。

一方、電解溶液に触媒として金属錯体を加える還元反応も検討が行われている<sup>3</sup>。二酸化炭素の還元触媒としては、ポルフィリンやサイクラム(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)、あるいはピリジン系の配位子を持つ錯体を用いる例が多く、反応機構や生成物についての詳細な検討が行われている。

筆者の研究室では、2つのポルフィリン錯体を向かい合わせに配置した、対面型コバルトポルフィリン複核錯体による酸素還元を報告している<sup>4</sup>。この錯体ではポルフィリンの2つのコバルト原子の間に酸素分子が配位し、連続的に電子が注入されることで効率よく酸素4電子還元が進行する。本研究では、ポルフィリン多核錯体の連続的多電子移動過程に着目し、二酸化炭素に対しても単核のポルフィリン錯体よりも効率よく還元を進行しうるのではないかと考え、ポルフィリン複核錯体の二酸化炭素還元における均一系触媒としての機能を検討した。

## 1-3 対面型ポルフィリン複核錯体の特徴

対面型ポルフィリン錯体が高い酸素還元機能を持つことは知られているが、2つのポルフィリンを共有結合で連結することは複雑な合成経路を必要とする難しい<sup>5</sup>。一方、正電荷を持つポルフィリンであるテトラ N-メチルピリジニウムポルフィリン(TMPyP)と、負電荷をもつテトラ p-スルホナトフェニルポルフィリン(TPPS)を溶液中で混合すると、静電的に自己集積し容易にポルフィリン複核錯体(Figure 1-1)を形成する<sup>6</sup>。本節では、このポルフィリン複核錯体の中心金属が両方ともコバルトの場合(Co-Coと略記)を中心に、電気化学的特性について述べる。

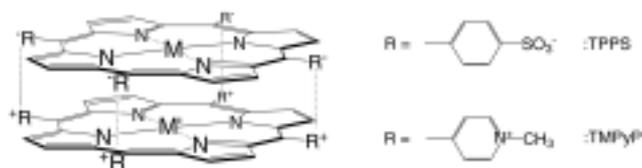
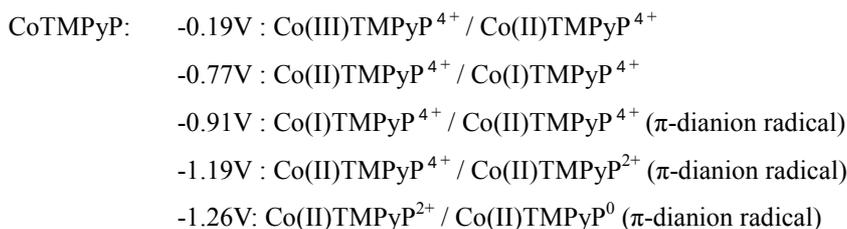


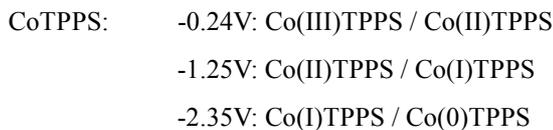
Figure 1-1. Cofacial dinuclear porphyrin complex (M, M' = Co, Cu, Fe, etc.)

各ポルフィリンの配位子は文献にしたがって合成した<sup>7</sup>。ポルフィリンと適切な金属塩を溶媒中で加熱することで、様々な遷移金属を中心とするポルフィリンを得た。TMPyP と TPPS を当量混合することで、対面型ポルフィリン複核錯体を得た。

CoTMPyP、CoTPPS および Co-Co のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、Figure1-2 の結果が得られた。金属ポルフィリンの redox は中心金属あるいはポルフィリン環に由来し、CoTMPyP ならびに CoTPPS については文献<sup>8, 9</sup> によって次のように redox を帰属することができる。



また、報告例のない-1.8V 付近の小さなピークが見られた。-1.5V 以下では Co(II)であることから単純に推測すると、これらは Co(II)/(I)へ帰属されるものと予想される。



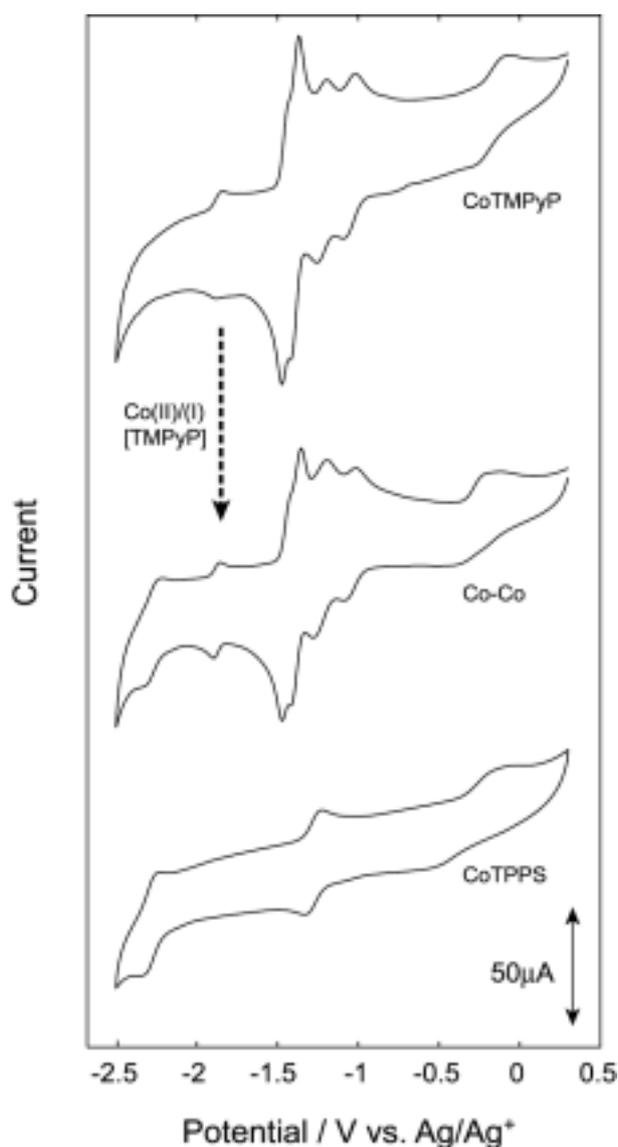


Figure 1-2. Cyclic voltammograms for each mononuclear and dinuclear porphyrin complexes in aqueous DMSO under an Ar atmosphere. Scan rate: 20mV/s.

Co-Co の CV はほとんど TMPyP と TPPS の重ねあわせであり、複核化によるレドックス電位のシフトなどは観察されなかった。ただし、単核の場合でははっきりしなかった CoTMPyP の -1.8V 付近の redox 波は複核化によって明確になっており、複核錯体となることで中心金属への溶媒の配位が抑制されていることが予想される。前式で示されるように、-1.8V ではメチルピリジニウムが完全に還元され正電荷は失われているが、ポルフィリン同士の π-スタッキングによって対面型構造が維持されているため、複核錯体では CV に変化が生じるものと推定される。

#### 1-4 ポルフィリン複核錯体による二酸化炭素の還元

1-1 節でも述べたように、二酸化炭素の還元は電極からの不均一電子移動によっても進行する。そこで、まずグラッシーカーボン (GC) 電極のみでの二酸化炭素還元電位を確認した。DMSO 溶液中において、窒素雰囲気下では-2.8V まで還元電流は観測されなかったが、二酸化炭素を飽和させると-2.2V から還元電流の増加が見られた。これより、GC 電極からの不均一電子移動反応は-2.2V より進行することが判明した (Figure 1-3 上)。

次に、この溶液に Co-Co を加えて同様の測定を行ったところ、ブランクの溶液よりもやや高い電位で還元電流の増加が見られた。しかし、この系での錯体の有無による差は極めて小さく、明確に触媒として働いているとはいえないものであった。そこで様々な条件を検討したところ、反応系に少量の水を加えると、錯体の有無によって還元電位が大きく異なることが見出された (Figure 1-3 下)。二酸化炭素を窒素に置換すると還元電流が消失することから、この還元電流は加えた水が還元されているのではなく、二酸化炭素に由来するものである。文献<sup>10</sup>によると、二酸化炭素の反応はプロトン源となる物質が共存することで酸素が水として離脱しやすくなるため、結果として飛躍的に反応が加速されることが報告されており、本系においても同様の現象が生じたものと考えられる。

また、条件検討の結果、ポルフィリン濃度が低い場合は濃度に比例して電流値が伸びるが、0.2mM 程度で限界に達することが判明したため、すべての測定はこの濃度で行うこととした。

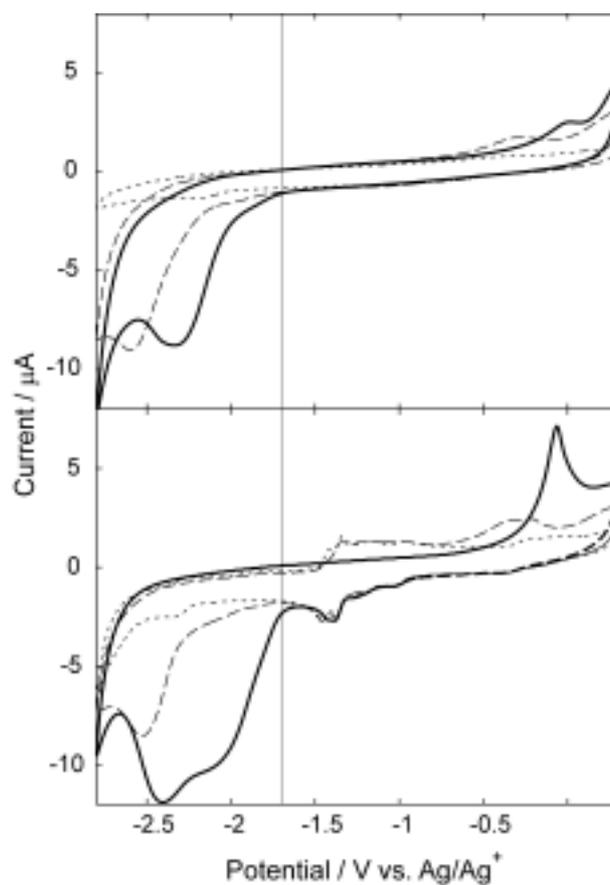


Figure 1-3. Cyclic voltammograms for (above) blank or (below) 0.2mM Co-Co solution. under a nitrogen (dot), or under a carbon dioxide atmosphere in dehydrated (dash) or 10% aqueous DMSO (bold).

また、二酸化炭素下での還元電流は-1.7V 付近から開始している(Figure 1-4)。この電位は Co-Co 錯体のうち CoTMPyP の Co(II) Co(I)に対応しており、Co(I)TMPyP が反応活性種となっていることが示唆される。

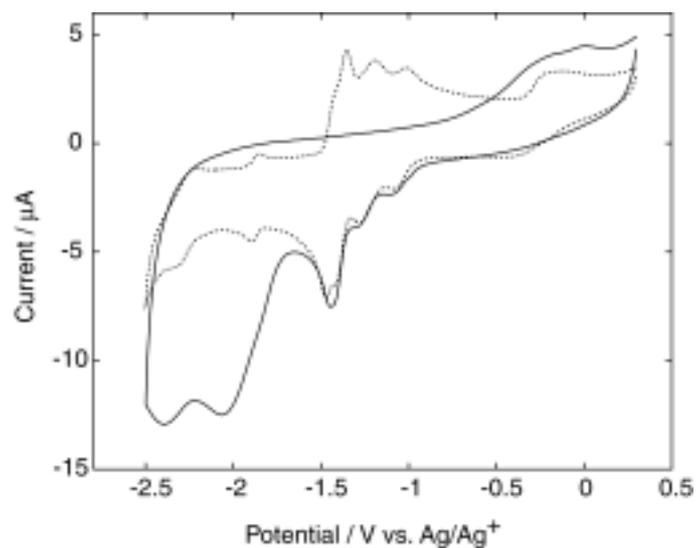


Figure 1-4. Cyclic voltammograms for 0.2mM Co-Co in 10% aqueous-DMSO. Under nitrogen (dot) and a CO<sub>2</sub> (bold).

CVのみでは電気化学的性質を定量的に比較することは難しい。そこで、回転ディスクボルタンメトリー(RDV)測定を行い、CoTMPyP、CoTPPSそれぞれの単核の場合およびCo-Coについて、還元電位ならびに電流値について検討を行った。

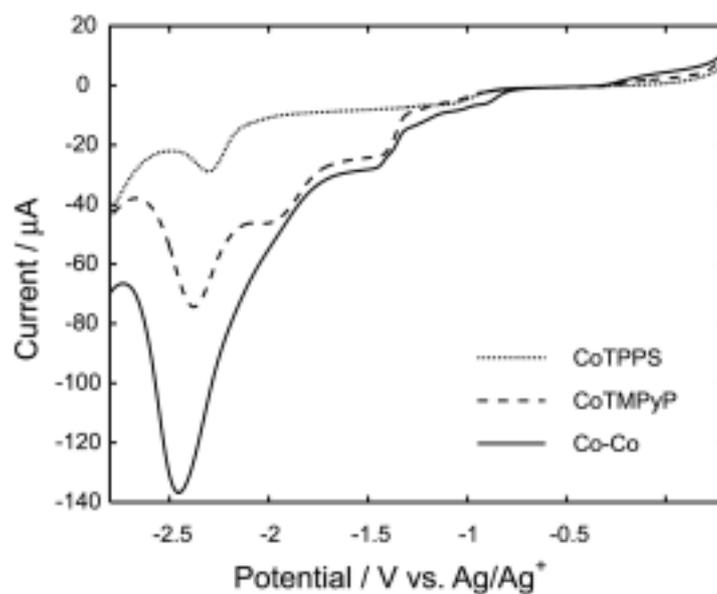


Figure 1-5. Rotating disk voltammograms for 0.2mM CoTMPyP, CoTPPS and Co-Co in 10% aqueous DMSO under a CO<sub>2</sub>.

RDVの結果、複核錯体は、それぞれ単核の場合の電流値を足したものよりさらに大きな電流値を示した(Table 1-1)。2つのポルフィリンが複核化することによって、還元反応が効果的に進行するものと考えられる。

Table 1-1. The results of RDV; current ( $\mu\text{A}$ ) at  $-2.0\text{V}$  and  $-2.3\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  for each porphyrin complex in aqueous or non-aqueous DMSO under a  $\text{CO}_2$  atmosphere.

porphyrin	Nonaqueous		10% $\text{H}_2\text{O}$ Addition	
	$-2.0\text{V}$	$-2.3\text{V}$	$-2.0\text{V}$	$-2.3\text{V}$
Blank	0.40	3.58	0.80	9.14
CoTPPS	0	4.95	1.08	19.6
CoTMPyP	2.09	4.77	17.3	34.6
Co-Co	2.65	9.54	22.3	67.8

Table 1-1の結果によると、CoTMPyPの含まれる系は還元電位が高いものの、CoTPPS単独では低電位にならないと還元電流が生じない。したがって、高電位での触媒活性を示すのはCoTMPyPである。ただし、Co-Coの還元電流値はCoTMPyP単独の場合よりも大きいことから、CoTPPSは電子のメディエーターとして働き、活性中心であるCoTMPyPの働きを補助しているものと考えられる。そこで、CoTPPSの役割を確定するため、CoTMPyPはそのままTPPSの中心金属を変化させて複核錯体を形成させ、同様にRDVを測定し定量的な評価を行った。

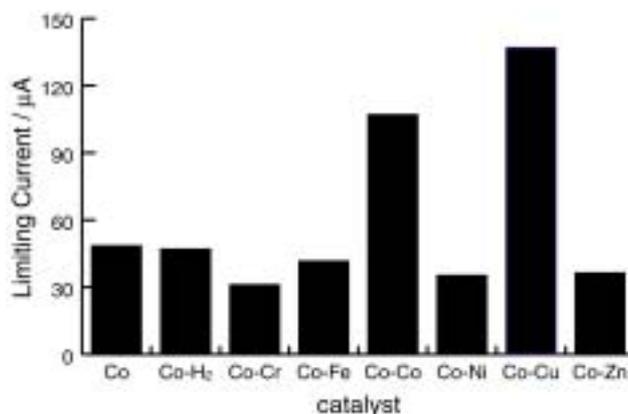


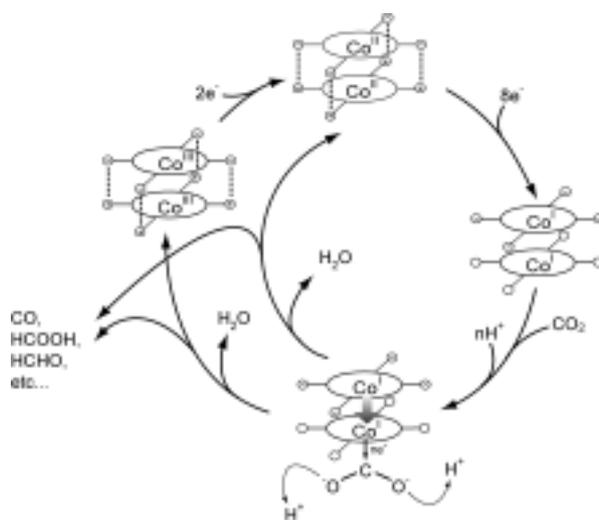
Figure 1-6. Results of the RDV for various dinuclear porphyrin complexes. Co-M is abbreviation of CoTMPyP-MTPPS.

Figure 1-6 の結果より、TPPS の中心金属が Co と Cu の場合のみ大きな還元電流値が得られることが明らかとなった。これは TPPS の CoTMPyP へのメディエーターとしての役割が中心金属によって変化することを表している。

以上の結果より得られた知見を整理すると、次のようになる。

1. コバルトポルフィリン複核錯体は、系中に水が存在する場合、二酸化炭素の還元に対して良好な触媒能を示す。
2. 二酸化炭素の還元が始まる電位は CoTMPyP の中心金属が I 価に還元される電位とほぼ等しい。したがって、活性中心は Co(I)TMPyP である。
3. CoTPPS は直接還元能は示さないが、CoTMPyP を補助する役割がある。

これらの結果と報告例を考慮すると、触媒機構は次のように推測される。



Scheme 1-1. Hypothetic catalytic cycle for a carbon dioxide reduction by dinuclear porphyrin complex.

電極から電子を受け取り、両方のポルフィリンが Co(I)まで還元される。その後 CoTMPyP 側の Co 原子に CO<sub>2</sub> が配位し電子が注入される。電子リッチになった CO<sub>2</sub> は周囲のプロトンに対して求核攻撃を行い、CO<sub>2</sub> は水分子を生成するとともに還元生成物としてポルフィリンの配位から離れて、還元サイクルが一巡する。

還元機構を確定する上で、生成物の確認は欠かせない要素である。そこで、密閉した電気化学セルを用いてバルク電解を行い、生成物のガスクロマトグラフィーによる同定を試みた。結果、Co-Co を加えた場合にのみ二酸化炭素還元生成物である一酸化炭素の存在は確認されたが、同時に水素も多く発生していることが判明した。セルの密閉性の問題から定量的な評価には至っていないが、本錯体によって二酸化炭素が還元されていることを確認することができた。

## 結論

---

本章では、対面型コバルト複核錯体の電気化学的な性質および二酸化炭素の還元に対する触媒効果について記述した。CoTMPyP 錯体が $-1.8\text{V}$ に redox を持つことを見出し、またこの電位で生成する種、おそらくは Co(I)TMPyP が二酸化炭素の還元に対して触媒効果を示すことを明らかとした。さらに、この触媒反応は水の存在によって飛躍的に向上すること、また CoTPPS あるいは CuTPPS と複核化することで効果が2倍になることを見出した。バルク電解の結果、生成物に一酸化炭素を確認し、二酸化炭素が実際に還元されていることを確認した。

本研究の結果として、ポルフィリン錯体触媒を効果的に機能させるには、スムーズに還元が行われるように電子を渡すメディエーターが重要な役割をもつことが明らかとなり、将来的により活性の高い電気化学触媒系を構築する上で有意義な知見となると考えられる。

## Experimental Section

Free-base porphyrins were purchased from Tokyo Kasei, Inc., and the other chemicals were from Kantoh Chemical Company, Inc., and used as received. (5,10,15,20-Tetrakis(N-methyl-4-pyridinio)porphyrinato)cobalt(II) (CoTMPyP) and (5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrinato) cobaltate(II) (CoTPPS) were prepared as already described.<sup>6</sup> The other metalloporphyrins (MTPPS, M=metal) were synthesized using a method similar to CoTPPS. H<sub>2</sub>TPPS·4Na and a metal(II) salt (chloride or acetate) were refluxed in a polar solvent (H<sub>2</sub>O or DMF) under an Ar atmosphere. The product was purified by column chromatography (Merck basic alumina / MeOH-H<sub>2</sub>O) or reprecipitation after cation exchange (Amberlite GC120, Na<sup>+</sup> form). Every reaction and the fraction from the chromatography were monitored by UV-vis spectroscopy and the maximum wavelength and absorption coefficient were compared to the reference values.<sup>7</sup> The product was obtained as the M(III)TPPS(OH)·4Na form estimated from the UV-vis data for the cases of Cr, Mn and Fe porphyrin. The cofacial dinuclear metalloporphyrins (CoTMPyP-MTPPS) were prepared by mixing equal equivalents of each ionic porphyrin in solution.

The UV-vis spectra were obtained using a Shimadzu UV-2400PC spectrometer with a quartz cell with an optical path length of 1cm. The MALDI TOF-MS was obtained using a Shimadzu/Krato KOMPACT MALDI mass spectrometer. Dithranol was used as the matrix.

The electrochemical analysis was performed using an electrochemical work station (BAS Co., Ltd., Model 660) under the following conditions. Cyclic voltammetry was carried out in a conventional two-compartment cell. A sample solution for the measurement was prepared by dissolving a porphyrin complex and tetraethylammonium perchlorate (TEAP) in pure DMSO or aqueous DMSO (H<sub>2</sub>O:DMSO = 1:9(v/v)). Through the sample solution was bubbled an Ar or a CO<sub>2</sub> gas for 30 min before measurement and the atmosphere and the gas flow were maintained during the measurements. A 3mm diameter glassy carbon disk electrode was used as the working electrode, which was well polished with 0.05 mm alumina paste before each experiment. The auxiliary electrode was a coiled platinum wire and was separated from the working electrode by a fine-porosity frit. The reference electrode was Ag/Ag<sup>+</sup>. Its potential was normalized to the ferrocene–ferrocenium couple in acetonitrile. Rotating disk voltammetry was carried out using the same instruments and conditions but a 6mm diameter glassy carbon electrode was used as the working electrode. The disk rotation rate was 1000 rpm. The reduction products were qualitatively detected by gas chromatography (Shimadzu GC-14B) for carbon monoxide and hydrogen.

## Reference

1. S. Kaneco, K. Iiba, S. Suzuki, K. Ohta, T. Mizuno, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7456; Y. Hori, R. Takahashi, Y. Yoshinami, A. Murata, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7075; T. Mizukawa, K. Tsuge, H. Nakajima, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 362; G. Seshadri, *Electrochem. Soc. Interface* 1994, 51.
2. 井上祥平, 泉井桂, 田中晃二, “二酸化炭素”, 現代化学増刊 25, 東京化学同人 (1994).
3. J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 93, 248; J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 221; C. Amatore, J. -M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5021.
4. K. Yamamoto, S. Nakazawa, T. Imaoka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 342, 255; K. Yamamoto, S. Nakazawa, *Chem. Lett.* **2000**, 1, 4; T. Imaoka, K. Yamamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4462; A. Matsufuji, S. Nakazawa, K. Yamamoto, *J. Inorg. Organometal. Polym.* **2001**, 11, 47; T. Imaoka, S. Nakazawa, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2001**, 5, 413; K. Yamamoto, S. Nakazawa, T. Imaoka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, 379, 407; O. Enoki, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Electrochemistry* **2003**, 71, 254.
5. J. P. Collman, P. S. Wagenknecht, J. E. Hutchison, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1537.
6. K. Yamamoto, S. Nakazawa, A. Matsufuji, T. Taguchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 251.
7. P. Hambright, in: “*The porphyrin handbook*”, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard Eds, Academic Press, San Diego CA 2000, Vol.3 / Chap.18. And cited therein.
8. C. Araullo-McAdams, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2749.
9. D. Behar, T. Dhanasekaran, P. Neta, C. M. Hosten, D. Ejeh, P. Hambright, E. Fujita, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2870.
10. I. Bhugun, D. Lexa, J. -M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1769; I. Bhugun, D. Lexa, J. -M. Savéant, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19981; I. Bhugun, J. -M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 408, 5.

## 第2章 デンドリマー金属錯体

デンドリマーは1985年に初めて報告された高分子化合物である。これまでの分子とはまったく異なる構造と、それに由来する独特の機能のため、多くの研究者によって現在も盛んに研究が行われている。本章では、新しい機能材料として期待される2つの異種金属を正確に制御して集積したデンドリマー金属錯体の合成と、その性質について記述する。

### 2-1 デンドリマー金属錯体の特徴<sup>1</sup>

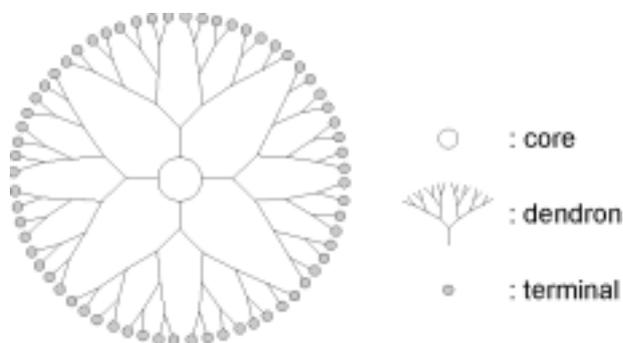


Figure 2-1. Schematic illustration of the structure of a dendrimer

デンドリマーは1985年に Tomalia によって提唱された、中心から規則的に分岐が繰り返した構造をもつ樹状高分子である (Figure 2-1)<sup>2</sup>。最初のデンドリマーは中心分子 (コア) から外側へ分岐鎖 (デンドロン) を少しずつ伸ばしていく「ダイバージェント法」で合成されたが、後に Frechet によって反対に外側から内側へと作っていく「コンバージェント法」が考案され、より精密な合成が可能となった<sup>3</sup> (Figure 2-2)。どちらも合成手順は通常のポリマーと比べて煩雑ではあるが、中心分子・分岐鎖・末端をそれぞれ自由に選択し、かつ精密に構造を制御して合成できるため、目的に応じて様々な物性を持たせることができる。また、合成されたデンドリマーは分子量 10000 超の高分子量体であるが、ほぼ単一分子量で得られてくるといふ点も、材料として利用する際には重要である。

デンドリマーの機能材料への応用も極めて多岐にわたる展開が行われている<sup>4-6</sup>。しかし、デンドリマーは通常単独ではただの有機化合物であるため、触媒や電子/磁気/光学材料として利用するためには何らかの金属元素と組み合わせ、デンドリマー金属錯体として機能化することが多い。

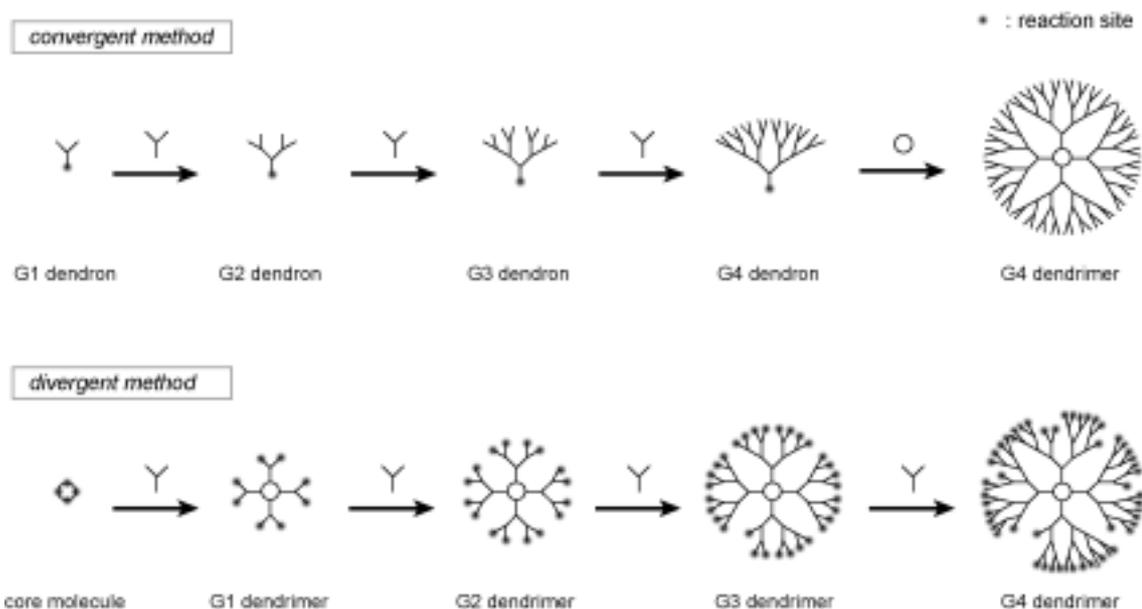


Figure 2-2. Two different methods to produce dendrimers.

Convergent method gives monodispersed product; meanwhile divergent method gives polydispersed products. To modify terminal groups, however, the divergent method is more available.

デンドリマーを機能化する代表的な方法として、側鎖の末端部分を修飾する方法と、反対にコアに機能性分子を組み込む場合がある。前者はデンドリマーがダイバージェント法で合成される場合に、後者はコンバージェント法を用いる場合に使うことが多い。

デンドロン末端の機能化は触媒への展開が盛んに行われた。1994年に van Koten らは末端にアリールニッケル種を導入したカルボシランデンドリマーが、ポリハロメタンのオレフィンへの付加反応 (Kharasch 反応) の触媒としてはたらくことを見出した<sup>7</sup>。一般に高分子に錯体触媒を結合して高分子錯体触媒とする場合、活性種の一部が高分子担体中に埋もれてしまうため、金属原子あたりの活性が大きく低下することが多い。ところが、デンドリマーではすべてのニッケル錯体が担体表面に位置しているため、高分子に結合しないニッケル金属錯体を均一系触媒として使用する場合と比べて 20~30%しか活性が低下しないことが報告されている。また、同じ研究グループは末端に  $\pi$ -アリルパラジウム種を導入したカルボシランデンドリマーを触媒とするスチレンのヒドロビニル化反応についても報告しており、メンブラン容器を使った連続反応も可能であることが示された<sup>8</sup>。デンドリマー触媒が基質に対し非常に大きいため、メンブランによる触媒の分離が可能となっている。

一方、コアへの機能分子の導入は触媒に限らず多くの応用が行われている。デンドリマーはその独特の幾何学構造のため、外側に行くほど分子鎖が密になる。したがって、高世代 (分岐の回数) のデンドリマーは外側の分子鎖密度が極めて高くなり、分子内外の物質

移動が制限された状態、言い換えれば dendrimer が「殻」のようになる。これを「シェル効果」と呼ぶ。このため、dendrimer の内部に色素や金属元素などを導入することで、外部と遮断した状況に置き、固有の機能を引き出すことが可能となる。

Fréchet らは、コアに希土類金属を用いた自己集積型の dendrimer を報告している<sup>9</sup>。エルビウムなどの希土類金属は強い蛍光特性を示し、発光素子としての応用が期待されている。ただし、金属のみが高濃度に存在すると徐々にクラスターを形成し、自己消光が起こるため蛍光収率が極端に減少してしまう。Fréchet らの dendrimer は蛍光中心の周囲を dendron で覆うことで 1 つ 1 つの金属を孤立させることができるため、高い濃度でも自己消光を防いで高い量子収率を達成することができる (Figure 2-3)。

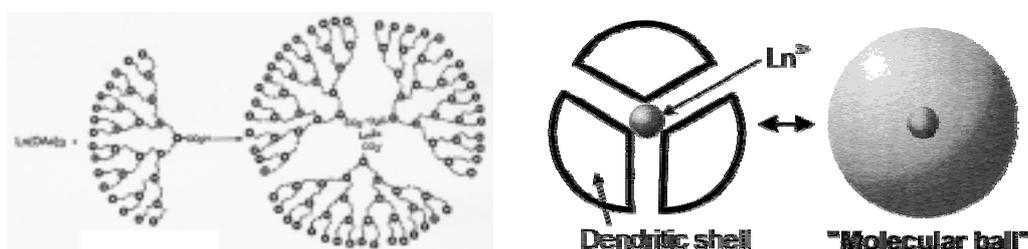


Figure 2-3. Dendrimer-Lanthanum complex<sup>9</sup>

また、Aida らは 2 種類の酸素捕捉型 dendrimer を報告している<sup>10</sup>。鉄ポルフィリンを用いたヘム型の酸素補足錯体は多くの報告例があるが、酸素を吸着した後に鉄ポルフィリン 2 分子が酸素によって架橋され 2 量化し、結果として非可逆的な酸素吸着となることがある。また、非ヘム型の酸素錯体は熱的に不安定で扱いが難しい。実際の酵素では、これらの活性部位は蛋白質によって保護されることで安定に酸素を吸脱着することができる。Aida らの dendrimer は酵素における蛋白質のかわりに dendron 部位で酸素吸着部位を保護することで、酸素吸着錯体の安定性を飛躍的に増すことに成功しており、生態系のモデル物質としても注目を集めている (Figure 2-4)。

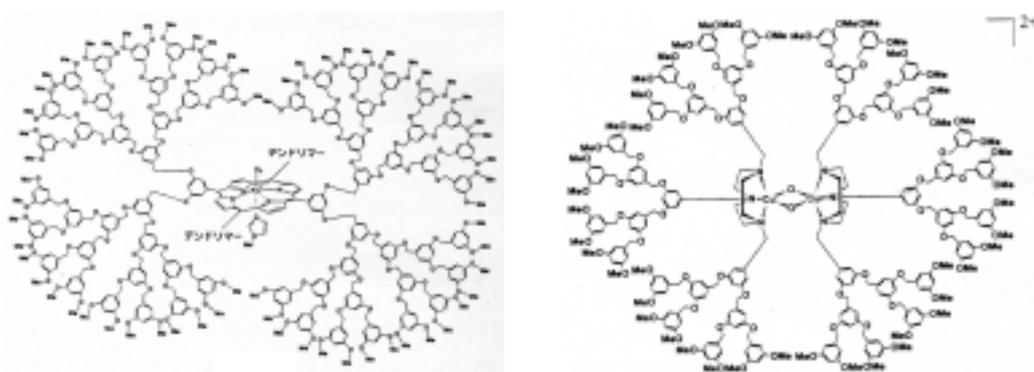


Figure 2-4. Heme / non heme model compounds using dendrimer shell<sup>10</sup>

## 2-2 フェニルアゾメチン dendリマー

dendリマーの骨格はこれまでに多くの構造が提案されてきた。筆者が所属している研究室では、オリジナルの骨格としてフェニルアゾメチン構造を持つ dendリマーを開発しており、数々のユニークな性質を見出している<sup>11</sup> (Figure 2-5)。本節では、フェニルアゾメチン dendリマーの特徴と合成方法について述べる。



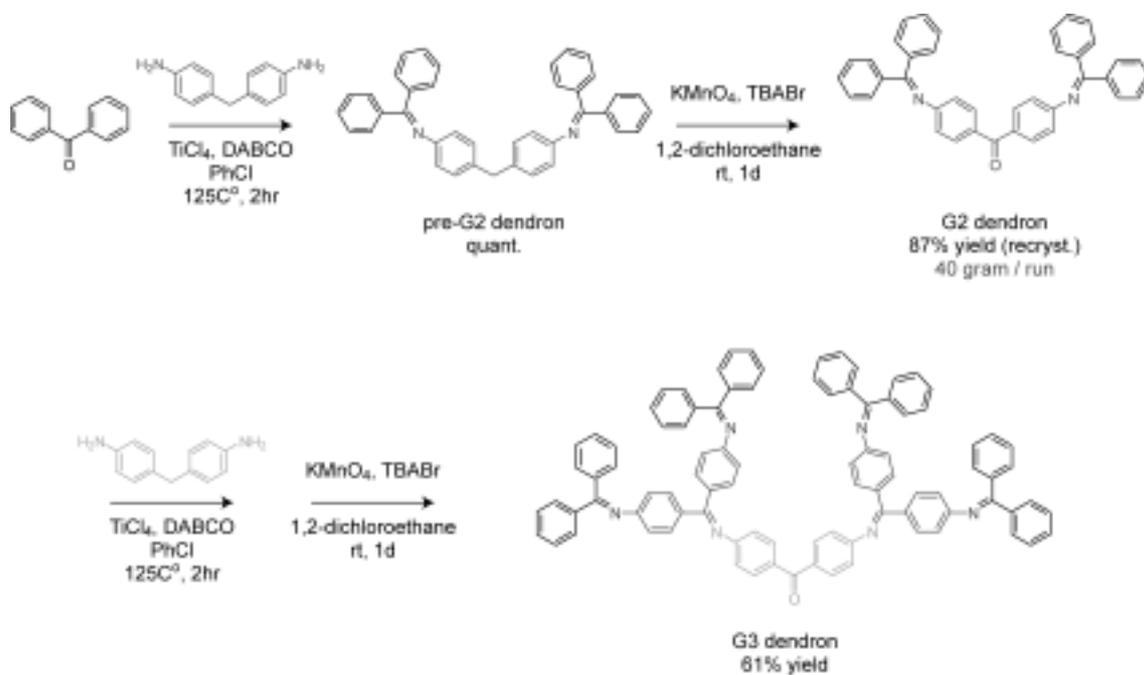
Figure 2-5. Structure of DPA-G4

芳香族ポリアゾメチン化合物は芳香環と C=N 二重結合の繰り返しからなる化合物で、共役構造をとることから高い耐熱性を持つ。また、アゾメチン骨格はシッフ塩基とも呼ばれており、高い塩基性を示し、様々な金属に配位して安定な錯体を形成する。さらにアゾメチンはプロトンが存在すると安定なレドックスを示すことが知られている<sup>12</sup>。以上の性質より、ポリフェニルアゾメチンは魅力的な機能材料として期待されていたが、直鎖のポリフェニルアゾメチンは溶媒に非常に溶けにくく、高分子量のポリマーを得ることは困難であった。ところが、フェニルアゾメチン dendリマーは高度に分岐した構造をもつため、クロロホルムや THF などの溶媒へ良く溶解し、現在では分子量 10000 を超えるものも得られている。

アゾメチンは、アミンとアルデヒドあるいはカルボニルの脱水反応によって得ることができる。我々の研究室では、Hall Jr.らの方法<sup>13</sup>を参考にして芳香族ジアミンと芳香族ジケトン为原料に、四塩化チタンによる脱水縮合反応を用いて dendリマーを合成している。この反応はほぼ定量的に進行するため、何度も同じ反応を繰り返す dendリマーの精密合成には非常に有効である。

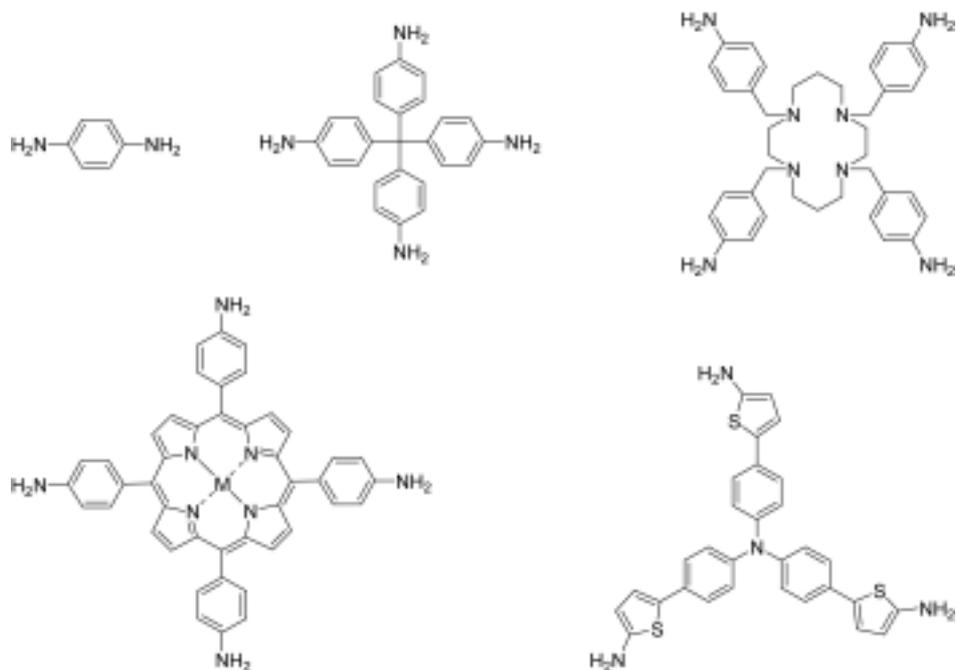
フェニルアゾメチン dendリマーの合成はコンバージョン法で行う (Scheme 2-1)。ベンゾフェノンとメチレンジアニリンを四塩化チタンで脱水反応したのち、相関移動触媒の

TBABr と共に過マンガン酸カリウムで酸化することで、高い収率で G2 デンドロンを得ることが出来る。ベンゾフェノンの代わりに G2 デンドロンを用いて同じ反応を繰り返すことで G3 デンドロンを得られる。現在のところ、この繰り返しによって G5 デンドロンまで得ることが可能となっている。



Scheme 2-1. Synthetic route for the phenylazomethine dendrons

フェニルアゾメチンデンドロンを適当な中心となるアミノ基を持つ分子に結合することで、様々な形態のフェニルアゾメチンデンドリマーを合成することが出来る。我々の研究室からは、これまでに Scheme-2-2 に示すコアを持つデンドリマーが合成されている。



Scheme 2-2. Core molecules used for phenylazomethine dendrimers

フェニルアゾメチン dendリマーに共通する性質としては、金属を放射状段階的に錯形成し、また高世代では剛直な球状構造をとっていることがある。放射状段階的錯形成はフェニルアゾメチン dendリマーによって世界で初めて見出された性質で、 dendリマーと金属との錯形成が中心に近いイミンから選択的に進行する現象をいう。例えば、ベンゼンをコアとする G4 dendリマー (DPA-G4) に塩化スズ(II)を徐々に加えると、塩化スズ(II)はまず各 dendリマーの最も中心に近いイミンに配位し、つづいてその外側の層へ、さらにその外へとつづき、1つの層のイミン全てに金属が配位するまでその外に金属が付くことはない。(Figure 2-6)。この性質を利用することによって、 dendリマー内の金属の位置・個数を精密に制御することが可能となる。

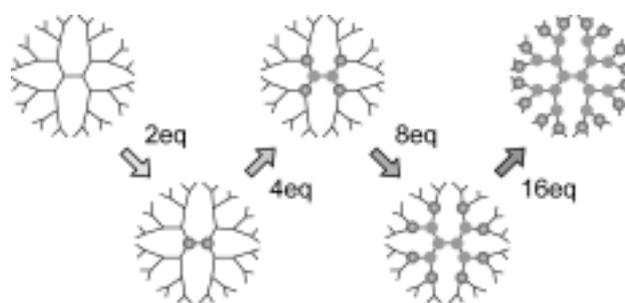


Figure 2-6. Stepwise radial complexation between the DPA-G4 and the  $\text{SnCl}_2$ .

フェニルアゾメチン dendrimer は、高世代では剛直・球状の構造をとる。このため、基板上に集積しても潰れることなく、最密重点構造をとって多層膜となることが走査型プローブ顕微鏡による観察によって示唆されている。

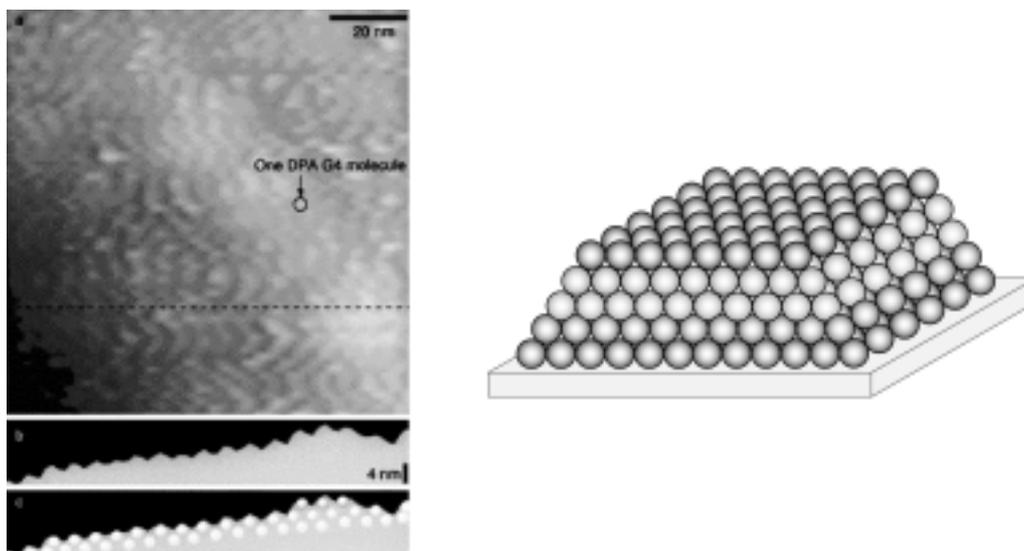
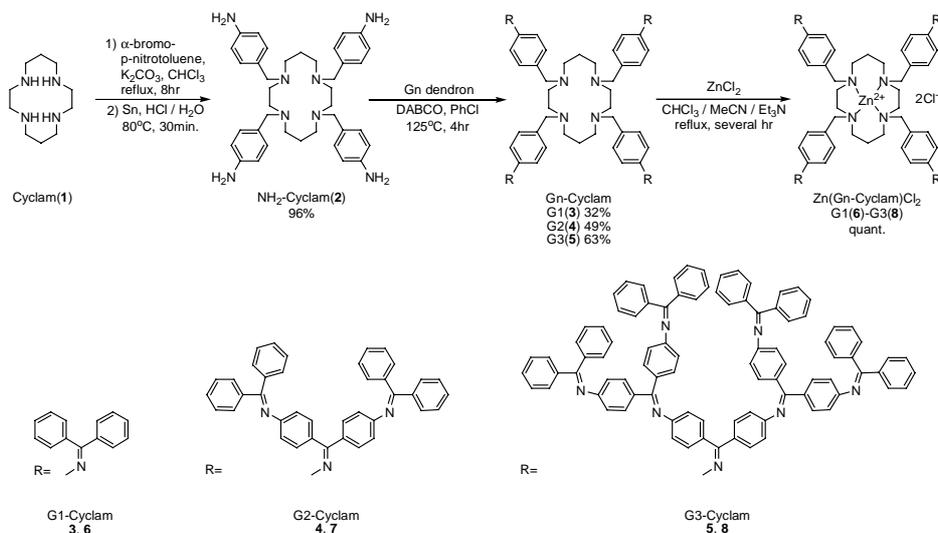


Figure 2-7. The AFM image of the phenylazomethine dendrimer on a graphite support, indicating molecular packing.

### 2-3 サイクラムをコアとするフェニルアゾメチン dendrimer

dendrimer-金属錯体は構造を自由に構築することができるため、触媒や光学・磁気・電気機能を示す材料として期待されている<sup>14</sup>。本節では、新しい有機-金属ハイブリッド材料として、二酸化炭素の変換反応などにたいして高い触媒活性を示すサイクラム(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)をコアとして用いたフェニルアゾメチン dendrimer の合成について述べる。

コアとなるテトラキス(p-アミノベンジル)サイクラム(2)は、まずサイクラム(1)と p-ブロモ-p-ニトロベンゼンを塩基条件で結合し、その後塩酸-金属スズで還元することで得た。フェニルアゾメチン dendrimer は、文献に従い、四塩化チタンによる脱水反応を繰り返すことで得た。コアと dendrimer を同じく脱水縮合することで、目的の dendrimer を得た (Scheme 2-3)。



Scheme 2-3. Synthesis of phenylazomethine cyclam dendrimers and their zinc complexes.

サイクラム dendリマーの金属錯体化は、NMR での構造解析が可能となる亜鉛での検討を行った。サイクラム dendリマーを大過剰の塩化亜鉛と共に溶媒中で加熱し、その後生成することで、定量的に錯体化したサイクラム dendリマーを得ることができた。構造は NMR ならびに MALDI-TOF-MS で決定した。

サイクラム dendリマーの NMR は、サイクラム環に由来する鋭いシグナルが 1-3ppm の範囲で見られた。一方、dendリマー亜鉛錯体の NMR では、この鋭いシグナルが分裂し、さらにブロードして見られた (Figure 2-8)。これは、錯体化によってサイクラムの運動が抑制されたためであると予想される<sup>15</sup> (Scheme 2-4)。

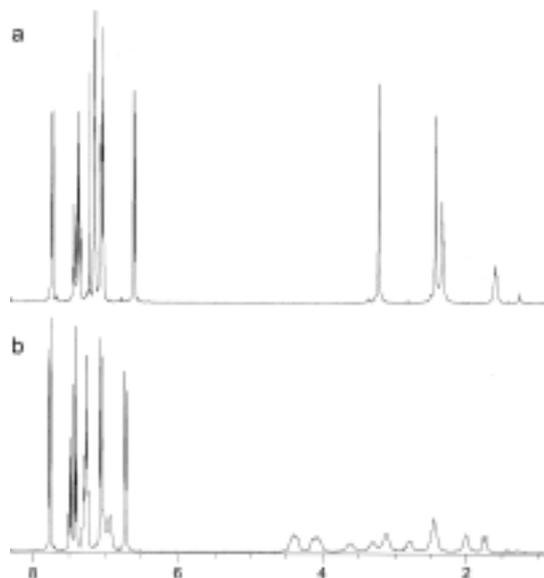
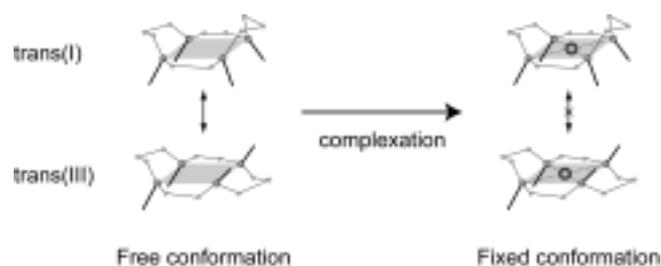


Figure 2-8. The <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) G1 cyclam dendrimer and (b) its zinc complex in CDCl<sub>3</sub>.



Scheme 2-4. The change of conformation state of the cyclam core by complexation.

また、デンドリマー亜鉛錯体の MALDI-TOF-MS スペクトルは、どの世代においても亜鉛錯体化していないものよりも分子量で約 99 大きなシグナルがみられた。この分子量差は  $[\text{ZnCl}]^+$  と一致することから、サイクラム環に塩化亜鉛が配位し、塩化物イオンが 1 つはずれた形でイオン化しているものと予想される (Figure 2-9)。

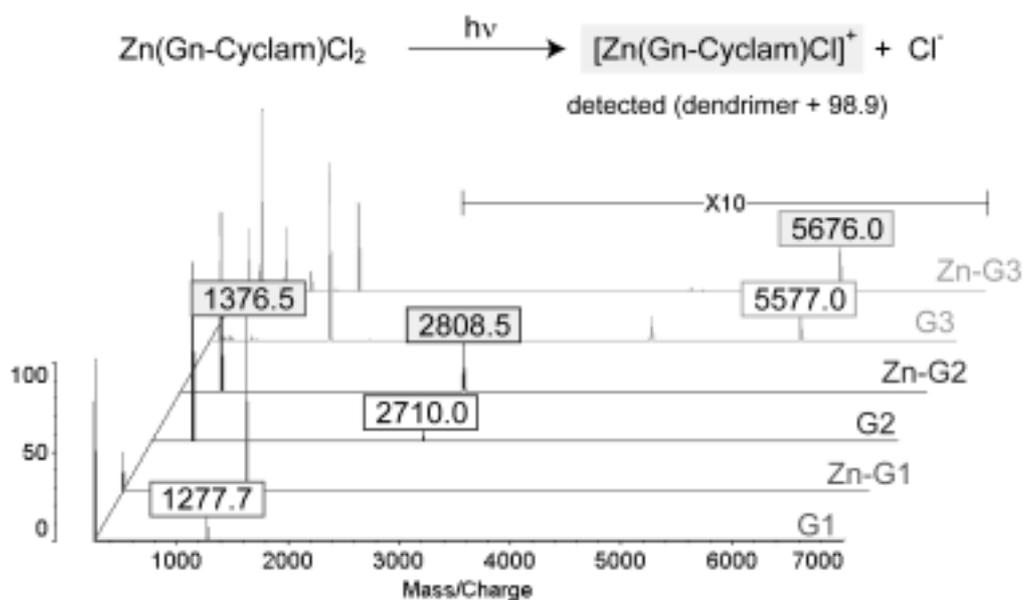


Figure 2-9. MALDI-TOF MS of G1, G2 and G3 cyclam dendrimers and their complexes.

## 2-4 サイクラム dendriamer-金属錯体

2-2 節で述べたように、フェニルアゾメチン dendriamer は各種金属と容易に錯体を形成する。本節では、合成したサイクラムコアの dendriamer と塩化スズ(II)との錯形成挙動について検討を行った。

### (1) G1-Bn-Cyclam と SnCl<sub>2</sub> の錯形成挙動

dendriamer 溶液に SnCl<sub>2</sub> を加えていったところ、0-2.5 当量までは 350nm、4 当量以降は 275nm に等吸収点を持ってスペクトルが変化した(Figure 2-10)。またスペクトルは 30 当量まで加えても変化が収束しなかった。

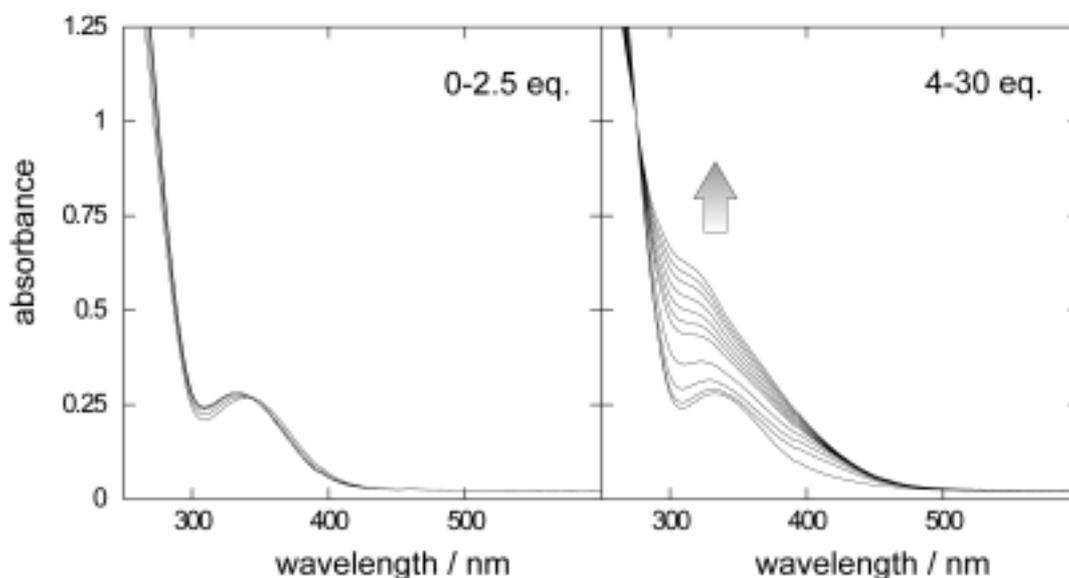


Figure 2-10. UV-vis spectral change of 20µM G1-cyclam upon addition of SnCl<sub>2</sub>.

等吸収点の存在は系中の平衡反応が 1 種類であることを示唆する。これより 2 つの等吸収点を持った今回の系では、G1-Bn-Cyclam と塩化スズ(II)は 2 種類の平衡反応をもって錯形成が進行していると考えられる。

G1-Bn-Cyclam の場合、金属に対して配位する可能性があるのは孤立電子対を持つサイクラム環の 3 級アミンと dendron のイミン部位が考えられる。0-2.5 当量でのスペクトル変化は 300nm 付近の吸光度が若干減少しているだけであり、他のフェニルアゾメチン dendriamer では観察されていない。したがって、2.5 当量までは塩化スズ(II)はサイクラム環の 3 級アミンへ優先的に錯形成しているものと推測される。4 当量以降のスペクトルは 310nm を前後の吸収が増加しており、イミン部位への塩化スズ(II)の配位に由来するものと推測される。

(2) G2-Bn-Cyclam と SnCl<sub>2</sub> の錯形成挙動

G2 デンドリマー溶液を用いてタイトレーションを行ったところ、0-3 当量は 296nm、4 当量以降は 352nm に等吸収点を持ってスペクトルが変化した。スペクトル変化は 30 当量程度で収束した。

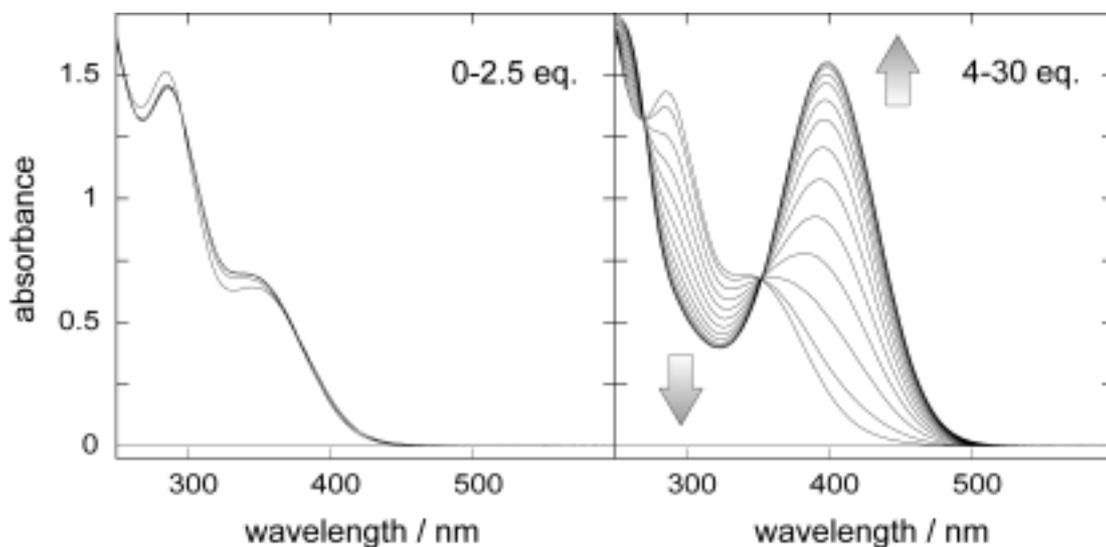


Figure 2-11. UV-vis spectral change of 10µM G2-cyclam upon addition of SnCl<sub>2</sub>.

G1 のときと同様に、初期には 330nm の吸収がやや減少する程度の小さな変化が見られ、3 級アミンへの配位過程が進行していることがわかる。またその後の 400nm 付近の急激な吸収の増大は DPA の場合に見られるような典型的なイミン部位への配位過程である。最大吸収波長(398nm)での吸収の増加と塩化スズ(II)の滴下量をプロットしてみると、はじめの 4 当量は 398nm の変化は殆どないこと、またスペクトルの変化が約 17 当量で収束していることがわかる (Figure 2-12)。G2-Bn-Cyclam の金属配位が可能なサイトは、3 級アミン(4) + イミン(12)より計 16 個であるから、塩化スズ(II)はこれらの配位サイトに対しほぼ 1:1 で配位していることが判明した。G1-Bn-Cyclam の場合、かなり過剰量の塩化スズ(II)を加えても変化が収束しなかったという結果と比較すると、G2 フェニルアゾメチンデンドロンでは第 1 層目のイミンの錯形成定数が非常に大きくなることがうかがえる。しかし、この場合 DPA で見られるような明確な等吸収点シフトは観察されず、段階的錯形成の確認は出来なかった。

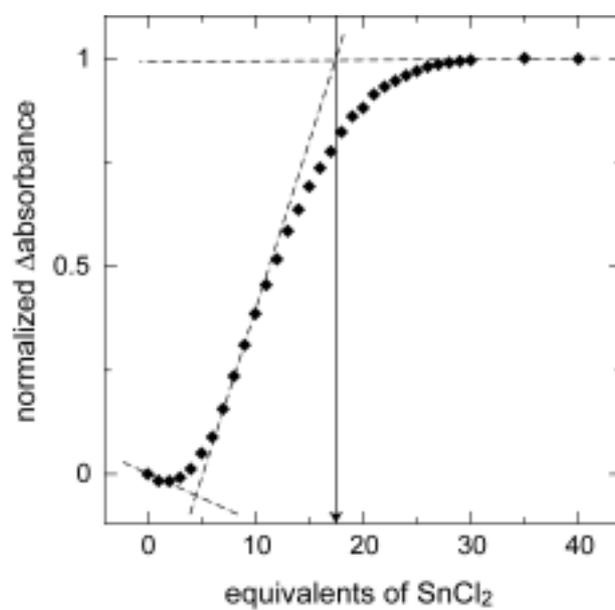


Figure 2-12. The titration curve for G2-Bn-Cyclam in addition with  $\text{SnCl}_2$ .

(3) G3-Bn-Cyclam と  $\text{SnCl}_2$  の錯形成挙動

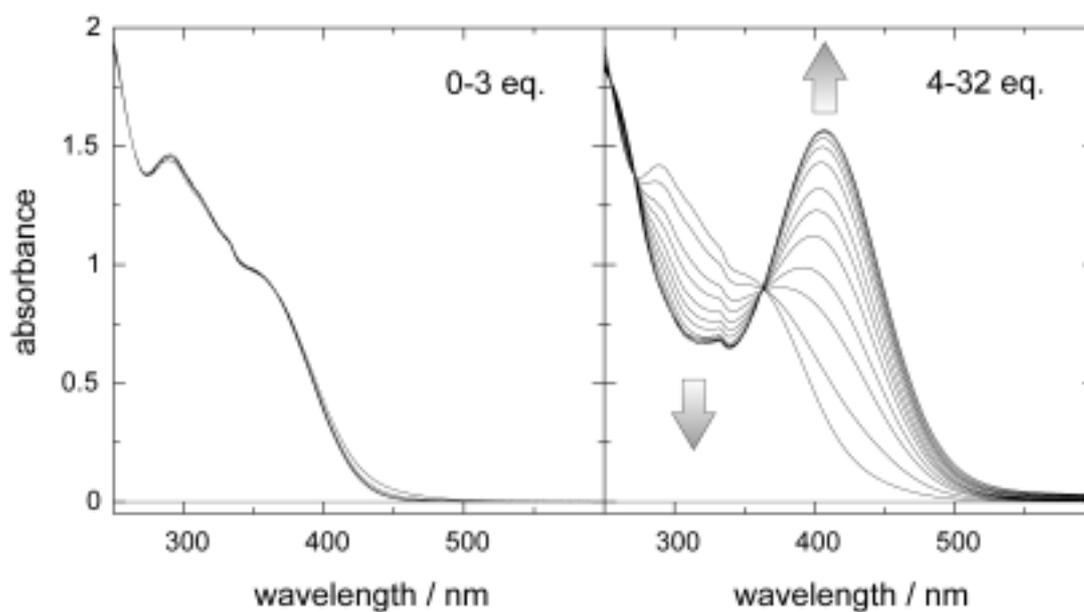


Figure 2-13. UV-vis spectral change of  $5\mu\text{M}$  G3-cyclam upon addition of  $\text{SnCl}_2$ .

G3 デンドリマー溶液を用いてタイトレーションを行ったところ、G1、G2 の場合と同様に、

0-3 当量はスペクトルに殆ど変化が見られず、その後 4 当量以降では 364nm に等吸収点をもってスペクトルが変化した。スペクトル変化は塩化スズ(II)を 32 当量加えたところで終了した(Figure 2-13)。まずサイクラムの 3 級アミンに塩化スズ(II)が配位し、その後デンドロンのイミン部位に塩化スズ(II)が配位していることがわかる。また、この G3 の場合も G2 のときと同様に明瞭な等吸収点のシフトを観測することはできなかった。

以上の結果から、サイクラム - フェニルアゾメチンデンドリマーでは、まず中心のサイクラム 3 級アミンに塩化スズ(II)が配位し、その後周囲のイミンへと配位が進行することが確認された。

次に、サイクラム環へ塩化亜鉛を錯形成させた  $\text{Zn}(\text{G}_n\text{-Bn-Cyclam})\text{Cl}_2$  について、同様に塩化スズ(II)との錯形成挙動を記す。

#### (4) $\text{Zn}(\text{G}_1\text{-Bn-Cyclam})\text{Cl}_2$ と $\text{SnCl}_2$ の錯形成挙動

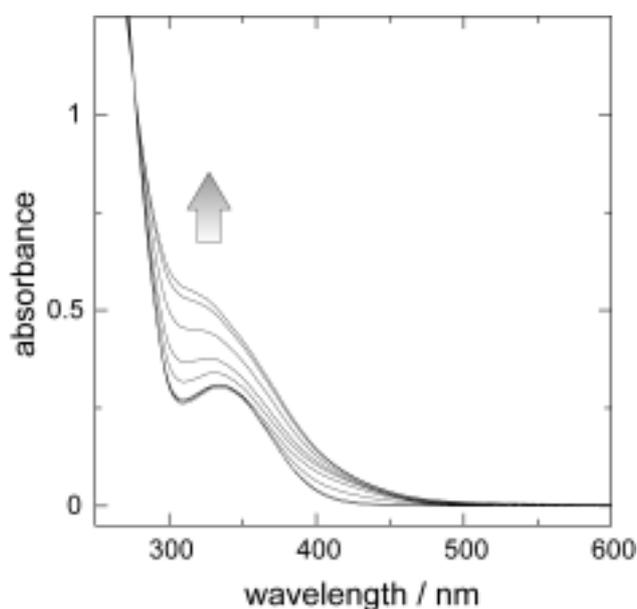


Figure 2-14. UV-vis spectral change of 20 $\mu\text{M}$   $\text{Zn}(\text{G-cyclam})\text{Cl}_2$  upon addition of  $\text{SnCl}_2$ .

スペクトル全体の変化は  $\text{G}_1\text{-Bn-Cyclam}$  の場合とほぼ同じであるが、今回の系では 1 当量目からイミン部位由来のスペクトル変化が見られた (Figure 2-14)。サイクラムの 3 級アミン部位が塩化亜鉛に配位しているため、塩化スズ(II)と相互作用しないためであると考えられる。

(5) Zn(G2-Bn-Cyclam)Cl<sub>2</sub> と SnCl<sub>2</sub> の錯形成挙動

353nm に等吸収点を持ってスペクトルの変化が見られた (Figure 2-15)。本系においても、サイクラムアミンとの配位に由来するスペクトル変化は見られず、1 当量目から大きくスペクトルが変化した。

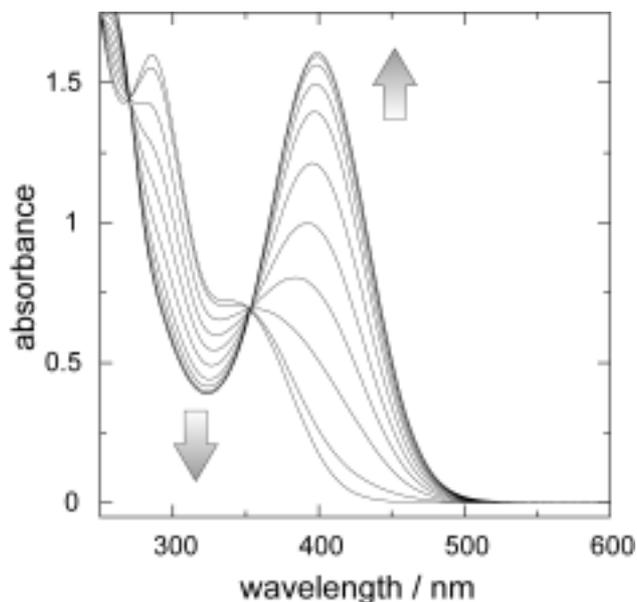


Figure 2-15. UV-vis spectral change of 10µM Zn(G2-cyclam)Cl<sub>2</sub> upon addition of SnCl<sub>2</sub>.

(6) Zn(G3-Bn-Cyclam)Cl<sub>2</sub> と SnCl<sub>2</sub> の錯形成挙動

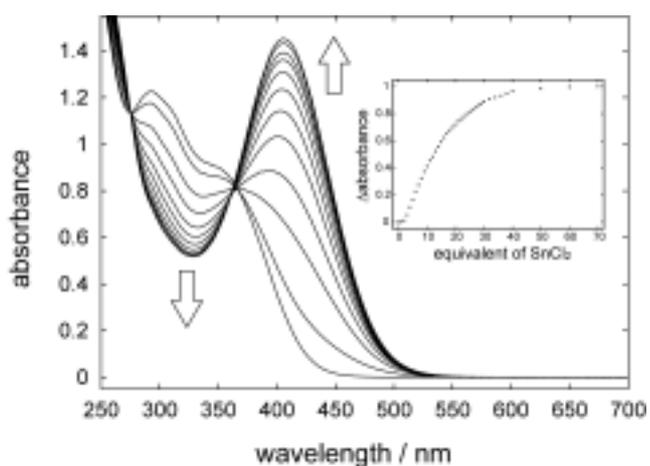
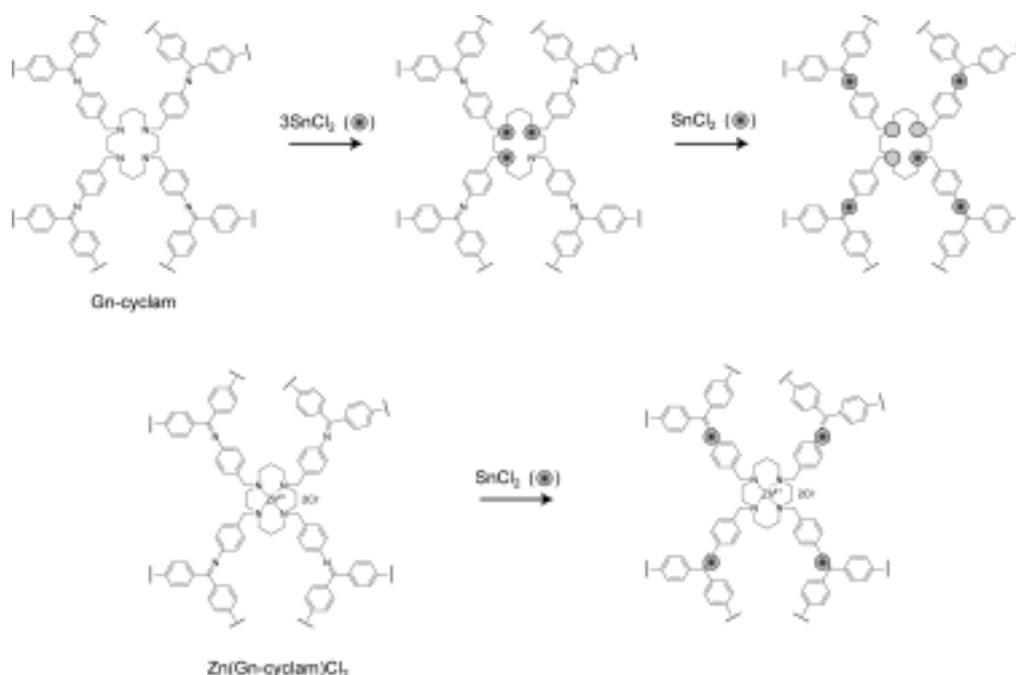


Figure 2-16. UV-vis spectral change of 5µM Zn(G2-cyclam)Cl<sub>2</sub> upon addition of SnCl<sub>2</sub>.

G3 デンドリマーの亜鉛錯体と塩化スズ(II)においても、スペクトル変化は亜鉛錯体化し

ないものとはほぼ同じ結果となった (Figure 2-16)。スペクトルの変化は約 30 当量の時点でほぼ収束したが、これは G3 デンドリマーのイミン数(28)とほぼ一致し、塩化スズ(II)とイミンがほぼ定量的に錯形成していることが明らかとなった。

以上の結果から、塩化スズ(II)はまずサイクラム環上の窒素と錯形成をしてから、フェニルアゾメチンへ配位することが確認された。また、サイクラム亜鉛錯体ではサイクラム環上の窒素が亜鉛と配位しているため、塩化スズ(II)がはじめからフェニルアゾメチンへ配位していることも確認された (Scheme 2-5)。



Scheme 2-5. Coordination behavior of  $\text{SnCl}_2$  to the cyclam-core and  $\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Cl}_2$ -core dendrimers.

## 結論

本章では、新しいフェニルアゾメチンデンドリマーとして、コアにサイクラム分子を用いたデンドリマーならびにその亜鉛錯体を合成した。第 1 - 3 世代まで、メタルフリーのサイクラム配位子または亜鉛錯体をコアとするデンドリマーについて、塩化スズ(II)をもちいて、金属集積挙動を明らかとした。

メタルフリーサイクラムコアでは、塩化スズ(II)はまずサイクラム環上の窒素原子に配位し、それから周辺のフェニルアゾメチン部位への錯形成が進行した。一方、サイクラムを亜鉛錯体化したデンドリマーでは、塩化スズ(II)はサイクラム環の窒素原子には配位し得な

いため、はじめからフェニルアゾメチンへの配位が進行した。

本研究で作製したサイクラムコアのフェニルアゾメチン dendrimer は、中心部分に亜鉛、分岐鎖部分に塩化スズ(II)という異なる種類の金属を、dendrimer を合成した後から定量的に配位することが出来る。本研究では亜鉛のみしか検討しなかったが、サイクラム配位子は多くの遷移金属と安定な錯体を形成することが知られており、鉄やコバルト、ニッケルとの錯体を作製すれば、周辺の dendron 金属錯体を電子担体として利用する興味深い錯体系が構築できるものと期待される。

## Experimental Section

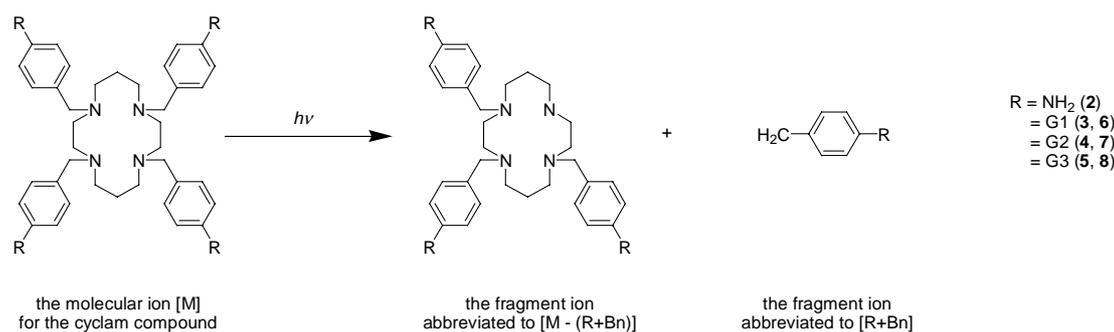
**Chemicals.** All reagents were purchased from Kanto Kagaku Co. and used as received.

**Measurements.** NMR spectra were obtained using a 400 MHz FT-NMR JMN400 (JEOL). The measurements were carried out in CDCl<sub>3</sub> with TMS as the reference. The IR spectra were obtained on a FT-IR 8300 spectrometer (Shimadzu) using a KBr pellet. MALDI TOF-MS data were obtained using a KOMPACT MALDI mass spectrometer (Shimadzu/Kratos) in the positive ion mode. A dithranol or a sinapic acid was used as the matrix. A preparative scale gel permeation chromatography (preparative GPC) was performed using a Recycling Preparative Scale HPLC LC-908 (Japan Analytical Industry Co., Ltd). CHCl<sub>3</sub> or THF was used as the eluent.

**Phenylazomethine Dendrons.** The phenylazomethine dendrons (G1-G3) were synthesized by the convergent method as previously described in detail. See reference 5 in the text.

**Tetrakis(*p*-nitrobenzyl)cyclam.** To a mixture of cyclam (0.500g) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.75g) in chloroform (40ml), *p*-nitrobenzyl bromide (4.32g) dissolved in chloroform (20ml) was dropwise added. The mixture was refluxed for 4 hours and filtered. The filtrate was evaporated and purified by the column chromatography (silica gel, chloroform-triethylamine). Recrystallization from chloroform yielded the title compound as a yellow powder (1.77g, 96%). <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ=1.79(m, 4H), 2.51(t, J=6.8Hz, 8H), 2.63(s, 8H), 3.49(s, 8H), 7.48(d, J=8.8Hz, 8H), 8.10(d, J=8.8Hz, 8H). <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ=24.3, 50.6, 51.4, 58.4, 123.2, 129.0, 146.8, 147.8. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1514(phenyl), 1343(NO<sub>2</sub>). Anal. Calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>: C, 61.61; H, 5.99; N, 15.13. Found: C, 61.57; H, 6.04; N, 15.08. MALDI TOF-MS is not clearly observed because the nitro groups in this compound are labile for the N<sub>2</sub> laser used in the ionization process.

**Tetrakis(*p*-aminobenzyl)cyclam (2).** To a mixture of tetrakis(*p*-nitrobenzyl)cyclam (1.89g) and Sn (5.45g), conc. HCl (30ml) was dropwise added. The mixture was stirred at 80 °C for 30 min and cooled to r.t. The solvent was removed *in vacuo* after **basified** with aqueous NaOH. The product was extracted from the residue by acetone then concentrated. After reprecipitation (hexane/chloroform) to remove the liquid byproducts, recrystallization from chloroform quantitatively produced **2** as an ivory powder. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=1.68(m, 4H), 2.47(t, J=6.8Hz, 8H), 2.56(s, 8H), 3.34(s, 8H), 3.58(br, 8H), 6.59(d, J=8.4Hz, 8H), 7.04(d, J=8.4Hz, 8H). <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=23.2, 49.9, 51.1, 58.9, 114.7, 129.6, 129.8, 144.7. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1514(phenyl), 3352, 1623 (NH<sub>2</sub>). MALDI-TOF-MS (Matrix; Dithranol): Calcd: 620.87, Found: 619.9([M-H]<sup>+</sup>), 515.0([M - (NH<sub>2</sub>+Bn)]<sup>+</sup>). The fragment ion [M - (NH<sub>2</sub>+Bn)]<sup>+</sup> was generated by the cleavage of the C-N bond at the core (Scheme S1). Anal. Calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>N<sub>8</sub>: C, 73.51; H, 8.44; N, 18.05. Found: C, 73.08; H, 8.35; N, 17.77.



Scheme S2-1. The fragmentation of the cyclam compounds. This fragmentation was observed for both the free ligand (2-5) and the zinc complex (6-8), though the central metal of the complex was omitted to simplify.

**G1 Cyclam Dendrimer (3). General Procedure for Dendrimer.** To a mixture of **2** (550mg), benzophenone (880mg) and DABCO (1.63g) in chlorobenzene (30mL), TiCl<sub>4</sub> (458mg) was dropwise added at 70-90 °C. The mixture was heated at 125 °C for 24h then cooled to r.t. The precipitate was filtered off and the filtrate was concentrated. The product was isolated by the column chromatography (silica gel/ethyl acetate-triethylamine) then by the preparative GPC (THF). After reprecipitation (hexane/chloroform), the G1 dendrimer **3** was obtained as a yellow powder (325mg, 32%). <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=1.59(m, 4H), 2.34(m, 8H), 2.43(s, 8H), 3.22(s, 8H), 6.59-7.75(m, 28H); <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=24.0, 49.9, 51.2, 58.8, 120.5, 127.7, 128.1, 128.4, 129.1, 129.2, 129.4, 130.5, 134.6, 136.2, 139.6, 149.8, 168.0; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1571(phenyl), 1617(C=N). MALDI TOF-MS (Matrix: Dithranol) Calcd: 1277.8, Found: 1277.8([M]<sup>+</sup>), 270.5([G1+Bn]<sup>+</sup>). Anal. Calcd. for C<sub>90</sub>H<sub>84</sub>N<sub>8</sub>: C, 84.60; H, 6.63; N, 8.77. Found: C, 84.21; H, 6.52; N, 8.68.

**G2 Cyclam Dendrimer (4).** Following the general procedure for the dendrimer using **2** (115mg), the G2 dendron (796mg), DABCO (498mg) and TiCl<sub>4</sub> (140mg) in chlorobenzene produced the G2 dendrimer **4** as a yellow powder (243mg, 49%). <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=1.68(4H), 2.45(8H), 2.53(8H), 3.32(8H), 6.49-7.75(128H); <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=23.8, 50.1, 51.4, 59.1, 120.0-153.2, 167.2, 168.2, 168.5. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1589(phenyl), 1615(C=N). MALDI TOF-MS (Matrix: Sinapic acid) Calcd: 2711.4, Found: 2710.0([M-1]<sup>+</sup>), 627.7([G2+Bn]<sup>+</sup>). Anal. Calcd. for C<sub>194</sub>H<sub>156</sub>N<sub>16</sub>: C, 85.94; H, 5.80; N, 8.27. Found: C, 85.64; H, 5.87; N, 8.00.

**G3 Cyclam Dendrimer (5).** Following the general procedure for the dendrimer using **2** (82.3mg), the G3 dendron (1338mg), DABCO (358mg) and TiCl<sub>4</sub> (100mg) in chlorobenzene produced the G3 dendrimer **5** as a yellow powder (466mg, 63%). <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=1.55(4H), 2.41(16H), 3.26(8H), 6.47-7.75(272H); <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS) δ=23.1, 49.7, 51.0, 59.1,

119.4-153.9, 167.0, 167.9, 168.1, 168.2, 168.3, 168.5, 168.6, 168.8); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1579(phenyl), 1616(C=N). MALDI TOF-MS (Matrix: Sinapic acid) Calcd: 5578.9, Found: 5577.0( $[\text{M}-1]^+$ ), 4232.5( $[\text{M} - (\text{G3+Bn})]^+$ ), 1345.0( $[\text{G3+Bn}]^+$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{402}\text{H}_{300}\text{N}_{32}$ : C, 86.55; H, 5.42; N, 8.03. Found: C, 85.82; H, 5.28; N, 8.08.

**Zn(G1-Cyclam)Cl<sub>2</sub> (6).** **General Procedure for Complex.** The G1 cyclam dendrimer and an excess amount of the anhydrated ZnCl<sub>2</sub> were dissolved in anhydrated chloroform/acetonitrile (1:1 = v/v) containing 10% triethylamine. The mixture was refluxed for 4 hours then cooled to r.t. The mixture was evaporated to dryness and re-dissolved in THF then filtered. The filtrate was injected into the preparative scale GPC to remove excess ZnCl<sub>2</sub>. After reprecipitation (THF/hexane), the zinc-dendrimer complex **6** was quantitatively obtained as a yellow powder. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ =1.74, 2.00, 2.45, 2.79, 3.12, 3.31, 3.63, 4.09, 4.36, 6.74-7.77. <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ =20.7, 49.4, 50.1, 51.6, 52.2, 55.7, 58.7, 118.9-152.0, 169.0. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1596(C=N). MALDI TOF-MS (Matrix: Dithranol): Calcd; 1413.98, Found; 1376.7( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ).

**Zn(G2-Cyclam)Cl<sub>2</sub> (7).** Following the general procedure for the complex using the G2 cyclam dendrimer and ZnCl<sub>2</sub> in the mixed solvent, the Zn(G2-Cyclam)Cl<sub>2</sub> **7** was quantitatively produced as a yellow powder. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ =1.8-4.5, 6.57-7.82. <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ =120.3-153.7, 168.4, 168.8. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1589(C=N). MALDI TOF-MS (Matrix: Dithranol): Calcd; 2847.72, Found; 2808.5( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 627.2( $[\text{G2+Bn}]^+$ ).

**Zn(G3-Cyclam)Cl<sub>2</sub> (8).** Following the general procedure for the complex using the G3 cyclam dendrimer and ZnCl<sub>2</sub> in the mixed solvent, the Zn(G3-Cyclam)Cl<sub>2</sub> **8** was quantitatively produced as a yellow powder. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ =1.8-4.5, 6.54-7.76. <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$ =119.9-155.0, 168.1, 168.3, 168.6, 168.8. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1589(C=N). MALDI TOF-MS (Matrix: Sinapic acid): Calcd; 5715.19, Found; 5674.1 ( $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ ), 1344.8 ( $[\text{G3+Bn}]^+$ ).

## Reference

1. 榎 修, 山元 公寿, *触媒* **2005**, *47*, 563.
2. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, S. Martin, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
3. S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
4. 植村 真, 相田 卓三, *化学工業* **2002**, 48
5. A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 1665.
6. M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 884.
7. J. W. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, and G. van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659.
8. R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, and J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3717.
9. (a) M. Kawa and J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 286. (b) A. Adronov and J. M. J. Fréchet, *Chem. Commun.* **2000**, 1701.
10. (a) 江 東林, 相田 卓三, *高分子* **1998**, *47*, 812. (b) 江 東林, *化学と工業* **2000**, 53, 164. (c) 相田 卓三, *化学と工業* **1999**, *52*, 955.
11. (a) M. Higuchi, S. Shiki, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3079. (b) T. Imaoka, H. Horiguchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 340. (c) N. Satoh, J. -S. Cho, M. Higuchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8104. (d) O. Enoki, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2547. (e) K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature* **2002**, *415*, 509. (f) M. Higuchi, M. Tsuruta, H. Chiba, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9988. (g) K. Takanashi, H. Chiba, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1709.
12. (a) T. Nishiumi, Y. Chimoto, Y. Hagiwara, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2661. (b) H. Kanazawa, M. Higuchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16404.
13. H. K. Hall Jr., *et al.*: *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5835.
14. (a) M. Beley, J. -P. Collin, R. Ruppert, J. -P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1315. (b) M. Beley, J. -P. Collin, R. Ruppert, J. -P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7461. (c) J. -P. Collin, J. -P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 245. (d) E. De Clercq, N. Yamamoto, R. Pauwel, M. Baba, D. Schols, H. Nakashima, J. Balzarini, Z. Debyser, B. A. Murrer, D. Schwartz, D. Thorntont, G. Bridger, S. Fricker, G. Henson, M. Abrams, D. Picker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 5286. (e) G. Bridger, R. T. Skerlj, S. Padmanabhan, D. Thorntont, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1519.
15. (a) B. Bosnich, C. K. Poon, M. L. Tobe, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102. (b) B. Bosnich, M. L. Tobe, G. A. Webb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1109. (c) M. R. Oberholzer, M. Neuburger, M.

Zehnder, T. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 505. (d) N. W. Alcock, A. C. Benniston, S. J. Grant, H. A. A. Omar, P. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1573. (e) A. J. Blake, R. O. Gould, T. I. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1730. (f) D. V. Pierce, T. L. Hatfield, E. J. Billo, Y. Ping, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2950.

## 第3章 デンドリマーを鋳型とするナノ触媒

近年、デンドリマーを利用した金属ナノ粒子の作製が注目を集めている。デンドリマーの内部に金属錯体を集積し、還元することによって、大きさの揃った数ナノメートルの粒径を持つ金属ナノ粒子が得られる。また、生成するナノ粒子はデンドリマーによって包まれているため、安定化・溶解性などで優れた特徴をもつ。本章では、前章でも扱ったフェニルアゾメチンデンドリマーを利用して、熱分解法によって白金ナノ粒子を作製する方法について記述する。

### 3-1 デンドリマーを鋳型とした金属ナノ粒子触媒の創製

金属の微粒子は、「金属コロイド」として、古くからよく知られていた物質である。しかし近年では、「ナノテクノロジー」の発展に伴い、ナノメートルレベルで大きさや形状を制御した金属微粒子、いわゆる「金属ナノ粒子」が求められており、幅広い研究が活発に進められている<sup>1</sup>。

通常の手法で作製する金属コロイドは、粒子の大きさが1~1000 nmの幅で分散をもつものであった。しかし、最近では有機化合物を上手く使うことで、金属微粒子の粒径を1ナノメートル単位で制御できるようになっている。

金属ナノ粒子の魅力は、いわゆる「量子サイズ効果」によって、バルクの金属とはまったく異なる独特の性質を示す点にある。例えば、Auをナノ粒子化すると、表面プラズモン吸収に由来する赤色を呈する<sup>2</sup>。また、CdSeなどの半導体をナノ粒子にすると、「量子ドット」と呼ばれる波長幅の非常に狭い発光を示し、次世代発光材料として期待されている<sup>3</sup>。ただし、これらの性質は粒子の大きさに強く依存し、鋭敏な色変化を示すため、高い機能を引き出すには大きさを精密に制御する技術が要求される。

一方、金属ナノ粒子を触媒として利用する試みもさかんに行われている。金属ナノ粒子は極めて小さな粒子径をもつため、比表面積も大きくなり、酸素酸化や水素化などの表面反応には高い活性を示す<sup>4</sup>。また、金属ナノ粒子は、分散させ均一系、担持によって不均一系としても利用できるため、目的によって選択の幅が広いことも利点である。

また、金属ナノ粒子には、バルクでは見られないような、特有の触媒活性を示すことが見出されている。1998年にValdenらは、酸化チタンに担持した金のナノ粒子が、COの酸化反応を触媒することを見出した<sup>5</sup>。この触媒の際立った特徴は、粒径4 nm以下でないとならぬ触媒機能を示さない、いわゆる「サイズ依存性」を示したことである。金ナノ粒子の直径が約3 nmのときに最大の活性を示し、それより大きくても、また小さくても活性が低下した。この発見は、触媒化学においても、金属ナノ粒子の大きさを1 nmのレベルで厳密に制御することが極めて重要であることを提示している。同様にTsukudaらは、アルコールの

酸素酸化反応において、金ナノ粒子が触媒としてはたらしき、その活性がサイズに大きく依存することを明らかにしている<sup>6</sup>。

金属ナノ粒子の粒径制御には、質量分析を利用した物理化学的なものから、ブロックコポリマー<sup>7</sup>やメソポーラスシリカ<sup>8</sup>、あるいはデンドリマー<sup>9-12</sup>などを鋳型として用いるものなど、様々な方法が考案されている。

デンドリマーをナノ粒子の作製に用いる場合は、「シェル効果」を利用する。デンドリマーの幾何学的構造上、分子鎖の密度は外側に行くほど密になる。したがって、高世代（分岐の回数）のデンドリマーは、外側の分子鎖密度が極めて高くなるため、デンドリマー内外の物質移動が制限された状態となる。すなわち、デンドリマーが「殻」のようになるため、内部にはナノレベルの空間が生じることになる。この空間で金属ナノ粒子を合成すれば、粒径が厳密に制御された微粒子を得ることができる。

デンドリマーの内部空間で金属微粒子を作製する際には、まず、デンドリマー内に微粒子の前駆体となる金属塩を取り込み、後に還元するという手順をとる。金属塩をデンドリマー内に取り込ませるには、通常デンドリマーと金属塩の錯形成反応を利用する。したがって鋳型として利用されるデンドリマーは、構造中に金属の配位サイトとして働く部位がなくてはならない。

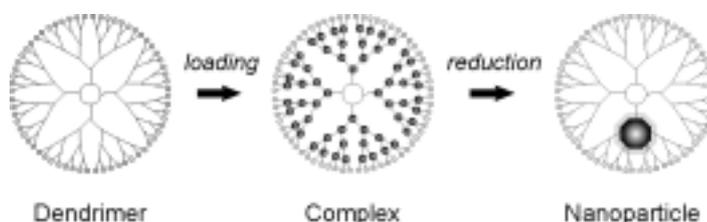


Figure 3-1. Synthesis of a nanoparticle using a dendrimer as a template

現在までにデンドリマーの構造は多種多様なものが報告されている。その中で、ナノ粒子合成に用いられているのは、ほとんどがポリアミドアミン (PAMAM) 型のデンドリマーである。これは、分子鎖中に多くのアミンやアミドなどの窒素原子が存在するため、様々な金属塩に対して高い配位特性をもち、さらに末端部分の修飾が容易であるためである。また、試薬として様々な世代のものが市販されており、入手が容易であることも大きな理由であろう。

溶液中でデンドリマーと金属塩を混合すると、錯形成によって可視紫外吸収スペクトルが変化する。この挙動より、金属塩とデンドリマーの錯形成の程度を判断する。修飾したデンドリマーでは、相互作用の強い末端に錯形成することがあり、生成する微粒子のサイズに影響するため、この錯形成挙動を正確に把握することは重要である。

また、微粒子のサイズは、基本的には取り込んだ金属量によって決定される。また、複数の金属種を同時に導入することができれば、バイメタリックな合金ナノ粒子を作製することも可能である<sup>13, 14</sup>。したがって、この錯形成の時点で、取り込む金属量を正確に制御することが求められる。この点において、PAMAM デンドリマーは配位特性の異なるアミンとアミドを構造中に含むため、金属に対して多座配位しやすく、金属量の正確な制御ができない<sup>15, 16</sup>。

これに対し、フェニルアゾメチン型デンドリマーは、デンドリマーの内側から外側に向かって、金属が段階的に錯形成する<sup>17</sup>。これは、フェニルアゾメチン部位が金属に対して高い配位能をもち、正確に 1:1 で配位するというに加え、デンドリマーがもつ高度に共役した構造によって、中心に近づくほど電子密度が増加するためであると考えられる。錯形成する金属種も、典型元素 (Sn)<sup>18</sup>、遷移金属 (Fe)<sup>19</sup>、希土類 (Tb)<sup>20</sup> など、幅広く使用することができる。また錯形成した金属は電気化学的手法などによって自由に放出することも可能である。原子個数のレベルでの粒径制御が必要な場合は、このような材料を用いて導入する金属量を正確に制御することによって、精密な金属ナノ粒子の合成が可能となる。

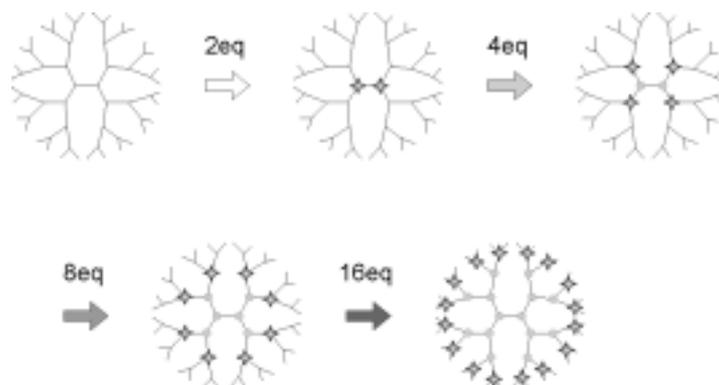


Figure 3-2. Stepwise radial complexation. Metal salts precisely coordinate on the inner imine groups.

微粒子前駆体の金属塩をナノ粒子化する際は、通常  $\text{NaBH}_4$  などの還元剤を用いて還元する。また、Esumi らは、Au のように光反応性が高い場合は、単に紫外線を照射するだけでも還元・ナノ粒子化することができることを示している<sup>21, 22</sup>。  $\text{NaBH}_4$  を使用する場合、副生成する塩などを透析や遠心分離で取り除く必要があるが、光反応であれば精製することなく純粋なナノ粒子が得られるため、場合によっては有用な手段となる。

得られたナノ粒子の状態や構造を知りたい場合は、通常は無機化合物と同様に、XPS や XRD により評価される。ただし、微粒子は粒径分布がきわめて重要であり、現在のところ透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察が欠かせない手法となっている。ナノ粒子がデンドリマーの内外どちらに存在するかを観測することは、デンドリマーが有機物であるために困難である。しかし、2000 年に Gröhn らがポジティブ染色による TEM 像、中性子小角

散乱(SANS)ならびに X 線小角散乱 (SAXS)によって詳細な検討を行い、ナノ粒子が dendrimer に内包されていることを明らかとしている<sup>23</sup>。また、最近 Ploehn らによって、基板上での dendrimer の高さが原子間力顕微鏡 (AFM) によって測定された<sup>24</sup>。ナノ粒子を内包した dendrimer が、元の dendrimer よりもはるかに固く、3 次元的な構造に基づいて dendrimer 内包金属ナノ粒子を同定している。

dendrimer 内包ナノ粒子の応用は、光学材料など、多岐にわたって展開されている<sup>25-28</sup>。本稿では触媒利用に焦点を当て、幾つかの最近の研究例を紹介したい。

dendrimer 自体に錯体を組み込み、触媒として利用する手法はこれまでも多く行われている<sup>29, 30</sup>。初期の例としては、1994 年に von Koten らが末端を Ni 錯体で修飾した dendrimer を用い、Kharasch 反応を行っている<sup>31</sup>。この手法の利点は、(1) 触媒が全て dendrimer 表面に存在するため、一般的な担持触媒よりも活性が高い(2) dendrimer が巨大であるために分離が容易(3) 容器を用いることで連続反応可能、である。一方、dendrimer のコアに金属錯体を組み込み、触媒として利用している例もある。Suslick らは内部に Mn ポルフィリンを組み込んだ dendrimer を作製し、オレフィンのエポキシ化について検討した<sup>32</sup>。dendrimer が基質の立体的なかさ高さを認識するため、反応が選択的に進行する。

dendrimer に内包した金属ナノ粒子の触媒としての利用例は、1998 年から報告されている。Crooks らのグループは、dendrimer 内包ナノ粒子の特徴として、次の 4 つを挙げている<sup>9</sup>。

1. dendrimer 構造を利用することによって、ナノ粒子の化学的性質を自在に制御することができる。溶解度を変化させたり、担体に固定し不均一系触媒とすることができる。
2. dendrimer がナノ粒子の凝集を抑制するが、ナノ粒子表面は完全に被覆されていないため、表面で触媒反応が進行する。
3. サイクルが可能。
4. dendrimer が反応物・生成物の選択性に寄与する。

dendrimer を用いて作製したナノ粒子は、前述のように、周囲を dendrimer に覆われて存在する。したがって、dendrimer 部分に適当な修飾を行うことで、ナノ粒子自体の性質を変えることなく、溶媒への溶解性を変化させることができる。Crooks らは、dendrimer の末端を変化させることで、水<sup>33</sup>、トルエン<sup>34</sup>、フルオラス溶媒<sup>35</sup>、超臨界二酸化炭素<sup>36</sup>への溶解を報告している。様々な基質に対して触媒としての利用が可能となり、また反応を 2 相系でおこなうことで反応後の分離回収と再利用が可能となる。

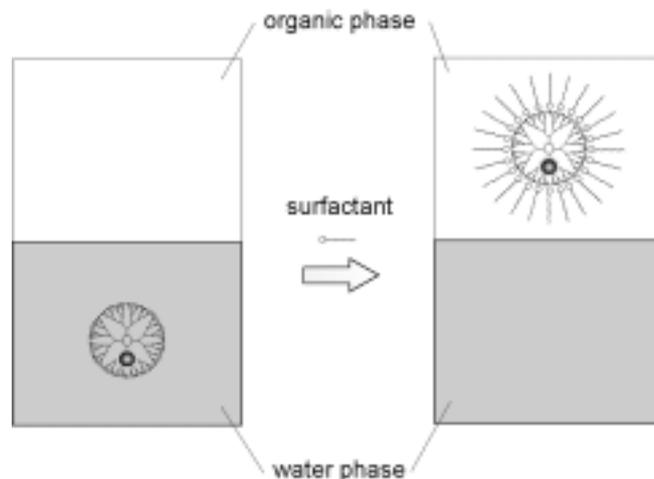


Figure 3-3. Solubility alternation by modification of dendrimer terminals.

デンドリマーに適当な置換基を導入することで、基板上に安定に担持することができる。Crooks らは、Pt ナノ粒子を内包した末端に水酸基をもつ PAMAM デンドリマーを電気化学的に反応させて GC 電極上に担持し、これが酸素を電気化学的に還元する触媒として作用することを示した<sup>37</sup>。また、Advincula らは、末端をチオフェンで修飾することで、デンドリマーを HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)上に安定に固定できることを報告している<sup>38</sup>。Chandler らは、デンドリマー内包ナノ粒子を直接シリカ基板上に吸着させ、これを焼成することで、一酸化炭素の酸化およびトルエンの還元の高い活性を示す触媒を作製している<sup>39</sup>。

一般に、ナノ粒子を作製する場合は、界面活性剤やチオールの自己組織化膜など、小分子を利用してナノ粒子の凝集を防ぎ、安定化させる。しかしながら、この手法で得られる金属ナノ粒子の表面は、ほぼ完全にそれらの分子によって覆われてしまっている。光学材料として用いる場合は表面が覆われていてもそれほど問題はないが、触媒として利用する場合は、重大な活性の低下を招くことにつながる。一方、デンドリマーを用いた場合は、デンドリマー自体は金属ナノ粒子の表面とはほとんど結合を形成せず、やわらかく覆った形で存在している。したがって、ナノ粒子同士の凝集は十分に抑制できる上、表面の不活性化も最小限に抑えることができる。

ただし、触媒の反応性はデンドリマーのシェル効果の影響を受けることが報告されている。デンドリマーの「シェル」の密度および厚さは、用いるデンドリマーの世代によって変化するが、Crooks らは、デンドリマー内包パラジウム粒子を用いてアリルアルコールの水素化反応について検討し、高世代のデンドリマーを用いると、小さな基質ほど反応が早いことを見出した。これは、触媒であるナノ粒子まで近寄る基質をデンドリマーが選択し「ナノフィルター」として働いているからと考えられる<sup>40</sup>。一方、Kaneda らは、基質と

デンドリマーの親和性によっても、反応性が異なることを報告している<sup>41</sup>。一般的な Pd/C ではこのような差は見られないことから、デンドリマーが基質選択に効果を及ぼしているものと考えられる。

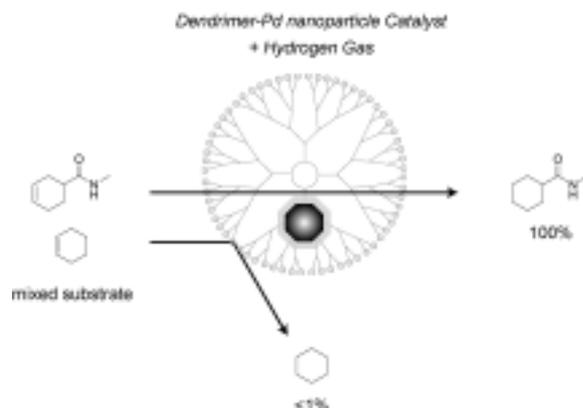


Figure 3-4. Selective hydrogenation by a dendrimer-Pd nanoparticle catalyst

現在までにデンドリマー内包金属ナノ粒子を有機合成に利用した例は、Pd 粒子を各種カップリング反応あるいは水素化反応の触媒として利用している例にほぼ限られている。Crooks らは超臨界二酸化炭素中で Heck 反応を行い、この触媒が高い選択性を示すことを見出した<sup>36</sup>。また、El-Sayed らは、PAMAM 型デンドリマーを安定剤として Pd ナノ粒子を作製し、これを触媒として水中での鈴木カップリングを検討した<sup>42</sup>。この結果、G3 デンドリマーでは良好な触媒として作用するが、G4 デンドリマーでは触媒活性が低下することを報告している。ただし、Cristensen によるほぼ同様の実験では G4 でも活性の低下が見られておらず、著者らは担持した Pd の量によって反応性が異なるのかもしれないという見解を示している<sup>43</sup>。

デンドリマーに内包された金属ナノ粒子は、他の手法で作られたものに比べ、反応性・修飾性に優れるといった利点をもっている。最近ではデンドリマーの入手も容易となってきており、今後も多方面に応用されていくことが期待される。しかし、現時点では再現性に欠ける点も見受けられる。金属数を精密に制御できるマトリックステンドリマーの確立により、新しい高性能触媒を誕生させると期待される。

### 3-2 フェニルアゾメチン dendroliマーへの白金錯体の集積

2章で記述したように、塩化スズ(II)とフェニルアゾメチンはほぼ定量的に 1:1 で錯体を形成する<sup>18</sup>。ただし、塩化鉄(III)と塩化鉄(II)では錯形成定数が5桁ほど異なる<sup>19</sup>ように、金属種ならびにその酸化数によって錯形成挙動は大きく変動することが明らかとなっている。

本研究では、最終的に白金ナノ粒子を作製し、触媒として利用することを目指した。前節で示したように、 dendroliマーを用いてナノ粒子を作成する場合は dendroliマーにナノ粒子前駆体となる金属塩を配位させる必要がある。そこで、はじめにフェニルアゾメチン dendroliマーと高い錯形成定数で錯形成する白金錯体の探索を行った。

白金の錯体は、Pt(II)とPt(IV)のものが比較的安定に存在するが、多くは水溶性で有機溶媒には不溶である。一方、フェニルアゾメチン dendroliマーが溶解する溶媒はクロロホルムやベンゼン、THFなどに限られる。そこで、溶媒系としてはこれまでの例と同様にクロロホルムとアセトニトリルを 1:1 で混合したものを用い、数種類の白金錯体を文献から選択しフェニルアゾメチンとの錯形成について検討した。

PtCl<sub>2</sub>、PtCl<sub>2</sub>(dien)、PtCl<sub>2</sub>(bampy)、PtCl<sub>2</sub>(terpy)、PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>、PtCl<sub>2</sub>(dmsO)、PtCl<sub>4</sub>、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OTf<sub>4</sub>をそれぞれ購入あるいは参考文献<sup>44</sup>を元に合成し、得られた錯体をフェニルアゾメチン dendroliマーのモデル物質として DPA-G1 のクロロホルム-アセトニトリル混合溶媒中に加え、色の变化から錯形成について確認した。以上の白金錯体のうち、目視で色の变化が観察されたものについては、UV-vis スペクトルからより詳細に検討を行った。



Figure 3-5. The structures of the examined Pt(II) complexes. Each counter ion (Cl<sup>-</sup>) is omitted.

数種類の白金錯体をモデル物質と混合したところ、Pt(II)化合物は全く色の变化が起こらず、また NMR でもピークのシフトなどは観測されなかった。一例として、Pt(terpy)とモデル物質の UV-vis スペクトルを Figure に示す。錯体とイミンを混合して得られるスペクトルは、錯体とイミンを単独で測定した場合のスペクトル和と完全に一致しており、錯形成が進行していないことが伺える。

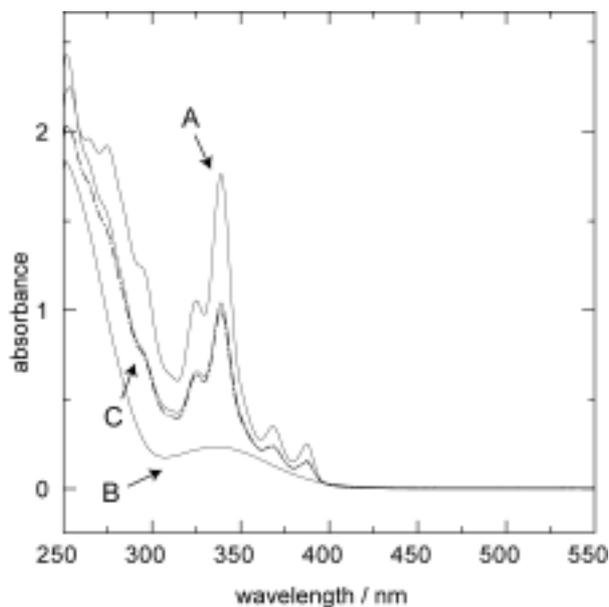


Figure 3-6. UV-vis spectra of the  $\text{PtCl}_2(\text{terpy})$  and the imine model compound. Concentration;  $100\mu\text{M}$ . A:  $\text{PtCl}_2(\text{terpy})$ , B: model compound, C: (bold) experimentally  $(A+B)/2$ , (dash) calculatedly  $(A+B)/2$ .

$\text{PtCl}_2(\text{bampy})$ については  $^1\text{H NMR}$  測定からも確認を行ったが、この場合も混合直後は完全にも錯体とモデル物質の重ね合わせであった。41 時間経過後は小さなピークが多少観察され、若干の錯形成は示唆されたものの、ほとんど混合直後と差は見られなかった(Figure 3-7)。これより、 $\text{Pt(II)}$ 錯体はデンドリマーへの錯形成には不向きであると判断した。

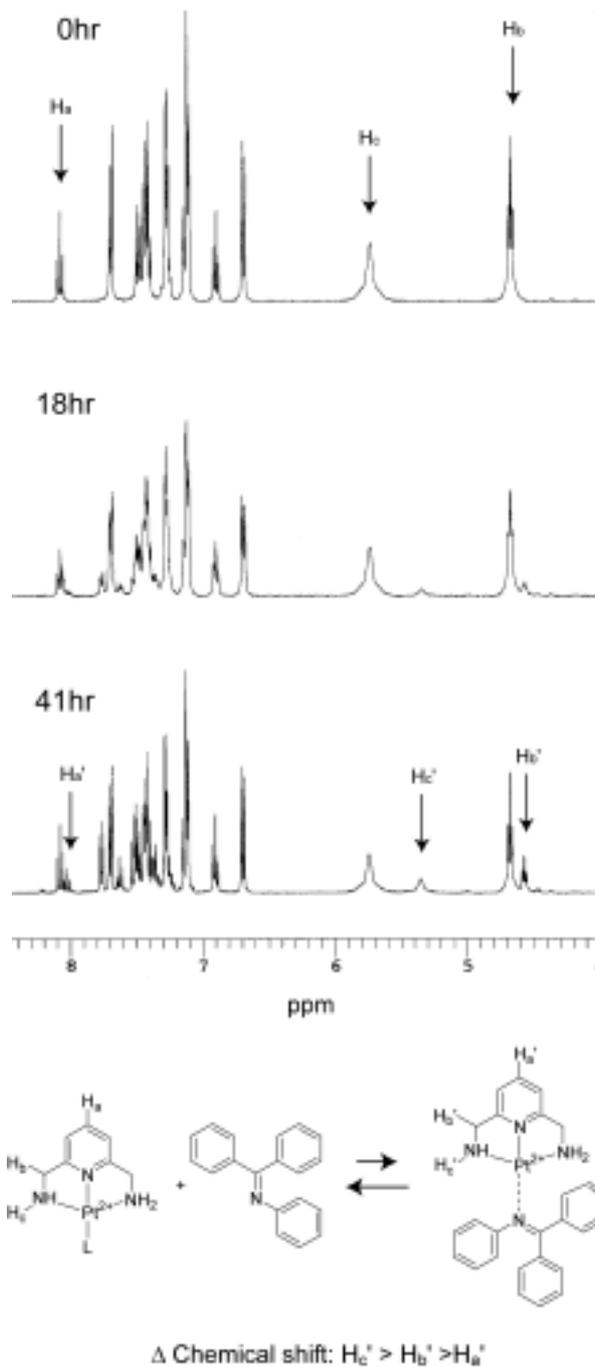


Figure 3-7. Time course of  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{PtCl}_2(\text{bampy})$  + the imine model compound.

一方、 $\text{Pt(IV)}$ 錯体を混合すると、溶液の色はすぐに橙色に変化した。詳細に検討するため、白金錯体の量を徐々に変化させたところ、Figure 3-8 のようなスペクトルの変化が見られた。別途測定した白金錯体だけの吸収をタイトレーション結果から数値処理によって減算したところ、明確な等吸収点を持つスペクトルが得られた。このスペクトルの挙動はイミ

ンと塩化スズは塩化鉄との錯形成時の変化に酷似しており、塩化白金(IV)とイミンが錯形成していることを強く示唆した。

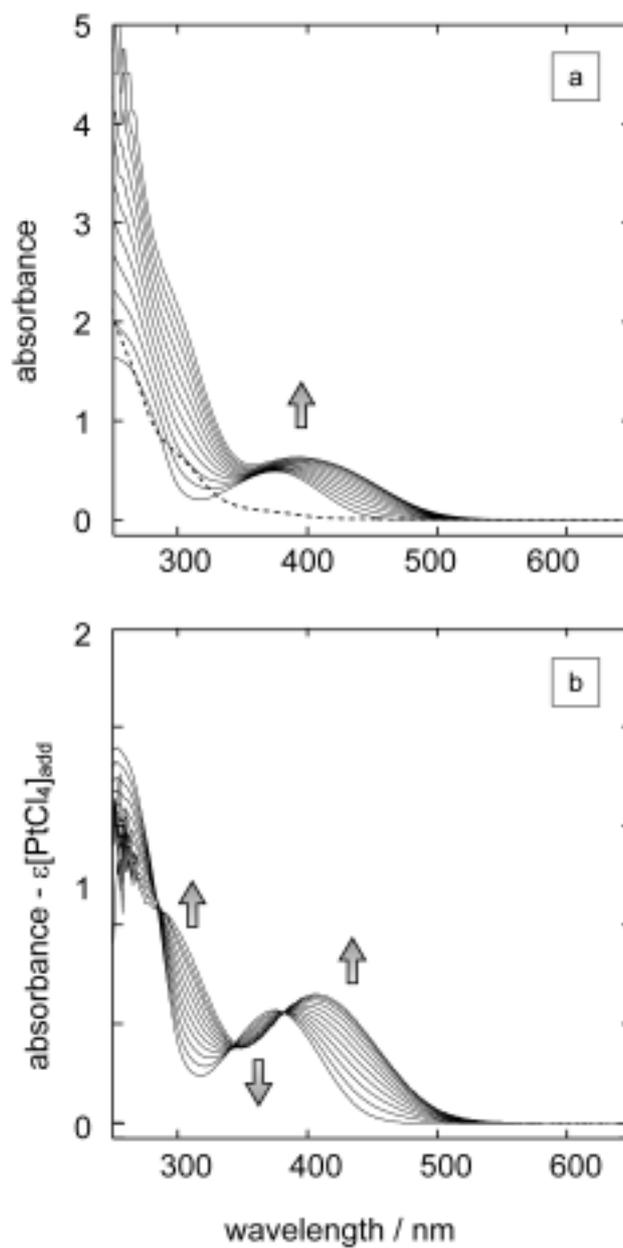


Figure 3-8. UV-vis spectral change of 100 $\mu\text{M}$  DPA-G1 in addition of the  $\text{PtCl}_4$  in chloroform,-acetonitrile (1:1). (a) raw spectra and (b) processed spectra. The absorbance of  $\text{PtCl}_4$  is shown as a dotted line in Figure a.

得られたスペクトルの 400nm の変化量を用い滴下量との相関をとったところ、Figure

3-9 のようなプロットが得られた。塩化白金(IV)とイミンが 1:1 で錯形成することを仮定し、理論値によるフィッティングを行ったところ、錯形成定数  $K = 3800\text{M}^{-1}$  という値が得られた。塩化スズや塩化鉄と比べるとやや小さな値ではあるものの、塩化白金(IV)がイミンと錯形成していることが明らかとなった。

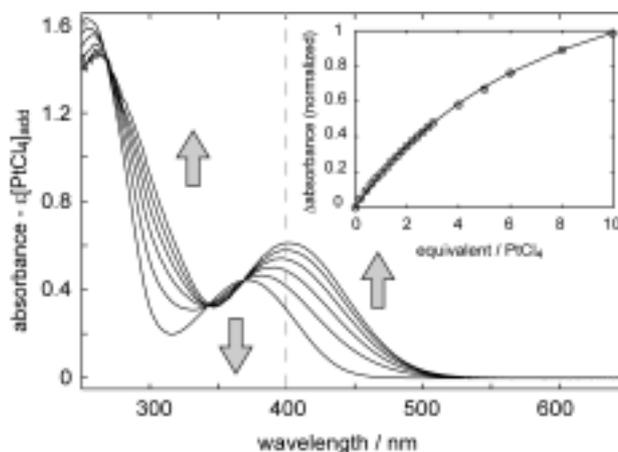


Figure 3-9. UV-vis spectral change of 100 $\mu\text{M}$  DPA-G1 upon the addition of  $\text{PtCl}_4$  in a mixed solvent (chloroform + acetonitrile = 1:1, 25 $^\circ\text{C}$ ). The absorption of the added  $\text{PtCl}_4$  was subtracted. Inset: The titration curves obtained from the experiment monitored at 400nm (dot) and calculated (line) values.

錯形成挙動について確定するために、同様の系について  $^1\text{H NMR}$  から検討を行った。DPA-G1 を同様の組成の重溶媒に溶解し、塩化白金(IV)の溶液を加えながら測定を行った。その結果、塩化白金(IV)の滴下と共にピークのシフトが見られた。

各シフトの大きさは、窒素原子からの距離、および共鳴構造から説明することができる。2 当量の塩化白金(IV)を加えた時点において、NMR のシフトは中央の芳香環の水素が最も大きく、周辺部の芳香環では、イミン部分に対しオルト>パラ>メタの順で大きい。これより、イミン部位が塩化白金(IV)を加えたことによって電子求引性を帯びたことが分かる。これは、酸化数の大きい塩化白金(IV)が窒素に配位したためと考えられる。

ただし、配位した塩化白金(IV)と最も近い位置になるトランス位値にある芳香環のオルト水素は配位前後でケミカルシフトが 0.05ppm しか変化せず、他と比べ著しくシフトが小さい。これは、白金錯体の窒素原子が炭素のごく近傍にあるため、遮蔽効果が生じていることに由来するものと予想される(Scheme 3-1)。

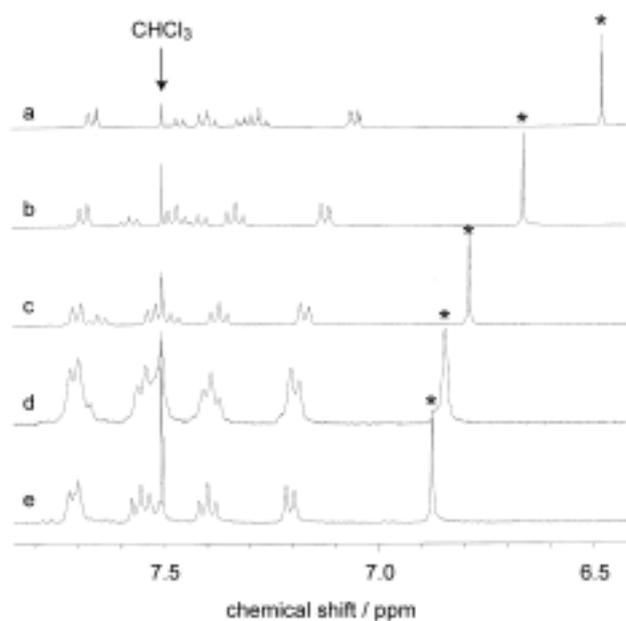
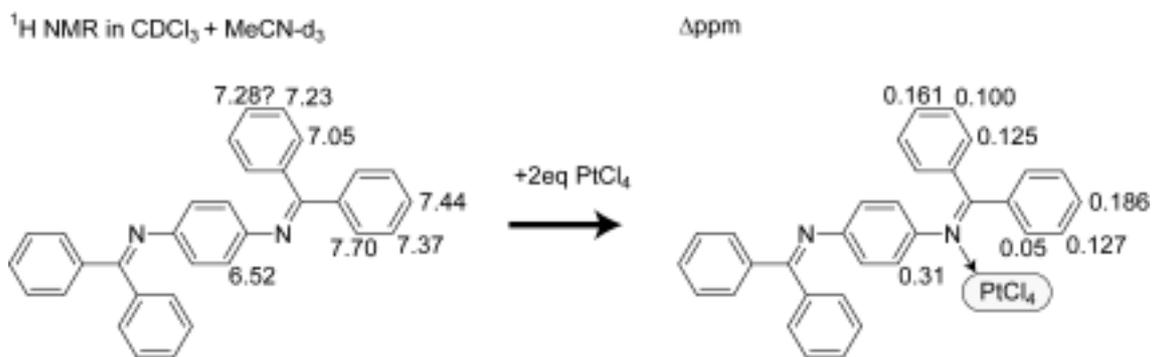


Figure 3-10.  $^1\text{H}$  NMR spectral change of 6.53mM DPA-G1 upon the addition of (a-e) 0, 1.0, 2.0, 3.0 and 4.0 equivalent of  $\text{PtCl}_4$  in the mixed solvent (chloroform- $d$  and acetonitrile- $d_3 = 1:1$ , 25  $^\circ\text{C}$ ). The singlet (\*) was assigned to the central phenyl protons. The chemical shift was referred to TMS = 0.00 ppm.



Scheme 3-1.  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of the DPA-G1 and the changes after coordination with  $\text{PtCl}_4$ .

NMR のシフト値を UV-vis の場合と同様に滴下量とプロットしたところ、UV-vis の結果と似た曲線が得られた。理論式によってフィッティングしたところ、 $K=450\text{M}^{-1}$  という結果が得られた。UV-vis の結果とは 1 桁異なっているが、これは NMR 測定条件は濃度が高いため、測定中に沈殿が生じたためと考えられる (Figure 3-11)。

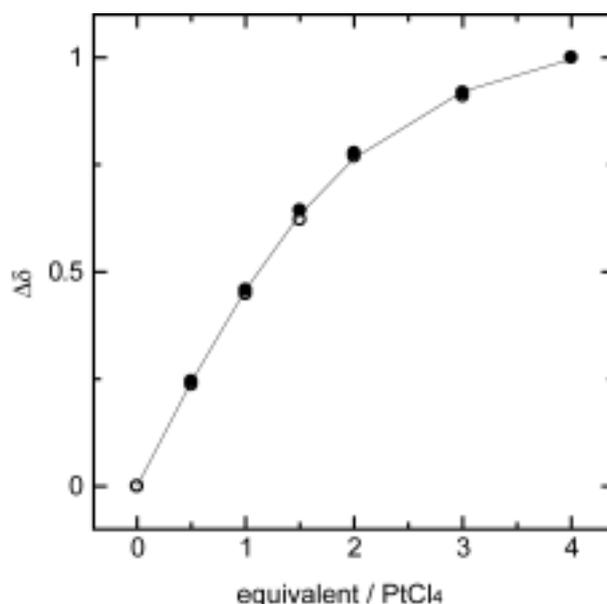


Figure 3-11.  $^1\text{H}$  NMR spectra change of 6.53mM DPA-G1 in  $\text{CDCl}_3\text{-MeCN-}d_3$  (1:1) and its titration curve. Black; central benzene, green ; peripheral benzene (*cis*, *ortho*) line; fitting.  $K = 450\text{M}^{-1}$ .

以上の結果より、 $\text{PtCl}_4$ は、フェニルアゾメチン dendリマーのイミン部位に対して良好に配位することが明らかとなった。

### 3-3 熱分解による白金ナノ粒子の創製

フェニルアゾメチン dendリマーは耐熱性に優れ、窒素下での 10% 熱重量減少温度 ( $T_{d10\%}$ ) は約 520 に達する。また、窒素下であれば、分解点以上の 1000 まで加熱しても構成要素は二酸化炭素などのガスとして飛散することなく、約 50% 程度の質量は炭状物質として残存する。

一方、 $\text{PtCl}_4$ は高温でホモリティックに分解し、334 度で  $\text{PtCl}_2$  と  $\text{Cl}_2$  へ、さらに 505 で金属 Pt と  $\text{Cl}_2$  へと変化する。本節では、 dendリマー白金錯体を 500 以上で熱分解することによって塩化白金(IV)を金属白金粒子へと変換し、サイズの揃った白金ナノ粒子を得る手法について記述する。

dendリマーとして、分子内に 60 個のイミン部位を持ち、耐熱性に優れるポルフィリンコアをもつフェニルアゾメチン dendリマー (Por-G4) を使用した。 dendリマーと塩化白金(IV)を溶液中で混合した後、エバポレーターで乾固し、 dendリマー白金錯体を得た。この dendリマー錯体を窒素下で 1000 まで加熱し、黒色の固体物質を得た。

得られた物質を TEM グリッド上に分散固定し観察したところ、数 nm の粒子がぼんやりとした塊の中に集まっている様子が観察された (Figure 3-12a)。EDX の結果より、この塊

には白金が含まれていることが確認された。

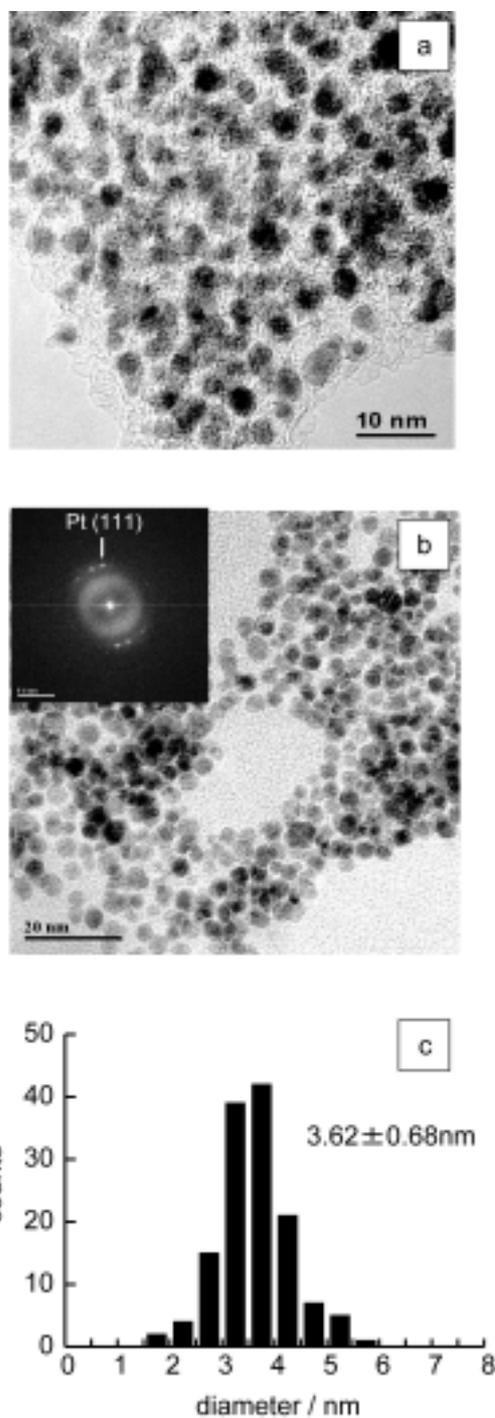


Figure 3-12. TEM images of the products (a) directly pyrolyzed and (b) dispersed on silica gel before pyrolysis. Inset: FFT image of the HR image. (c) the histogram prepared from the image (b).

TEM 像より、得られた物質はナノスケールの粒子ではあるものの、互いに融合している

ことが確認された。1000 という高温によって dendrimer の運動性が増し、炭素化する過程で互いに融合するものと推測される。

白金微粒子を触媒として利用するには、できるだけ粒径が整い、かつ分散していることが望ましい。そこで、白金ナノ粒子同士の癒着を防止するために、dendrimer-白金錯体同士を十分な距離を置いて分散させた状態で熱分解を行うことを試みた。具体的な方法として、dendrimer-白金錯体の溶液をシリカゲルに担持し、そのまま熱分解した後、シリカゲルを溶解・除去し、得られたものの TEM を観察した (Figure 3-13)。

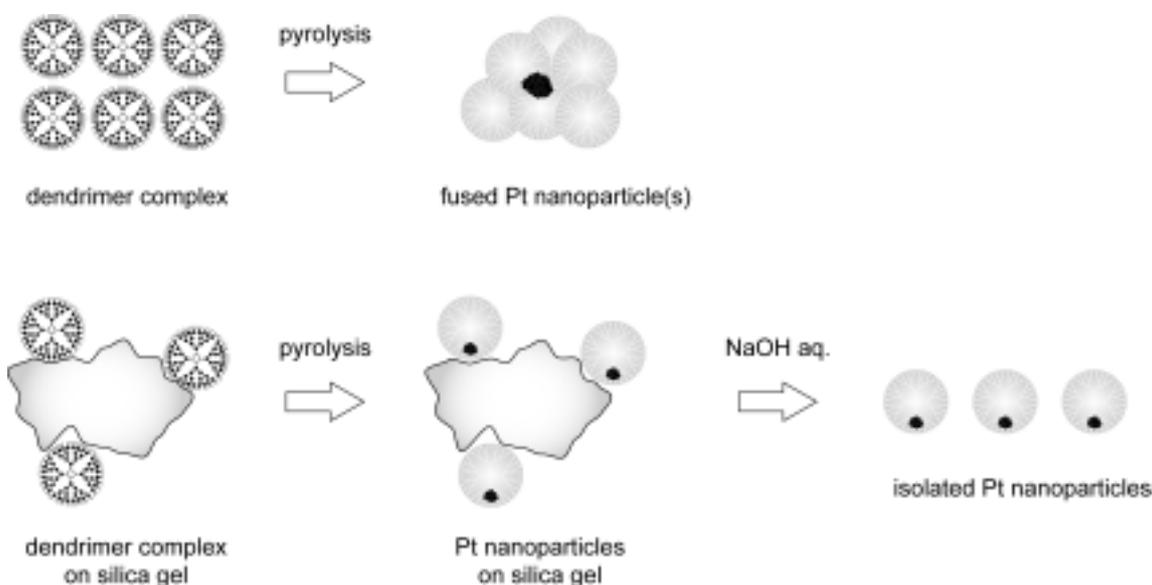


Figure 3-13. Fabrication of isolated Pt nanoparticles by using silica support.

担持する錯体量を検討したところ、質量比で錯体 1 に対してシリカゲル 10 程度では依然として dendrimer 同士が融合すること、また 1:1000 程度では生成物の回収・確認が難しいことが判明した。そこで、質量比 1:100 で dendrimer-錯体とシリカゲルを混合し、乾燥したものをを用いて熱分解を行った。

熱分解後に得られた淡い灰色の粉末を 1N NaOH 水溶液に溶解し、12 時間放置することでシリカゲルを完全に溶解させた。得られた無色透明の溶液を直接 TEM グリッドにキャストし観察したところ、大きさが整った分散粒子像が観察された (Figure 3-12b)。この結果を元に粒系分布のヒストグラムを作製したところ、平均粒径は  $3.62 \pm 0.68\text{nm}$  という結果が得られた (Figure 3-13)。dendrimer-1 分子当たりの白金量は 60 個であり、これだけがクラスター化しているとする計算上 1.1nm 程度の大きさになると見積られるが、得られた微粒子は計算値よりも 3 倍程度大きくなった。本法においても、平均 dendrimer-30 個

程度が融合しているものと予想される。

生成した微粒子の特性は高分解 TEM 像、X 線光電子分光 (XPS)、ラマンスペクトルから検討を行った。

高分解像では個々の微粒子に格子像が観察された。得られた TEM 像を FFT 変換したところ、明確な回折点が見られ、格子間隔は 0.22nm と判明した(Figure 3-12b inset)。この値は Pt(111)に由来する面間隔と非常によく一致しており、粒子が白金の微結晶であることが確認された。

生成物の XPS 測定を行ったところ、70-90eV の範囲で 2 つのピークが見られた。文献値との比較によって、これらのピークはそれぞれ Pt(0) の Pt4f<sub>7/2</sub> と Pt4f<sub>5/2</sub> に帰属された (Figure 3-14a)。対照実験として熱分解前の錯体についても測定を行ったところ、熱分解後とはシグナル位置が大きく異なり、また値は Pt(IV)のものと一致した(Figure 3-14b)。これより、熱分解後の生成物は完全に分解し、白金金属となっていることが確認できた。

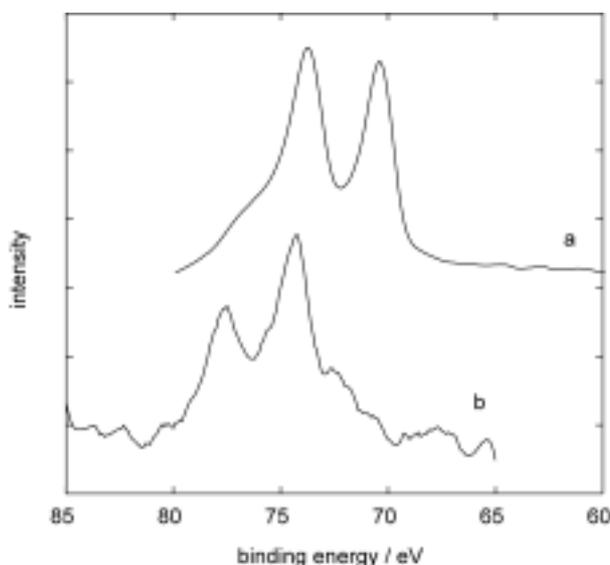


Figure 3-14 XPS spectra of Pt<sub>4f</sub> peaks for the products (a) after and (b) before pyrolysis.

本手法の特徴として、熱反応後にも dendrimer が炭素状物質として残存することがある。そこで、dendrimer-白金錯体の熱分解物について、ラマンスペクトルによって炭素の状態を確認した。

ラマンスペクトルは炭素材料の基礎特性を知る上でよく使用される測定法であり、約 1000 - 2000cm<sup>-1</sup> の範囲について測定を行う。約 1300cm<sup>-1</sup> 付近には G-band と呼ばれるグラファイト構造由来のピークが見られ、また 1500cm<sup>-1</sup> 付近には D-band と呼ばれる四面体型炭素由来のピークが見られる。この強度の比を指標とすることで、測定対象の炭素がどの

ような構造となっているかを知ることができる。

熱分解の後に得られた dendritic platinum complex のラマンスペクトルを測定したところ、一般的な炭素材料と同様に  $1300\text{cm}^{-1}$  ならびに  $1500\text{cm}^{-1}$  付近にピークが見られた (Figure 3-15)。これより、熱分解後も炭素が残存していることが確認できた。同様に測定した活性炭および黒鉛粉末と比較すると、G/D 比は活性炭の値に近く、生成物がアモルファス炭素状になっていることが示唆された。

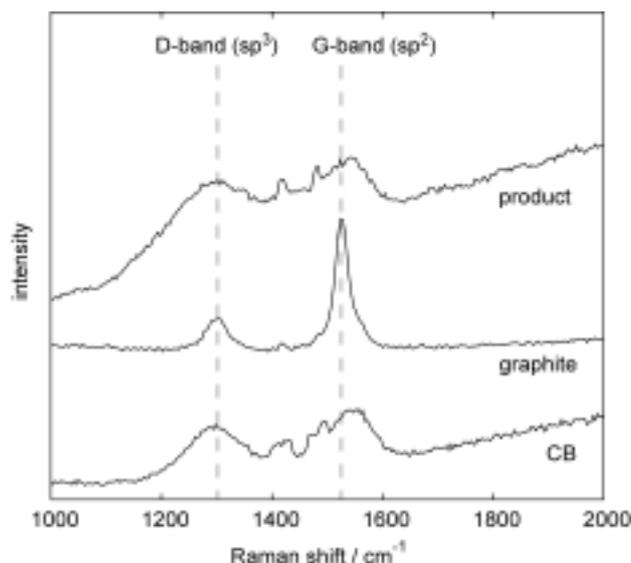


Figure 3-15. The Raman spectra of carbon materials. (a) the pyrolysis product (b) graphite powder and (c) carbon black.

### 3-4 白金ナノ粒子の触媒機能

最後に生成物の酸素還元触媒機能について検討した。前節までの分析によって、本生成物には白金ナノ粒子と不定形炭素のコンポジットであることが確認されているが、もし炭素が白金ナノ粒子表面を完全に被覆しているようであればナノ触媒としての機能は期待できない。そこで、触媒機能の確認として、生成物を用いて修飾電極を作製し、酸素還元反応についての触媒効果を検討した。

作製した白金ナノ粒子をナフィオンと共にメタノールに分散させ、得られた溶液をグラッシーカーボン電極上にキャストすることで修飾電極を作製した。この修飾電極を用い、酸性水溶液中での酸素還元反応に対する活性を検討した。

修飾電極を用いた場合、窒素下では全く還元電流が確認できないが、空気下では明確な還元電流値が確認された。修飾しない GC 電極では電流が全く観測されないこと、また電流が流れ始める電位（開始電位）はバルクの白金電極を用いた場合とほぼ同じであることから、白金ナノ粒子が触媒として作用していることが確認された (Figure 3-16)。

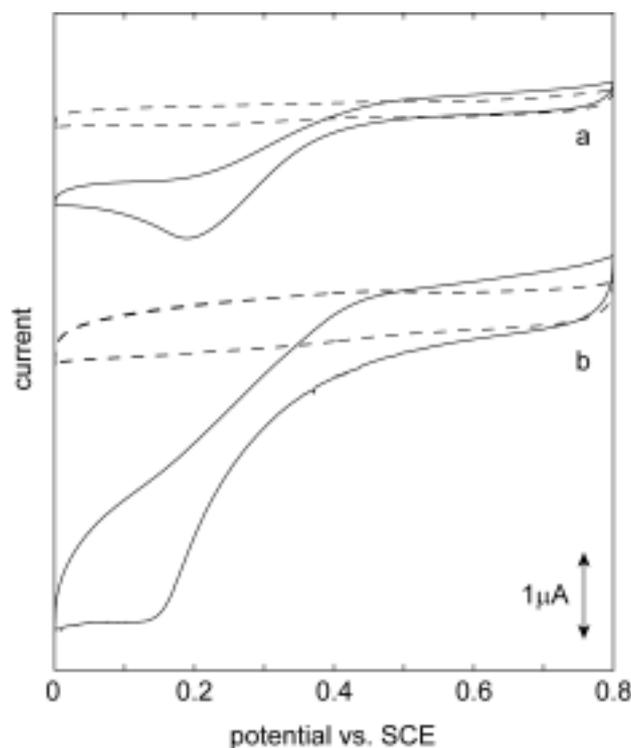


Figure 3-16. Cyclic voltammograms of (a) the bulk platinum electrode ( $\phi = 1.5\text{mm}$ ) and (b) the platinum nanoparticle modified electrode ( $\phi = 3.0\text{mm}$ ). Solid line: in air, dash line: in nitrogen. Solution:  $1.0\text{M HClO}_4$ .

## 結論

本章では、フェニルアゾメチン dendリマーに塩化白金(IV)を配位させ、これを熱分解することで白金ナノ粒子を作製することに成功した。4 価の白金錯体がフェニルアゾメチンに対して良好に配位することを見出し、UV-vis ならびに NMR スペクトルから錯形成していることを確認した。 dendリマー白金錯体を窒素下で熱分解することで、 dendリマーが炭素化した物質上に、粒径の揃った白金ナノ粒子を 1 段階で作製する方法を確立した。また、生成した白金ナノ粒子ならびに炭素担体の状態を各種分光法から明らかとし、また電気化学的酸素還元に対して触媒として働くことを確認した。

dendリマーは一般的に非常に高価な化合物であり、比較的多くの量を必要とする熱分解法に用いた例は少ない。特に、 dendリマー自体が炭素化することを利用して炭素担持白金触媒を構築したのは筆者らの知る限り本研究が初めてである。

残念ながら、現在までの研究結果では dendリマー 1 個相当の大きさをもつ白金ナノ粒子の作製は成功していない。しかし、 dendリマー白金錯体を融合しないように分散させる

ことが出来れば、粒径 1nm ほどのごく小さなナノ粒子を精密に合成することも十分に可能であろう。また、本研究で使用した dendrimer-白金錯体は物質表面に成膜することも可能であり、さまざまな分野での触媒の創製につながるものと期待される。

## Experimental Section

### Chemicals

The phenylazomethine dendrimers were synthesized by a convergent method following a literature procedure.<sup>23</sup> The phenylazomethine dendron was synthesized up to generation 4 (G4) by repeating the dehydration and oxidation reaction.<sup>24</sup> A porphyrin was employed as the core molecule due to its high thermostability.

PtCl<sub>4</sub>, dehydrated solvents (acetonitrile and chloroform), and other compounds were purchased from Kanto Kagaku Co., Ltd., and used as received. Other platinum compounds, PtCl<sub>2</sub>(cod),<sup>29</sup> PtCl<sub>2</sub>(dmsO), PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>(dien), PtCl<sub>2</sub>(bampy), PtCl<sub>2</sub>(terpy), and Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OTf<sub>4</sub>, were synthesized following the referential methods.<sup>44</sup>

### Instruments

UV-vis spectra were recorded using a Shimadzu UV-3150 spectrometer with a quartz cell having a 1cm optical length. Dehydrated solvents were used as solvents. NMR spectra were obtained using a JEOL JNM-GX400 (400MHz) with TMS as the internal standard. TEM images were taken using a TECNAI F20 (200keV) that adapted an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). Cu grids with either plastic (collodion) or carbon substrata were purchased from Oken Shoji, Inc. XPS spectra were obtained using a JEOL JPS-9000MC or JPS-9000MX with Mg K $\alpha$  radiation. Elemental analysis was performed at the Central Service Facilities for Research of Keio University. Raman spectra were recorded using a CHROMEX Raman-One-CCD. The irradiated wavelength was 532nm. Noises in the form of spikes in the spectra were removed by data processing. Pyrolysis was carried out in an electric furnace (Marusho Denki, Inc. SPM65-16V) under a N<sub>2</sub> atmosphere in a crucible. Electrochemical measurements were performed on a BAS als-750 multipurpose electrochemical workstation. A glassy carbon disk electrode ( $\phi = 3.0\text{mm}$ ) or a platinum electrode ( $\phi = 1.5\text{mm}$ ) was used as a working electrode. The electrode surface was polished with alumina paste just before use. An SCE electrode and a platinum coil were used as the reference and the counter electrodes, respectively. Cyclic voltammetry was carried out in a 1.0M HClO<sub>4</sub> aq. solution that was thoroughly bubbled beforehand, the atmosphere was kept consistent by flowing air or N<sub>2</sub> gas during experiments.

## Reference

- 1 A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757.
- 2 J. A. Creighton, D. G. Eadon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3881.
- 3 A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
- 4 F. Rabio, G. G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2190.
- 5 M. Valden, X. Lai, D. E. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647.
- 6 H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374.
- 7 S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195.
- 8 S. Hermans, S. Sadasivan, C. M. G. Judkins, B. F. G. Johnson, S. Mann, D. Khushalani, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1853.
- 9 R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 692.
- 10 R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181.
- 11 K. Esumi, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *227*, 31.
- 12 鳥越幹二郎, 江角邦男, *日本油化学会誌* **2000**, *49*, 253.
- 13 R. W. J. Scott, A. K. Datye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3708.
- 14 Y.-M. Chung, H. -K. Rhee, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 131.
- 15 K. Torigoe, A. Suzuki, K. Esumi, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *241*, 346.
- 16 P. J. Pellechia, J. Gao, Y. Gu, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1421.
- 17 K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature* **2002**, *415*, 509.
- 18 M. Higuchi, M. Tsuruta, H. Chiba, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9988.
- 19 R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1630.
- 20 T. Imaoka, H. Horiguchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 340.
- 21 K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir* **1998**, *14*, 3157.
- 22 K. Esumi, T. Matsumoto, Y. Seto, T. Yoshimura, *J. Colloid. Interface Sci.* **2005**, *284*, 199.
- 23 F. Gröhn, B. J. Bauer, Y. A. Akpalu, C. L. Jackson, E. J. Amis, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6042.
- 24 Y. Gu, H. Xie, J. Gao, D. Liu, C. T. Williams, C. J. Murphy, H. J. Ploehn, *Langmuir* **2005**, *21*, 3122.
- 25 K. Sooklal, L. H. Hanus, H. J. Ploehn, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1083.
- 26 B. I. Lemon, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12886.
- 27 L. H. Hanus, K. Sooklal, C. J. Murphy, H. J. Ploehn, *Langmuir* **2000**, *16*, 2621.
- 28 P. Zhang, S. J. Naftel, T. K. Sham, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 2755.
- 29 I. Cuadrado, M. Moráan, C. M. Casado, B. Alonso, J. Losada, *Cood. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 395.
- 30 D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2991.

- 31 J. W. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature* **1994**, 372, 659.
- 32 P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5708.
- 33 M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4877.
- 34 V. Chechik, M. Zhao, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4910.
- 35 L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Lett.* **2001**, 1, 14.
- 36 L. K. Yeung, C. Ted Lee Jr., K. P. Johnston, R. M. Crooks, *Chem. Commun.* **2001**, 2290.
- 37 H. Ye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4930.
- 38 S. Deng, J. Locklin, D. Patton, A. Baba, R. C. Advincula, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1744.
- 39 H. Lang, S. Maldonado, K. J. Stevenson, B. D. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12949.
- 40 Y. Niu, L. K. Yeung, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6840.
- 41 M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.* **2002**, 2, 999.
- 42 Y. Li, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8938.
- 43 M. Pittelkow, K. Moth-Poulsen, U. Boas, J. B. Christensen, *Langmuir* **2003**, 19, 7682.
- 44 (a) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521. (b) J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1280. (c) T. Uchiyama, Y. Nakamura, T. Miwa, S. Kawaguchi, S. Okeya, *Chem. Lett.* **1980**, 337. (d) S. W. Annie Bligh, A. Bashall, C. Garrud, M. McPartlin, N. Wardle, K. White, S. Padhye, V. Barve, G. Kundu, *Dalton Trans.* **2003**, 1846, and cited therein. (e) D. P. Fairlie, G. W. Jackson, B. W. Skelton, H. Wen, A. H. White, W. A. Wickramasinghe, T. C. Woon, H. Taube H. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1020.
- 45 N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3602.
- 46 R. Tanaka, T. Imaoka, K. Yamamoto, *J. Photopolym. Sci. Tech.* **2004**, 17, 323.
- 47 O. J. Schueller, N. L. Pocard, M. E. Huston, R. J. Spontak, T. X. Neeman, M. R. Callstrom, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 11.
- 48 P. Bera, K. R. Priolkar, A. Gayen, P. R. Sarode, M. S. Hedge, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, G. N. Subanna, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2049.
- 49 J. Jang, J. H. Oh, *Chem. Commun.* **2004**, 882.
- 50 J. Prabhuram, X. Wang, C. L. Hui, I. -M. Hsing, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11057.

## 第4章 光分解によるナノ触媒

---

貴金属ナノ粒子の作製においてしばしば用いられる方法に、金属錯体に光を照射することで配位子から金属への電荷移動(LMCT)を起こすことで金属を還元・微粒子化する方法がある。本章では、前章で作製した dendritic 白金錯体を光反応させることでの白金微粒子の作製について記述する。

---

### 4-1 塩化白金の光反応

金属の錯体には光に対して反応性が高いものが存在する。銀塩フィルムにも利用されている銀をはじめ、金やパラジウム、白金などの塩は比較的簡単に光で分解され、金属単体へと変換される<sup>1-4</sup>。単純に金属塩を光反応するだけでは金属の塊しか得ることはできないが、予め適切な形で金属塩を分散させておき、これを光反応させることによって、大きさ・形状の整った金属材料を作製することができる。例えば、北大の Ichikawa らは、メソポーラスシリカ中に白金塩を担持し、これを光反応させることで白金ネックレスを作製している<sup>1</sup>。

dendritic 内部に金属塩を集積し、光反応で微粒子を作製する方法は東京理科大学の江角らのグループによっていくつか報告がなされている<sup>5</sup>。金属として光に対して反応性の高い金(塩化金酸)を用い、 dendritic と錯形成させた後、光照射することで、金ナノ粒子が得られている。

光反応によって金属ナノ粒子を作製するメリットとしては、まず反応条件が比較的穏やかであり、自由度が高いことがあげられる。前章で述べた熱分解法は容易ではあるが、数百という高温を必要とするため適用できる場合は限られる。また、一般的なナノ粒子作製で汎用され、本論文でも次章で記述する溶液中での還元剤による還元法では、溶媒中でしか使用できず、また純粋なナノ粒子を得るには過剰な還元剤の除去などの精製過程が必須となる。光反応であれば、耐光性がある物質であれば液相・固相を問わず使用でき、また金属塩化物などを原料とすれば分解生成物を気にする必要がないため、精製過程も必要なく、応用範囲が非常に広い方法となりうる。

本研究では、より精密な金属集積が可能であるフェニルアゾメチン dendritic を用い、光照射による白金ナノ粒子の錯体を試みた。

### 4-2 dendritic 白金錯体の光分解

フェニルアゾメチン dendritic には最も簡単な方の dendritic であるベンゼンコアの DPAG4 を用いた。まず、 dendritic 自体の耐光性を確認するために、クロロホルム・

アセトニトリル混合溶媒に溶解し、キセノンランプを用いて光照射を行ったところ、色が黄色から赤へと変化した。光照射による UV-vis スペクトルの変化を測定したところ、照射時間に応じて 400nm 付近の吸収増加が見られた。増加する吸収波長が第 2・3 章で示した金属との錯形成に極めて近いことから、クロロホルムが光で分解し、放出されたプロトンがイミンへと錯形成したものと考えられる。

そこで、クロロホルムの代わりに溶媒として、光分解が起こりにくいと考えられるベンゼンを選択し、同様の反応を行った。この結果、光照射によるスペクトルの変化はほとんど観察されず、 dendrimer が光照射条件においても安定に存在しうることが確認された (Figure 4-1 右)。そこで、本章の実験は全てベンゼン - アセトニトリル溶媒系で行うこととした。

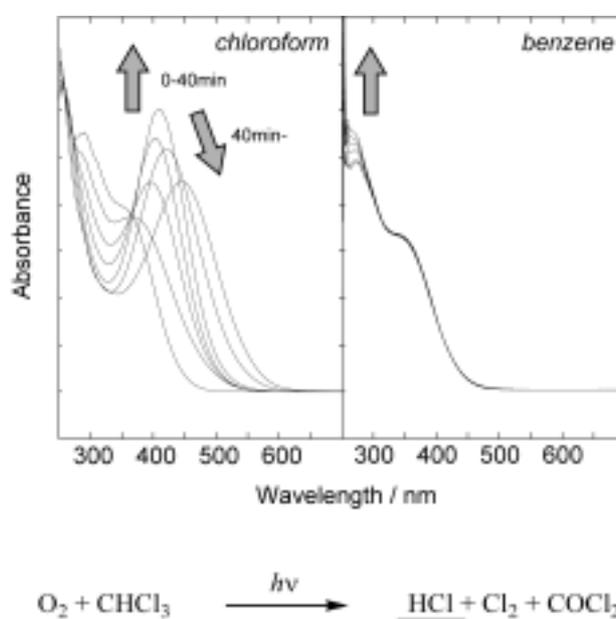


Figure 4-1. UV-vis spectral change of DPA-G4 during Xe lamp irradiation.

前章で記したように、フェニルアゾメチン dendrimer と塩化白金(IV)は溶液中で錯形成し、400nm 付近の吸収が増加する。今回、溶媒をクロロホルムからベンゼンに置換しても全く同様の結果が得られた。

dendrimer-白金錯体に光を照射したところ、塩化白金(IV)を dendrimer に加えていく場合とは正反対に 400nm の吸収帯が徐々に減少し、最終的に白金を加える前の dendrimer のみの状態まで戻った (Figure 4-2)。これは、塩化白金(IV)が光反応し、非配位性の化合物に変換されたためと推測される。

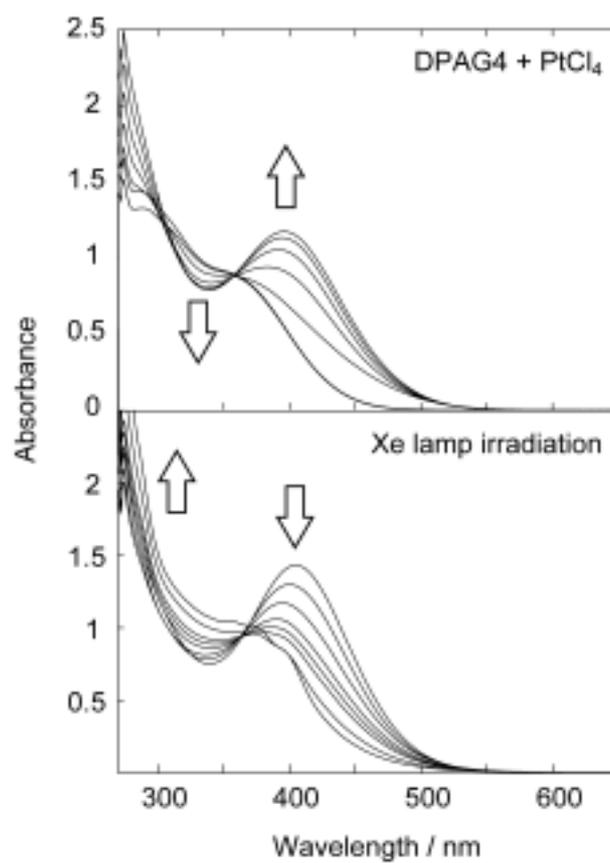
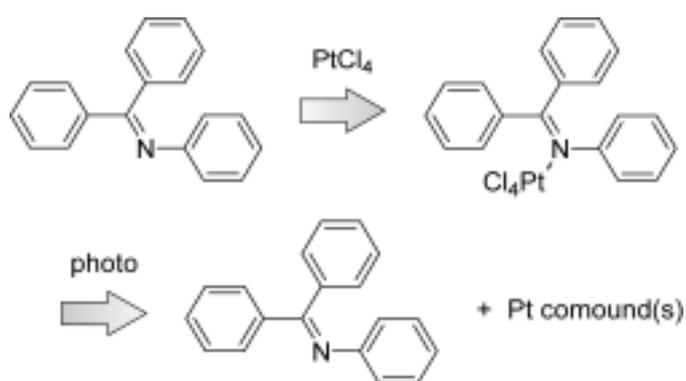


Figure 4-2. UV-vis spectra of G4 DPA dendrimer in solution on the addition of PtCl<sub>4</sub> (above) and on Xe lamp irradiation (below).



Scheme 4-1. Hypothetic scheme for the spectral change at 400nm

白金錯体が光によって反応しているかどうかを確認するために、光照射前後の物質について XPS 測定を行った。光照射前には明確な Pt(IV)を示していたピークが、光照射後には

スペクトルの形状が崩れ、全体的に低エネルギー側へとシフトしているのが観測された (Figure 4-3)。また、光照射後には塩素のピーク強度が相対的に減少し、さらに高エネルギー側へのシフトしていることが確認された。

以上の結果より、塩化白金は光反応によって還元され、Pt(II)の化合物となっていることが示唆された。前章の結果より、2価の白金化合物は dendrimer のイミンに極めて配位しにくいことが見出されており、UV-vis スペクトルの変化もこれによって説明することができる。

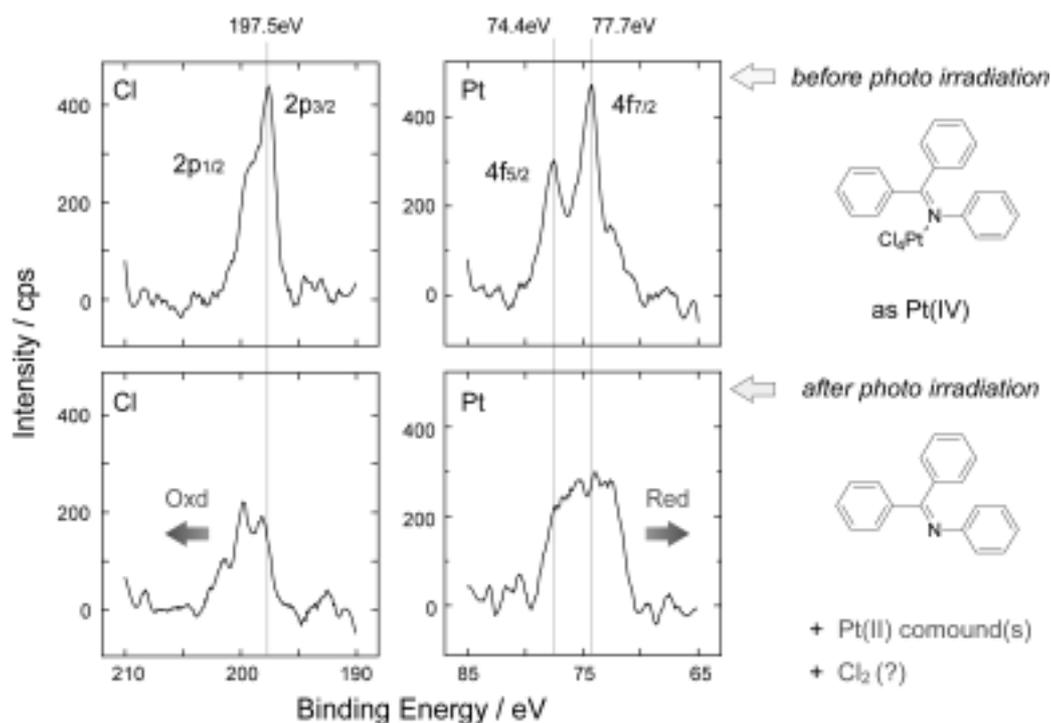


Figure 4-3. XPS of the dendrimer-PtCl<sub>4</sub> complexes before and after photo irradiation.

生成物の形状を TEM によって観察したところ、粒径 0.9nm ほどの微粒子が観察された (Figure 4-4)。対照実験として dendrimer を用いずに同濃度の白金溶液に光照射すると粒径 1.7nm で分散の大きい粒子像が得られることから、dendrimer のシェル効果によって光分解した白金錯体が内部で凝集し、大きさの揃った微粒子となっていることが示唆された。

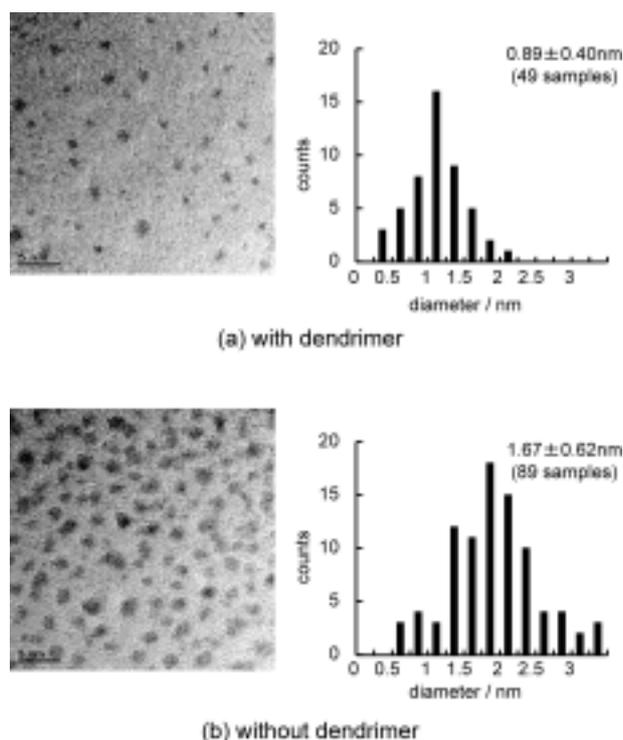


Figure 4-4. TEM images of the photolyzed  $\text{PtCl}_4$  with / without the DPA-G4 dendrimer.

ナノ粒子の EDX 測定を行ったところ、塩素に由来するピークが観測され、XPS 結果と同様に塩化白金は完全には分解していないことが判明した。そこで、塩化白金を光で完全に白金の微粒子まで還元するための条件検討として、溶媒による還元の程度の比較を試みた。

塩化白金(IV)を水・メタノール・アセトニトリルに溶解し光照射を行った。この結果、メタノールでは黒色の白金沈殿が生成したのに対し、アセトニトリルや水ではほとんど変化が見られなかった。光照射後の生成物の XPS を測定したところ、メタノール溶液では完全に還元が進行し  $\text{Pt}(0)$  に相当するピークが観察されたのに対し、アセトニトリル溶液では  $\text{Pt}(\text{II})$  までしか還元が進行していなかった。水溶液は光照射前後でまったく変化が見られなかった。このことから、塩化白金の光反応には溶媒が重要な役割を果たしており、特にメタノールを用いると金属まで還元が進行することが確認された。

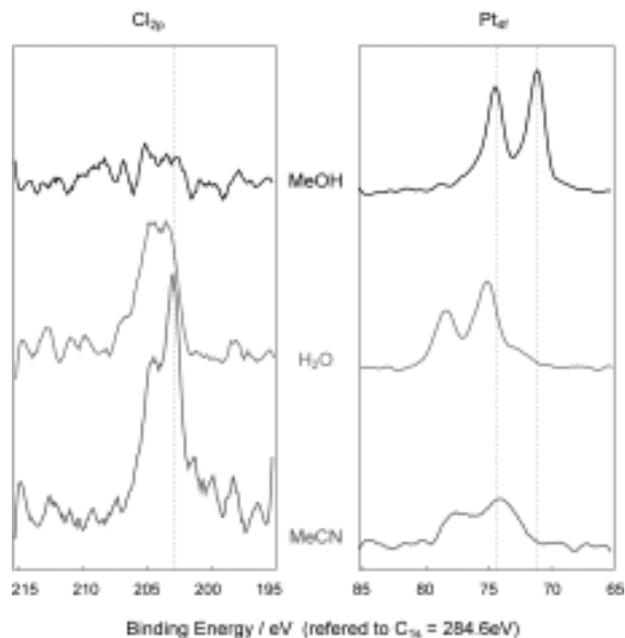


Figure 4-5. XPS of  $\text{PtCl}_4$  after photolysis in various solvents.

#### 4-3 固相系の光反応

光分解によるナノ粒子作成法の長所として、副生成物を生じないために反応後の生成が不要であることに加え、固相でも反応が可能であるという点があげられる。溶液中では dendrimer-錯体は平衡状態にあるため、一部の塩化白金(IV)は dendrimer から解離して存在し、また生成した白金ナノ粒子も溶液中では徐々に dendrimer からこぼれおちてしまい、凝集してしまうことも考えられる。

一方、固相状態では白金は完全に dendrimer に配位しており、さらに固体状態では反応後にナノ粒子が凝集することはありえないため、大きさを正確に制御してナノ粒子をつくるのが可能と考えられる。そこで、本節では、基板上に dendrimer-白金錯体をキャストし、これを水銀ランプによって光照射することでナノ粒子作製を試みた (Figure 4-6)。



Figure 4-6. Fabrication of Pt nanoparticles by photolysis with the dendrimers

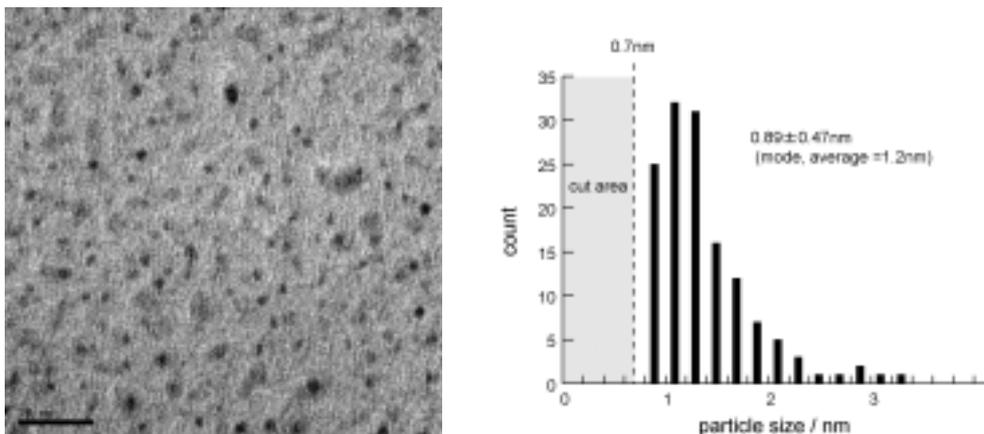


Figure 4-7. Result of solid state photolysis using the phenylazomethine dendrimer

dendrimer白金錯体を TEM グリッドにキャストし、直接水銀ランプを照射した後、そのまま TEM で観察した。その結果、直径 1nm 程度の非常に粒径の揃ったナノ粒子が観察された (Figure 4-7)。しかし、この系においても溶液系の場合と同様に EDX から塩素の残存が確認された。

光照射時間を変化させて XPS 測定を行ったところ、照射直後からスペクトルが変化し、約 15 分で変化が収束することが明らかとなった。ピーク的位置は溶液系と同じく Pt が 2 価までしか還元されていないことを示し、またピーク高さから求めた白金の比率も PtCl<sub>2</sub> の生成を支持した(Figure 4-8)。

以上の結果より、白金を光で分解することで、極めて大ききの揃ったナノ粒子が得られることが明らかとなった。しかし、現時点では生成物は金属白金までは還元されておらず、2 価の塩化白金が凝集している状態にあるものと推察される。今後はメタノールなど還元を促進する物質を共存させることで、金属ナノ粒子の作成まで展開されることが期待される。

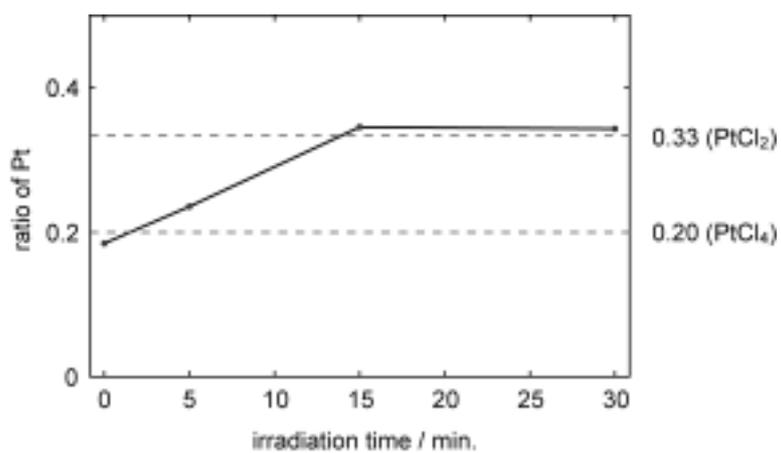
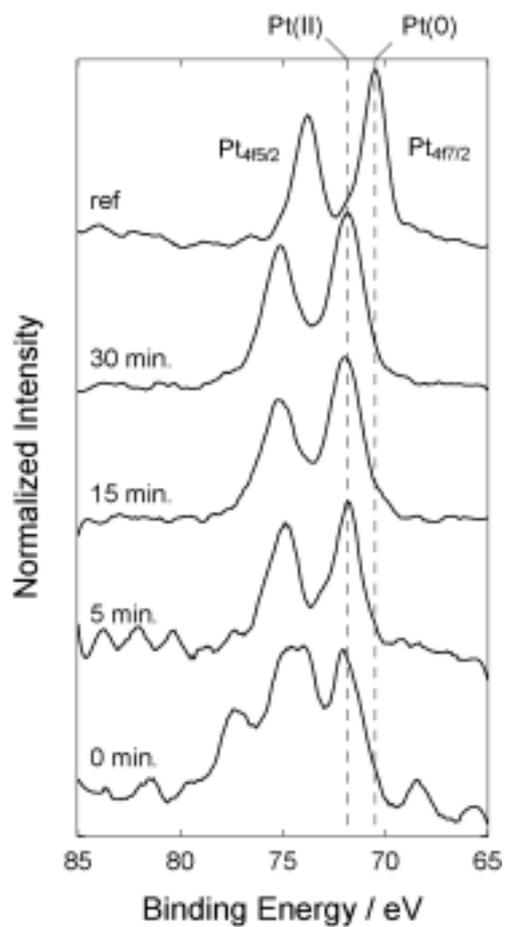


Figure 4-8. XPS change of the PtCl<sub>4</sub> during photo irradiation. Spectra (above) and Pt ratio (below).

## 結論

---

本章では、フェニルアゾメチン dendrimer-白金錯体の光分解について、溶液系・固相系の両方について検討を行った。Dendrimer 自体は光に対して非常に安定であり、ナノスケールの光反応容器として有効であることが示された。一方、Dendrimer-白金錯体に光照射を行ったところ、配位結合の解離が進行し最終的には塩化白金を加える前の dendrimer に戻った。XPS による検討の結果、光照射によって塩化白金が 4 価から 2 価へと還元され、Dendrimer への配位能を失うために解離が進行するものと結論された。光照射による生成物を TEM で観察したところ、約 1nm 程度の粒径で、非常に大きさの揃った微粒子が生成していることが確認された。XPS ならびに EDX の結果から、微粒子は塩化白金の凝集体であると予想されるが、Dendrimer を用いない場合は粒径が大きく、分散の広がった粒子となることから、Dendrimer が粒径制御に有意義に働いていることを確定した。また、同様の反応が固相系においても進行し、粒径の揃った粒子を与えることを見出した。

本論文執筆時点では、完全に金属まで還元した白金ナノ粒子を得ることはできていない。しかし、白金の還元状態は溶媒によって大きく異なることが見出されており、特にメタノールを用いる場合は強力な還元作用が得られる。メタノールを反応系に共存させることで、金属までの還元が可能であると予想される。

## Experimental Section

### Chemicals

The phenylazomethine dendrimers were synthesized by a convergent method following a literature procedure. PtCl<sub>4</sub>, dehydrated solvents (acetonitrile, benzene, and chloroform), and other compounds were purchased from Kanto Kagaku Co., Ltd., and used as received.

### Instruments

UV-vis spectra were recorded using a Shimadzu UV-3150 spectrometer with a quartz cell having a 1cm optical length. Dehydrated solvents were used as solvents. TEM images were taken using a TECNAI F20 (200keV) that adapted an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). Cu grids with either plastic (collodion) or carbon substrata were purchased from Oken Shoji, Inc. XPS spectra were obtained using a JEOL JPS-9000MC or JPS-9000MX with Mg K $\alpha$  radiation. Photo-irradiation was carried out with a Xe lamp or Hg-Xe lamp (3000W).

## Reference

- 1 (a) A. Fukuoka, Y. Sakamoto, S. Guan, S. Inagaki, N. Sugimoto, Y. Fukushima, K. Hirahara, S. Iijima, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3373. (b) A. Fukuoka, H. Araki, Y. Sakamoto, N. Sugimoto, H. Tsukada, Y. Kumai, Y. Akimoto, M. Ichikawa, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 793. (c) Y. Sakamoto, A. Fukuoka, T. Higuchi, N. Shimomura, S. Inagaki, M. Ichikawa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 853.
- 2 K. Kuribara, J. Kizling, P. Stenius, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2574. (b) W. Ando, Y. Hanyu, T. Furuhata, T. Takata, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6152.
- 3 Y. Yonezawa, T. Sato, M. Ohno, H. Hada, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 1559.
- 4 A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1911.
- 5 (a) K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir* **1998**, *14*, 3157. (b) K. Esumi, T. Matsumoto, Y. Seto, T. Yoshimura, *J. Colloid. Interface Sci.* **2005**, *284*, 199.

## 第5章 3次元対称型フェニルアゾメチン dendリマー

前章までで記してきたように、Dendリマーを利用した金属ナノ粒子の作製は、いかに金属錯体をDendリマーの内部にとどめるかが重要となる。本章では、Dendリマーのシェル効果になるべく大きくなるよう、小さく3次元対称型のコアを用いた高密度のDendリマーをデザインし、物性の確認を行った。

### 5-1 3次元対称剛直Dendリマー

Dendリマーは周辺部にいくほど分子鎖の密度が高くなるため、内部に空間をもったカプセル状の構造をとるものとされ、応用展開が行われている<sup>1</sup>。しかし、近年の中性子散乱や計算化学を用いた詳細な検討によると、実際には分岐構造を作っている分子の性質によってDendリマー全体の密度分布は大きく異なっていることが明らかにされつつある<sup>2</sup>。

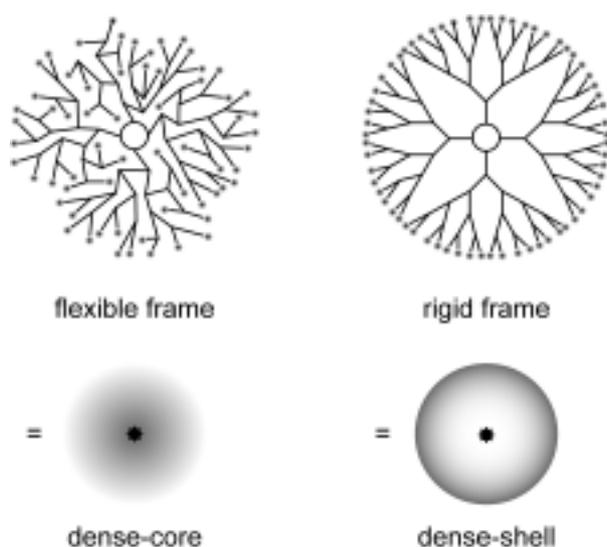


Figure 5-1. Schematic illustrations of two different types of dendrimers. A dendrimer consisting of a flexible frame is "back-folding"; therefore, the atomic density is the highest at the core ("dense-core"). In contrast, a rigid frame dendrimer is not back-folding so that the whole structure is "dense-shell".

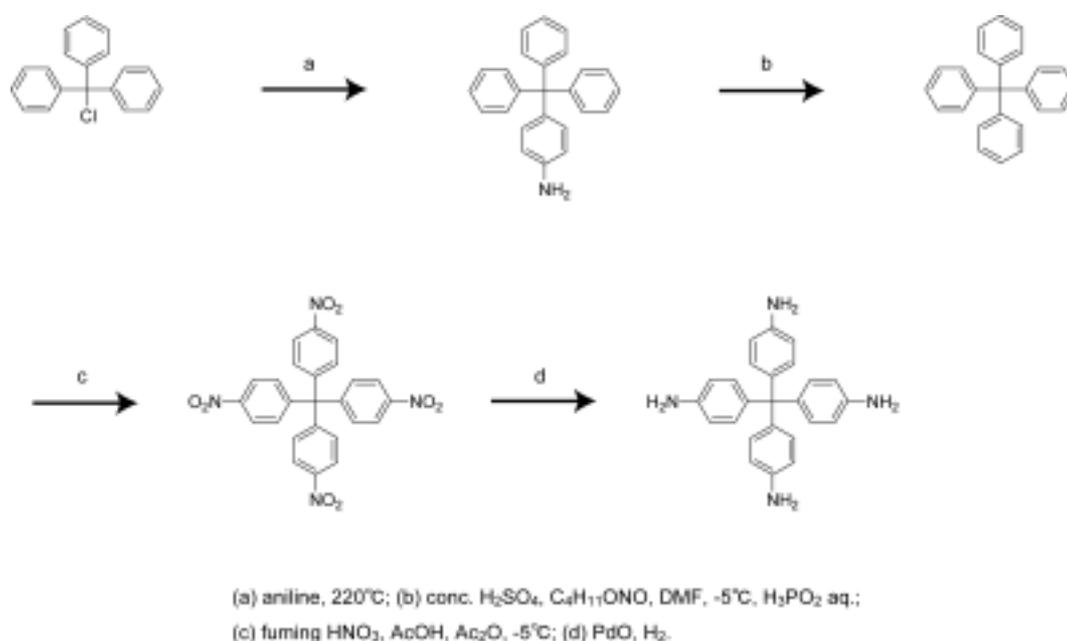
最も多用されている PAMAM 型 Dendリマーの場合、分子は主として単結合から構成されている。単結合は自由度が高いため、世代が上がって密度が上昇すると内側に折れ曲がる、いわゆる back-folding という現象が生じる。この結果、分子鎖の密度は外側が大きく

はならず、むしろ分子鎖は中心部分に密集する。大局的には分子の中心が最も高密度 (dense-core) となる。このため、実際には dendrimer の内部空間というものはないとされている。

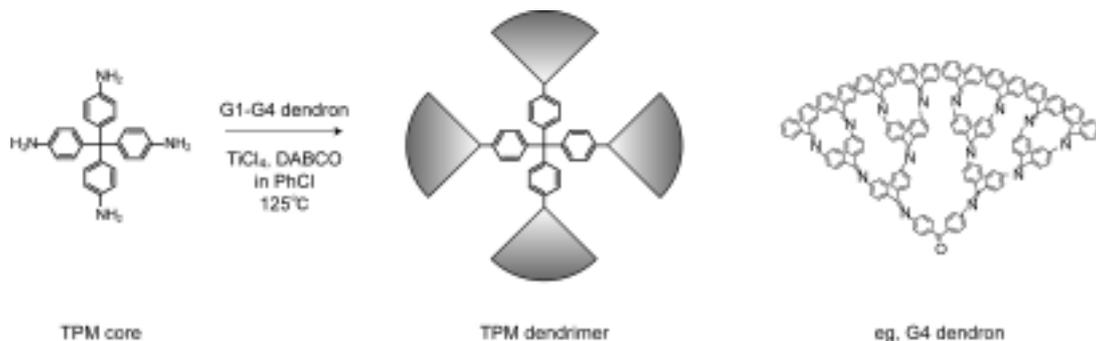
一方、ほとんど芳香環からできている dendrimer の場合、分子鎖の折れ曲がりほとんど生じない。このため、分子は外側にいくほど密度が高くなる。この状態のことを dense-shell と呼ぶ。この種類の dendrimer では実際に内部に空間が残るため、特異な反応場として利用することが可能である<sup>3</sup>。

我々が扱っているフェニルアゾメチン dendron は、共役した骨格をもつため、非常に剛直な構造をもつことがわかっており<sup>4</sup>、dense-shell 型の dendrimer 構造をとるものと考えられる。しかし、これまでに合成された dendrimer はコアの対称性が低く、dendrimer のシェル構造は不均一な分布をとっているため、全体としてのシェル密度はあまり高くないことも予想される。そこで、本研究では小さくて 3 次元的な対称性をもつテトラフェニルメタンを dendrimer のコアとして用い、合成される dendrimer の性質について検討した。

## 5-2 テトラフェニルメタンをコアとする dendrimer の合成



Scheme 5-1. Synthesis of TPM core.



Scheme 5-1. Synthesis of TPM dendrimer.

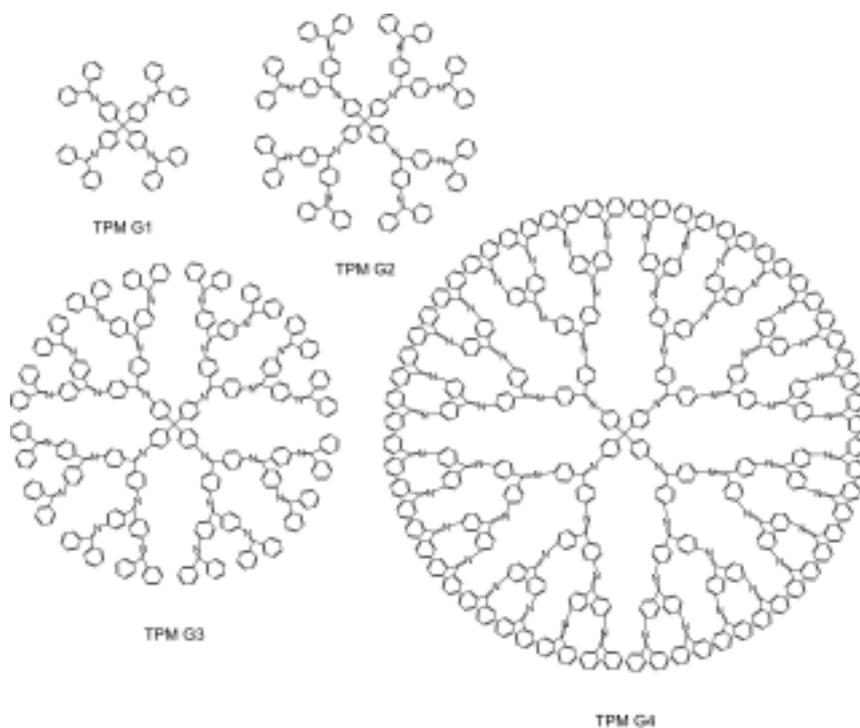


Figure 5-2. Structures of TPM G1-G4

テトラフェニルメタンコアは既知の方法に従い合成した<sup>5</sup>。アニリンとトリフェニルメチルクロライドを混合し、220 で反応させることで 98%の収率で 1-アミノテトラフェニルメタンを得た。アミノ基を硝酸イソアミルによって除去した後、発煙硝酸によるニトロ化を経て水素で還元することによりコアとなるテトラアミノフェニルメタンを得た。コアとフェニルアゾメチンデンドロンを四塩化チタンによる脱水反応によって結合することで、

テトラフェニルメタンをコアとする dendrimer (TPM-G<sub>n</sub>, n は dendrimer の世代と表記する) を得た。それぞれ NMR、IR、元素分析、MALDI-TOF-MS で同定した。

### 5-3. dendrimer の構造と基礎物性

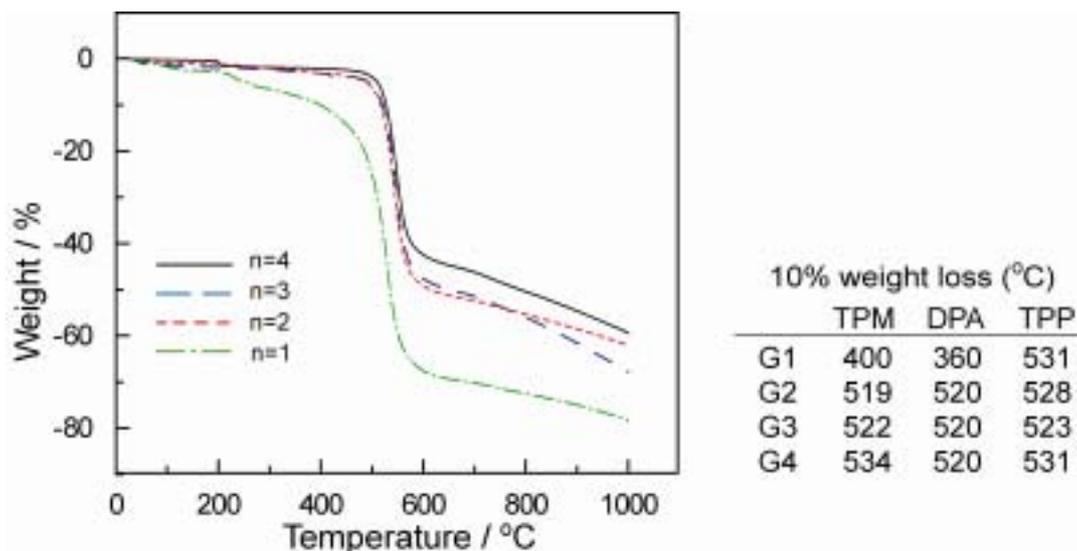


Figure 5-3. The temperature - weight loss plots for the TPM dendrimers. The 10% weight loss temperatures of the dendrimers having different cores are also summarized in the table. The abbreviations are the same in Figure 2.

得られた dendrimer の熱重量減少温度は G2 以上では 500 を超え、テトラフェニルメタンが熱に強いことが示された。また、dendrimer のレオロジー的性質は TriSEC 測定によって検討した。TriSEC は試料の屈折率・光散乱特性・粘度を一度に測定することで、溶液中での高分子の状態を多角的に明らかにすることができる<sup>6</sup>。

得られた結果に基づいて作製した Mark-Houwink-Sakurada (MHS) plot を図に示す。同様に測定したポリフィリンコア (TPP) ならびにベンゼンコア (DPA) の dendrimer と比較すると、今回合成した TPM dendrimer が最も粘度が低いことがわかる。粘度は高分子の大きさに由来するため、TPM がフェニルアゾメチン dendrimer の中で最も小さく、高密度な構造をもっていることが明らかとなった。

また、MHS plot からは、徐々に傾きが減少していく傾向が示されているが、G4 まででは極大値はもっていない。PAMAM dendrimer による結果によると、back-folding が生じると分子量が上昇すると逆に密度が減少することが報告されており、このことから TPM dendrimer では折れ曲がりが生じていないことが示唆される。

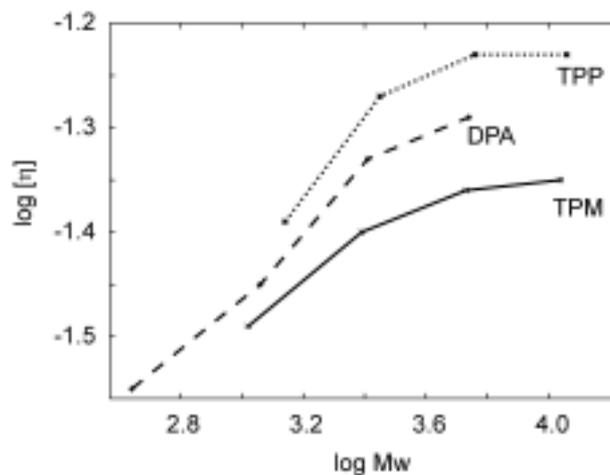
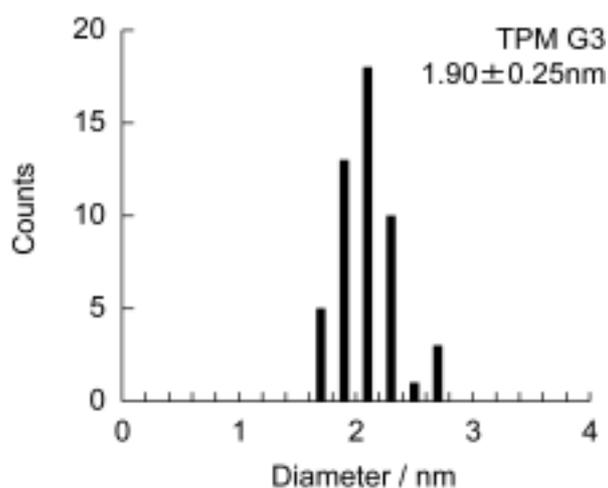
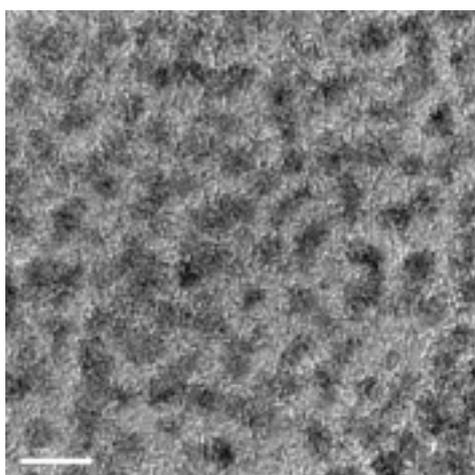


Figure 5-4. Mark-Houwink-Sakurada (MHS) plots for three kinds of dendrimers, having a core of p-phenylene (DPA), porphyrin (TPP) or tetraphenylmethane (TPM).

デンドリマーの構造を直接観察するために、TEM による観察を行った。デンドリマーの溶液を TEM グリッド上にキャストし、RuO<sub>4</sub> で染色したものを観察したところ、図のような写真が得られた。TEM 像から粒径分布を求めたところ、G3 で 1.9nm、G4 で 2.1nm という値が得られた。これらは TPP や DPA コアに比べてきわめて小さい。TEM によって観察される粒径は測定条件、特に有機物の場合は染色条件によってかなりの変動があるため断言することは難しいが、TPM は密度が高いため基板上でつぶれずに存在しているために TEM で観察される半径が小さいと推測できる。



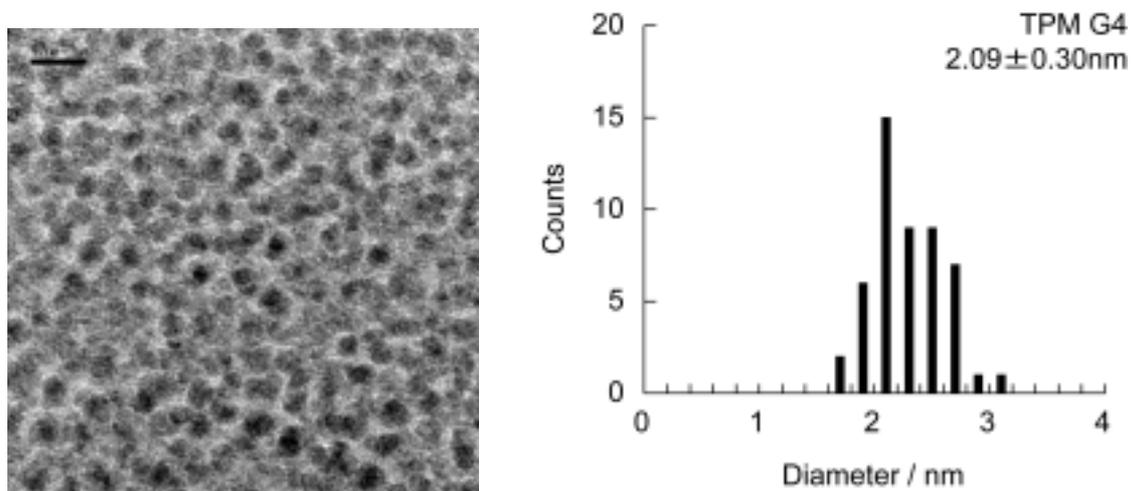
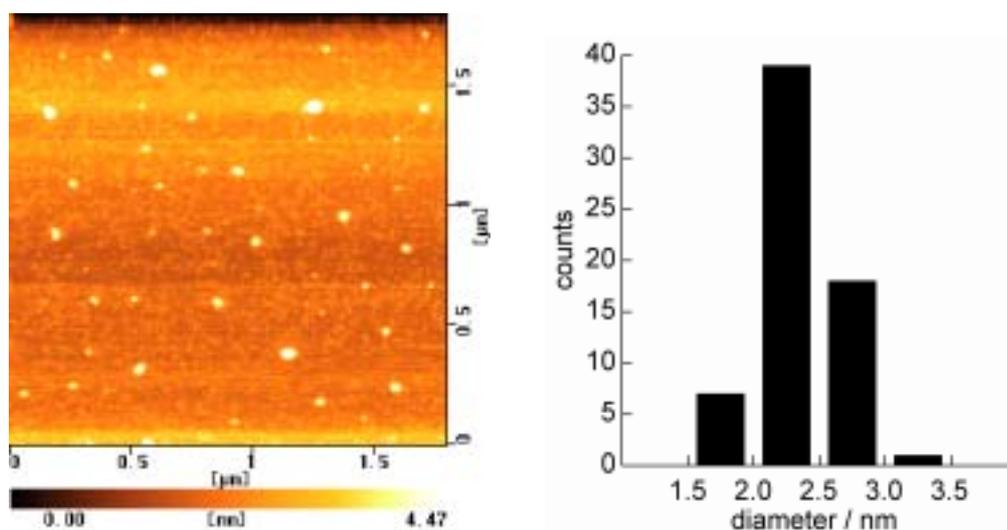


Figure 5-5. A TEM image of TPM G3 & 4 and its histogram. The scale bar is 5nm.

AFM からも dendrimer の外形について検討を行った。マイカ基板上に希釈した dendrimer 溶液をキャストし、AFM 像を得たところ、粒子が分散している像が得られた。各粒子の高さはほぼ一定であることから、粒子は個々の dendrimer であり、単一の分子として基板上に存在しているものと考えられる。AFM 像より、各粒子の高さ分布を作製したところ、TPM-G3 で平均 2.4nm、G4 で 2.9nm となった。これらの値は TEM で観察されたものよりも大きくなっており、dendrimer が基板上でも変形することなく存在できるほど剛直であることが示唆された<sup>7</sup>。



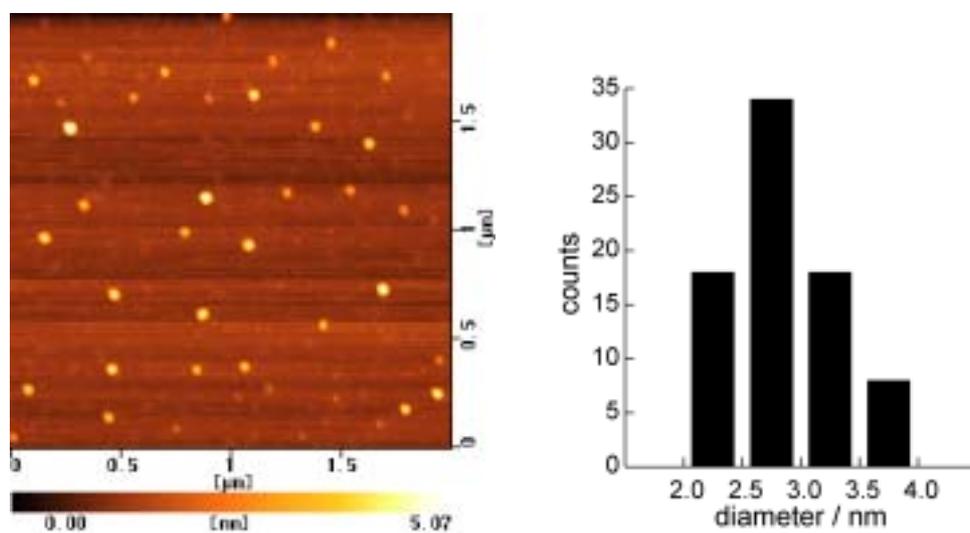


Figure 5-6. An AFM image of TPM G3&4 and its histogram.

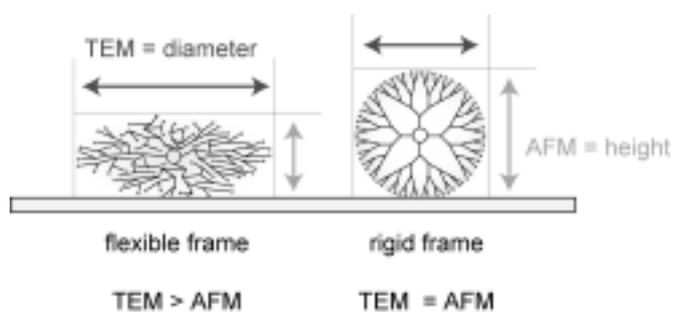


Figure 5-7 What the TEM and AFM result show.

Table 5-1. Results of thermal analysis and mean diameters from three different measurements. The G1-2 dendrimers were not measured by TEM and AFM because they were too small to identify.

Generation	Td <sub>10%</sub> / °C	Diameter / nm		
		gyration	TEM	AFM
G1	400	1.6	-	-
G2	519	2.4	-	-
G3	522	3.2	1.9	2.4
G4	534	4.0	2.1	2.9

次に、TPM デンドリマーの金属との錯形成について検討した。金属として、これまでフェニルアゾメチンデンドリマーの配位挙動のプローブとして最も使われてきた塩化スズを選び<sup>8</sup>、クロロホルム - アセトニトリル系でのタイトレーションを行った。その結果、DPA-G4 の場合と同様に、4 種類の等吸収点が観察された。ただし、等吸収点のシフトに要する塩化スズの当量は TPM の各層のイミン数と対応しており、塩化スズが内側から段階的に錯形成していることが確かめられた。

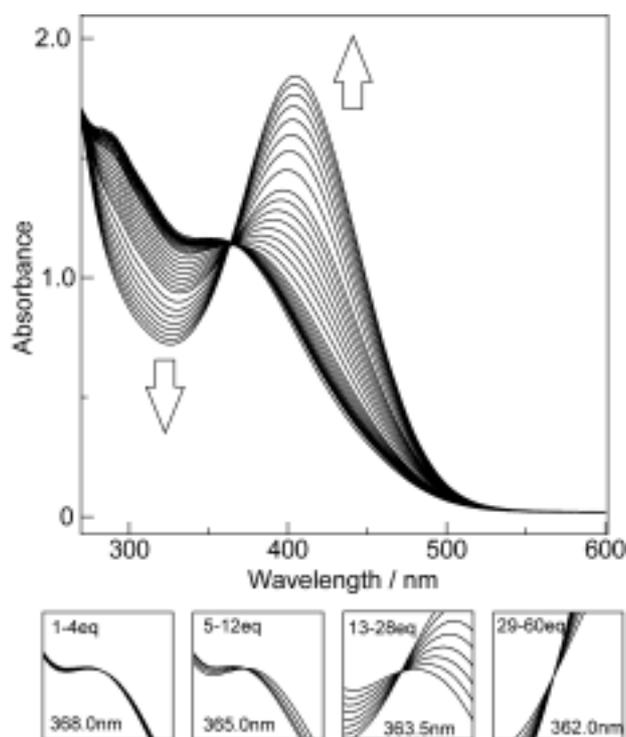
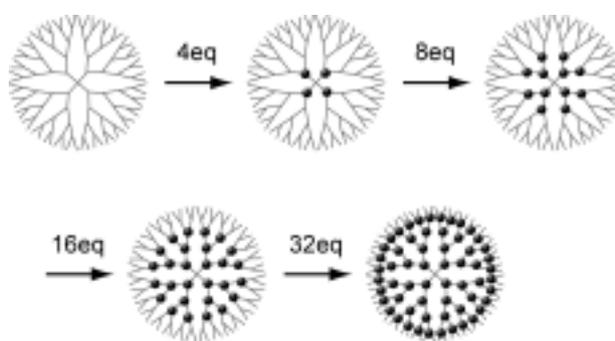


Figure 5-8. UV-vis spectral change of the G4 TPM dendrimer upon the addition of  $\text{SnCl}_2$  ( $5\mu\text{M}$  in chloroform-acetonitrile = 1:1).



Scheme 5-2. Stepwise radial complexation of TPM G4 with  $\text{SnCl}_2$ .

#### 5 - 4 還元剤によるナノ粒子の作成と触媒機能

最後に、TPM デンドリマーを利用した白金ナノ粒子の合成を試みた。第 3 章で既に触れたように、フェニルアゾメチンと錯形成することが確認されている  $\text{PtCl}_4$  を用い、TPM デンドリマーと錯形成させた後に過剰量の  $\text{NaBH}_4$  で還元した。生成物を TEM グリッドにキャストして観察したところ、きわめてサイズの揃った微粒子が観察された。対照実験として、デンドリマーを使用せず同一濃度に調整した塩化白金のみの溶液においても同様に還元を行ったところ、粒径分布が広く、また大きめの粒径をもつ白金ナノ粒子が得られた。これより、デンドリマーが鋳型として効果的に働いていることが確認された。

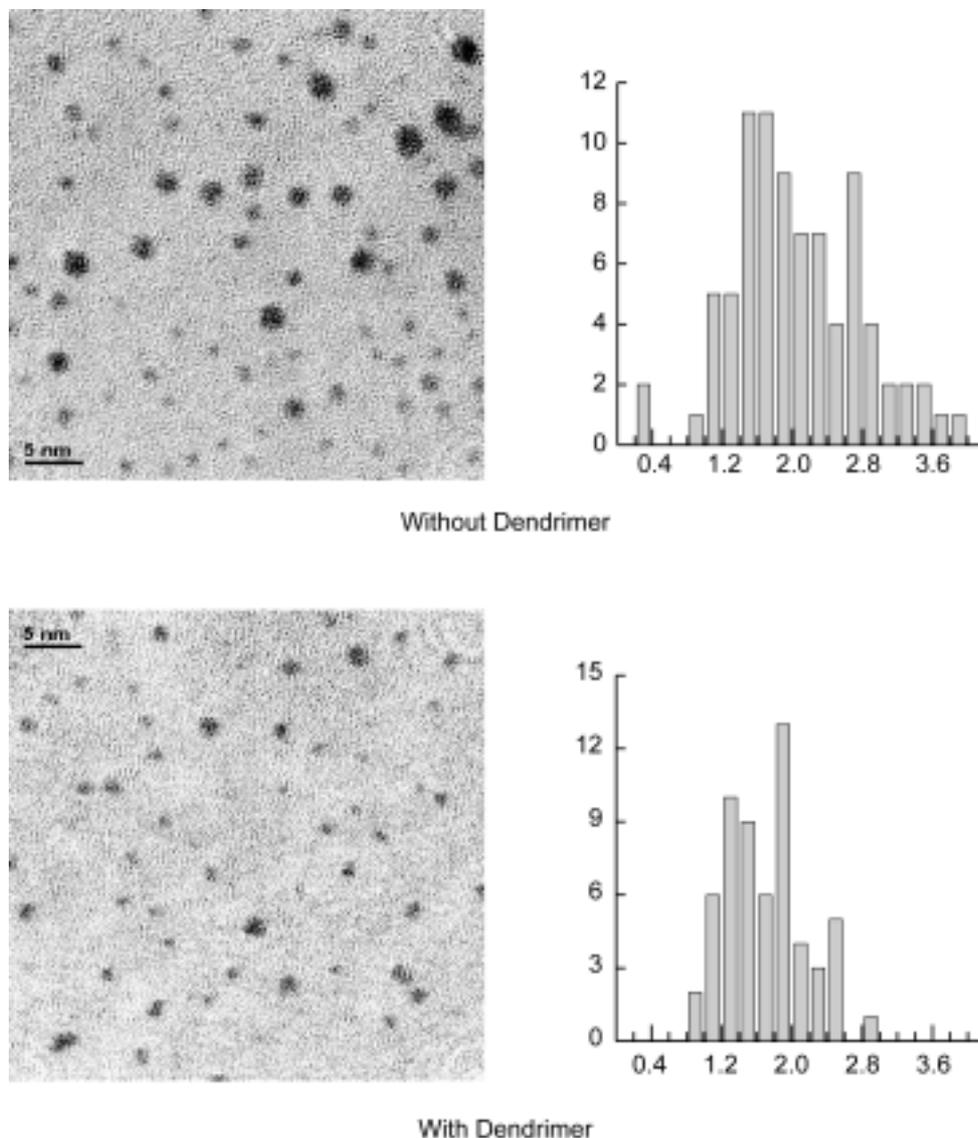


Figure 5-9 Pt nanoparticles fabricated with / without the TPM-G4.

生成物の XPS を測定したところ、白金ピークが Pt(0)と一致し、また塩素ピークがほとんど観測されないという結果が得られた。これより、塩化白金は還元剤によって金属白金まで還元されていることが示された。

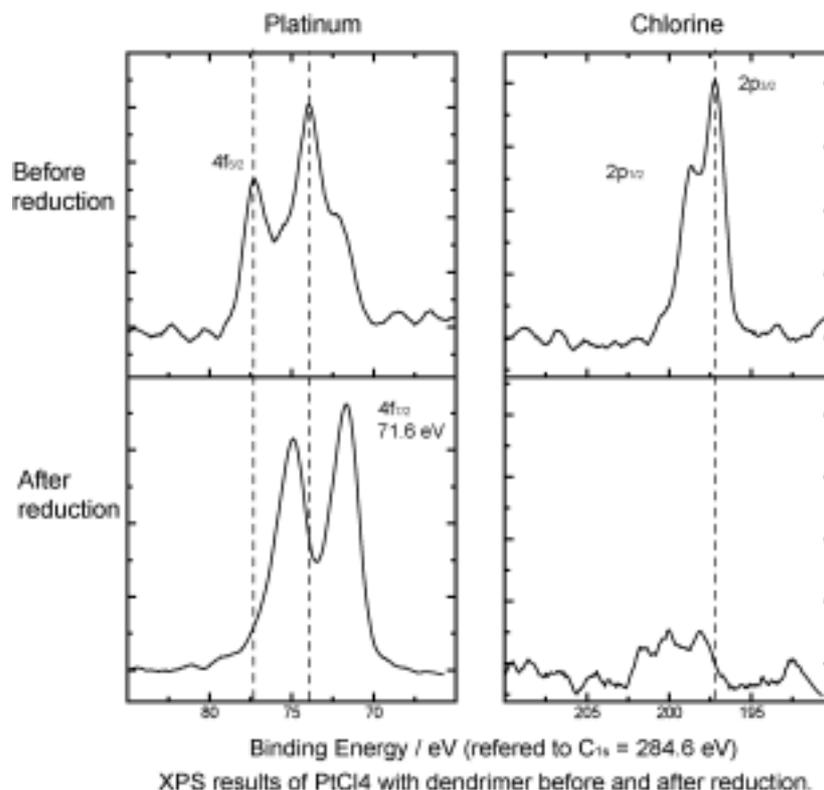


Figure 5-10. XPS results of PtCl<sub>4</sub> with the dendrimer before / after reduction.

最後に、得られた白金ナノ粒子をグラッシーカーボン電極上に直接キャストすることによって修飾電極を作製し、電気化学的な酸素還元を試みた。使用した白金量あたりの限界電流値を比較したところ、本法で作製した白金ナノ粒子は市販の触媒とほぼ同程度の触媒機能を示すことが明らかとなった。市販の触媒はナフィオン等を使用する必要があるが、本法ではナフィオンを使用しなくとも同程度の触媒機能を引き出すことができ、新しい触媒形の構築が期待できる。

## 結論

本章では、新しい型の dendrimer として、コアにテトラフェニルメタンを用いたフェニルアゾメチン dendrimer の合成を行った。テトラフェニルメタンは 3 次元対称でポリフィリンなどと比べて小さいため、対称性が高く密度の高い dendrimer を得ることができた。フェニルアゾメチン dendrimer の特徴である段階的錯形成や耐熱性・剛直性も保

持っていることが確認された。また、この dendrimer を鋳型として白金ナノ粒子の作製をおこない、ナノ粒子の粒径制御に有効であることを明らかとした。さらに、本法で得られる白金ナノ粒子は扱いがきわめて容易である上、市販の触媒と同程度の優れた触媒活性を示すことを見出した。今後、条件を最適化することで、現在主に用いられている炭素担持触媒を超えるような高活性触媒となることが期待される。

## Experimental Section

**Chemicals.** All reagents were purchased from Kanto Kagaku Co. and used as received.

**General.** The NMR spectra were obtained using a JEOL JNM-GX400 (400MHz) with TMS as the internal standard. The IR spectra were obtained using a FT-IR 8300 spectrometer (Shimadzu) with a KBr pellet. The MALDI TOF-MS data were obtained using a KOMPACT MALDI mass spectrometer (Shimadzu/Kratos) in the positive ion mode. Dithranol was used as the matrix. The elemental analysis was performed at the Central Service Facilities for Research of Keio University. A preparative scale gel permeation chromatograph LC-908 (Japan Analytical Industry Co., Ltd.) was used to isolate each compound with chloroform or tetrahydrofuran as the solvent.

The thermal analysis was performed using a Rigaku Thermoplus TG8120 under a nitrogen flow. The rheological properties were determined using a size elimination chromatography (SEC) technique. A liquid chromatography system (Shimadzu) equipped with a TriSEC Model302 triple detector array (Viscotek) was employed, which detected the refractive index, light scattering and viscosity of a sample at the same time. Dehydrated tetrahydrofuran was used as the solvent. All rheological data (eg. radius of gyration) were automatically calculated from the results using computer software attached to the system.

The TEM images were taken using a Philips TECNAI F20 (200keV) adapted to an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). Cu grids with a plastic (collodion) or carbon substrate were purchased from Oken Shoji, Inc. The AFM images were taken using a SPA400/SPI3800N Probe Station (Seiko Instruments, Inc.) in the dynamic force mode (DFM). The UV-vis spectra were recorded using a Shimadzu UV-3150 spectrometer with a quartz cell having a 1cm optical length.

### Synthesis

**Phenylazomethine Dendrons.** The phenylazomethine dendrons (G1-G4) were synthesized by the convergent method as previously described in detail. See reference 7 in the text.

**Tetrakis(4-aminophenyl)methane.** Tetrakis(4-aminophenyl)methane was compounded according to the paper. See reference 6 in the text.

**G1 Phenylazomethine-tetraphenylmethane dendrimer (TPM G1). General Procedure for Dendrimer.** To a mixture of tetrakis(4-aminophenyl)methane (300mg), benzophenone (861mg) and DABCO (600mg) in chlorobenzene (40mL),  $\text{TiCl}_4$  (215mg) was dropwise added at 70-90 °C. The mixture was heated at 125 °C for 15h then cooled to r.t. The precipitate was filtered off and the filtrate was concentrated. The product was isolated by the column chromatography (silica gel / hexane: ethyl acetate: chloroform = 4: 1: 4 with 0.5% triethylamine) then by the preparative GPC (eluent: chloroform). After reprecipitation (hexane / chloroform), the TPM G1 was obtained as a yellow powder (364mg, 48%).  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.77-6.49 (m, 56H);  $^{13}\text{C}$  NMR

(100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 168.45, 149.13, 141.84, 139.51, 136.17, 131.13, 130.62, 129.61, 129.24, 128.46, 128.11, 127.60, 119.57; IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1595 (phenyl), 1612 (C=N). MALDI TOF-MS (Matrix: Dithranol) Calcd: 1038.3 ([M+H]<sup>+</sup>), Found: 1037.6. Anal. Calcd. for C<sub>77</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>: C, 89.16; H, 5.94; N, 5.40. Found: C, 89.28; H, 5.79; N, 5.34.

**G2 Phenylazomethine-tetraphenylmethane dendrimer (TPM G2).** Following the general procedure for the dendrimer using tetrakis(4-aminophenyl)methane (28.31mg), the G2 dendron (242mg), DABCO (307mg) and TiCl<sub>4</sub> (130mg) in chlorobenzene produced the TPM G2 as a yellow powder (32 mg, 16%). <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.80-6.40 (m, 128H) <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 168.56, 16.16, 167.41, 153.20, 151.58, 159.22, 141.79, 141.59, 139.79, 139.03, 135.73, 135.49, 134.62, 131.09, 130.65, 130.23, 129.83, 129.26, 128.68, 128.63, 128.05, 127.98, 127.89, 127.62. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1590 (phenyl), 1618 (C=N). MALDI-TOF-MS (Matrix: Dithranol): Calcd: 2472.03 ([M+H]<sup>+</sup>), Found: 2471.76. Anal. Calcd. for C<sub>181</sub>H<sub>128</sub>N<sub>12</sub>: C, 87.98; H, 5.22; N, 6.80. Found: C, 87.21; H, 5.42; N, 6.72.

**G3 Phenylazomethine-tetraphenylmethane dendrimer (TPM G3).** Following the general procedure for the dendrimer using tetrakis(4-aminophenyl)methane (9.43mg), the G3 dendron (200mg), DABCO (410mg) and TiCl<sub>4</sub> (173mg) in chlorobenzene produced the G3 dendrimer as a yellow powder (70.2mg, 53%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.77-6.38 (m, 272H); <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  = 168.77, 168.45, 168.24, 168.00, 167.79, 167.70, 167.13, 153.45, 153.34, 151.77, 151.63, 149.21, 141.83, 139.24, 139.00, 138.91, 135.74, 135.64, 135.52, 135.34, 134.29, 131.08, 130.64, 130.39, 130.16, 129.26, 128.73, 128.53, 127.99, 127.85, 127.70. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1579 (phenyl), 1618 (C=N). MALDI-TOF-MS (Matrix: Dithranol): Calcd: 5339.51([M+H]<sup>+</sup>), Found: 5338.60. Anal. Calcd. for C<sub>389</sub>H<sub>272</sub>N<sub>28</sub>: C, 87.52; H, 5.14; N, 7.35. Found: C, 86.62; H, 5.28; N, 7.20.

**G4 Phenylazomethine-tetraphenylmethane dendrimer (TPM G4).** Following the general procedure for the dendrimer using tetrakis(4-aminophenyl)methane (9.43mg), the G4 dendron (400mg), DABCO (410mg) and TiCl<sub>4</sub> (173mg) in chlorobenzene produced the G4 dendrimer as a yellow powder (65.9mg, 24%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.725-6.345 (m, 560H); <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS)  $\delta$  = 168.87, 168.60, 168.16, 167.86, 167.24, 153.79, 153.48, 151.86, 139.28, 138.99, 138.79, 135.56, 134.23, 130.80, 130.49, 130.04, 129.62, 129.33, 128.77, 128.51, 128.11, 127.97, 127.84, 120.83, 120.42, 120.19, 119.98. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1578 (phenyl), 1617 (C=N). MALDI-TOF-MS (Matrix: Dithranol): Calcd: 11074.46 ([M+H]<sup>+</sup>), Found: 11074.02. Anal. Calcd. for C<sub>805</sub>H<sub>560</sub>N<sub>60</sub>: C, 87.31; H, 5.10; N, 7.59. Found: C, 86.75; H, 5.30; N, 7.55.

## Reference

1. (a) Jansen, J. F. G. A.; de Brabander-van den Berg, E. M. M.; Meijer, E. W. *Science* **1994**, 266, 1226. (b) Scott, R. W. J.; Wilson, O. M.; Crooks, R. M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 692.
2. (a) Maiti, P. K.; Çağın, T.; Wang, G.; Goddard, W. A., III *Macromolecules* **2004**, 37, 6236. (b) Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Ballauff, M.; Werner, N.; Vögtle, F.; Lindner, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 8098. (c) Scherrenberg, R.; Coussens, B.; van Vliet, P.; Edouard, G.; Brackman, J.; de Brabander, E. *Macromolecules* **1998**, 31, 456.
3. (a) Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Pötschke, D.; Ballauff, M.; Berresheim, A. J.; Müllen, K.; Linder, P.; Saalwächter, K. *J. Luminescence* **2005**, 111, 225. (b) Rosenfeldt, S.; Dingenouts, N.; Pötschke, D.; Ballauff, M.; Berresheim, A. J.; Müllen, K.; Linder, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 109. (c) Wind, M.; Saalwächter, K.; Wiesler, U.-M.; Müllen, K.; Spiess, H. W. *Macromolecules* **2002**, 35, 10071.
4. (a) Higuchi, M.; Shiki, S.; Yamamoto, K. *Org. Lett.* **2000**, 2, 3079. (b) Imaoka, T.; Horiguchi, H.; Yamamoto, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 340. (c) Satoh, N.; Cho, J.-S.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8104. (d) Enoki, O.; Imaoka, T.; Yamamoto, K. *Org. Lett.* **2003**, 5, 2547.
5. Laliberte, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 386.
6. Mikeš, F.; Yang, T.; Teraoka, I.; Ishigure, T.; Koike, Y.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **2005**, 38, 4237.
7. Lemcoff, N. G.; Spurlin, T. A.; Gewirth, A. A.; Zimmerman, S. C.; Beil, J. B.; Elmer, S. L.; Vandever, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11420.
8. (a) Yamamoto, K.; Higuchi, M.; Shiki, S.; Tsuruta, M.; Chiba, H. *Nature* **2002**, 415, 509. (b) Higuchi, M.; Tsuruta, M.; Chiba, H.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9988.

## 総括

---

金属元素は有機化合物だけでは発現させることが難しい独特の性質をもっている。ほとんどが有機化合物から構成されている生物においても、呼吸・光合成・窒素固定などの重要な過程には金属錯体が関与して中心的な役割を担っていることは象徴的であり、有機化合物だけでは達成できない機能があること認識させる。また、現代のエレクトロニクスを支える光・磁気・電気特性を示す材料も、代替物質が盛んに研究されて入るものの、現時点ではまだほとんどが金属材料である。

一方、金属元素には有機物と比較して幾つかのデメリットが存在することも真実である。金属元素は種類によっては存在量が少なく高価であったり、あるいは重金属類のように毒性を示したりすることがある。近年では RoHS 指令にも見られるように環境面からの重金属の使用制限もかけられつつあり、使用量は極力減少させることが望ましい。また、有機合成に比べて金属材料の合成自由度は現時点では低く、たとえ理論的に機能を発揮する構造が予想できたとしても、実際にそれを作り出すことは難しい。

以上の視点より、近年、金属元素と有機物の利点を組み合わせた材料、いわゆる有機 - 無機ハイブリッド材料が注目を集めている。自由度の高い有機物で自在に骨格を構築し、機能をもった金属原子を少量、適切に配置することで、高い機能を示す材料を効果的に構築することができる。本研究において創製した対面型ポルフィリン多核錯体、フェニルアゾメチンサイクラム dendrimer、ならびに dendrimer を鋳型とした白金ナノ粒子は、それぞれタイプは異なるが全て有機 - 無機ハイブリッド材料といえる。

対面型ポルフィリン多核錯体は、以前より酸素還元触媒として効果的に働くことが見出されていたが、本研究によって二酸化炭素に対しても効果的に働くことが確認された。触媒反応の詳細な機構など、まだ未解明な点は多いものの、複核化によって触媒電流値が増加するという点については再現性の得られた興味深い結果である。特に、活性中心である CoTMPyP はそのままでも、複核化する TPPS 側の中心金属によって電流値は 2 - 3 倍の差が生じている点は重要と考えられ、触媒機構に電子単体としての TPPS 錯体が大きく関与していることがうかがえる。以上の知見は、より高活性な触媒系の構築を考える上で大きな手がかりとなるものと期待される。

サイクラムをコアにもつフェニルアゾメチン dendrimer では、中心部と周辺部に異なる金属種を配位させたヘテロ金属集積錯体を構築した。本論文の中では触媒等の機能評価まで行うことはできなかったものの、本錯体のような構造では、周辺部の金属原子から中心部への多電子移動が進行しうるため、効果的な電子移動反応触媒への展開が期待される。また、本錯体を金属ナノ粒子合成に用いれば、2 種の金属からできた合金クラスターの合成

も可能となる。触媒系や発光材料などでは合金クラスターにすることで機能が向上することが見出されており、より精密に金属の比率を制御したクラスターの創製に本 dendrimer は利用が可能である。

本論文後半で中心的に論じたハイブリッド材料はフェニルアゾメチン dendrimer に塩化白金を集積した dendrimer-白金錯体である。本錯体を前駆体として熱分解・光反応・化学還元の種類の方法を用いて白金ナノ粒子の作製を行うことができ、それぞれ独特の性質を示すことが明らかとなった。

熱分解法は塩化白金を熱分解によって金属白金にするものであり、耐熱性が高く金属集積が可能でフェニルアゾメチン dendrimer ならではの手法である。白金ナノ粒子と炭素担体が同時に得られ、触媒としても有効に機能することが確認されている。ただし、現時点では dendrimer-錯体同士が高温条件によって融合してしまうため、粒径の制御が難しい。本論文では分散担体としてシリカゲルを用いることでかなりの粒径制御ができることを見出しているが、dendrimer-白金錯体を 1 分子ずつ分散するか、あるいは周囲をポリマー等で覆って熱分解を行うことで、融合を抑え期待通りの大きさをもつ白金ナノ粒子が作製できるものと考えられる。

光による反応は、現在のところ 3 手法の中で最も粒径の制御が確実にできる手法である。得られる微粒子は dendrimer に配位させた白金量から計算上予想されるサイズとほぼ一致し、さらに、溶液中であっても固体表面にキャストした状態でも反応が進行するため、きわめて広い範囲での用途が期待できる。問題点としては、現在の系では生成する微粒子の酸化数が 2 価であり、触媒利用には金属白金まで還元する必要がある点であるが、これは反応系に光ドナーとなる物質を共存させることで達成できると予想している。ただし、試験的にメタノールで実験したところ還元力が強すぎ dendrimer 自体が分解してしまったため、適切な還元力をもつ試薬の探索が必要である。

還元剤による手法は最も広く行われているものであり、確実に白金ナノ粒子が得られる。本研究によって、フェニルアゾメチン dendrimer を鋳型として用いることで大きさの制御が可能であると確認され、また市販の炭素担持白金触媒と同等の高い触媒活性をもつことが明らかとなった。さらに、本法で得られる白金ナノ粒子は液体をキャストするだけで、ナフィオンなどを用いなくても触媒機能を発揮しており、従来法と比べはるかに簡便に使用することが可能である。現時点での問題点としては溶液状態での安定性が余りよくないことがあげられるが、溶媒系を変更することで改善可能であると予想している。

また、本研究で創製した白金ナノ粒子は、酸素還元触媒以外にも、有機化合物の水素添加反応をはじめ様々な反応への展開が期待される。

## 報文目録

---

### 1. 定期刊行誌掲載論文

- (1) “One Step Synthesis of a Platinum Nanoparticle with Carbon Materials Using a Phenylazomethine Dendrimer as a Template”, Osamu Enoki, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, *Bulletin of the Chemical Society Japan* **2005**, in press.
- (2) “Synthesis and Properties of a Novel Phenylazomethine Dendrimer with a Tetraphenylmethane Core”, Osamu Enoki, Hideaki Katoh, Kimihisa Yamamoto, *Organic Letters*, in press (DOI: 10.1021/ol052673y).
- (3) “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Cofacial Dinuclear Metalloporphyrin”, Osamu Enoki, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, *Electrochemistry* **2003**, *71*, 254.
- (4) “Synthesis of Novel Phenylazomethine Dendrimers Having Cyclam Core and Their Zinc Complex”, Osamu Enoki, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto, *Organic Letters* **2003**, *5*, 2547.
- (5) “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Cofacial Dinuclear Metalloporphyrin”, Osamu Enoki, Takane Imaoka, and Kimihisa Yamamoto, *Macromolecular Symposia* **2003**, *204*, 151.

### 2. 特許

- (1) 山元 公寿・榎 修, “フェニルアゾメチン dendrimer-金属錯体と金属クラスター並びに金属クラスター内包カーボン”, 特願 2003-318866.
- (2) 山元 公寿・榎 修, “炭素微粒子の開発”, 特願 2004-252780.
- (3) Kimihisa Yamamoto, Masayoshi Higuchi, Hiroshi Chiba, Kensaku Takanashi, Norifusa Sato, Osamu Enoki, “Phenylazomethine dendrimer containing metal or metal cluster and method for preparation thereof.”, WO 2004076531.

### 3. 総説

- (1) 榎 修・山元 公寿, “ dendrimer を用いた金属ナノ粒子の作製と機能”, 『金属ナノ粒子の合成・調製, コントロール技術と応用展開』(米澤徹 監修), 技術情報協会, (2004, 共著).
- (2) 榎 修・山元 公寿, “ dendrimer を鋳型とした金属ナノ粒子触媒の創製”, *触媒* **2005**, *47*, 563.

## 謝辞

---

本研究を進めるにあたり6年間にわたって御指導いただきました、慶應義塾大学 山元公寿教授に感謝いたします。山元先生からは、研究への真摯な向き合い方、鋭い視点、そして効果的なプレゼンテーション法など、たいへん多くのことを学ばせていただきました。これから職業として研究活動を続けていく上で、先生の前での研究経験があることをとても心強く感じます。今後私の研究の場は移りますが、同じ分野で仕事をしていくうちには、またいろいろと御世話になるかと思えます。これからも御指導を宜しくお願いいたします。

本論文の副査をお引き受けいただきました、慶應義塾大学 伊藤正時 教授、井上秀成 教授、栄長泰明 助教授に感謝いたします。伊藤先生からは電気化学・表面化学を、井上先生からは錯体化学を中心に御丁寧な御指摘・御助言をいただき、非常に勉強になるとともに、論文内容を充実させることができました。栄長先生には全体的な内容について直接議論していただき、本研究の問題点や課題をはっきりさせることができました。先生方の御研究のますますの御発展をお祈り申し上げます。

一緒に研究を行ってきた慶應義塾大学理工学部 機能材料化学研究室の皆さん、特に共同研究者の中澤伸介さん、今岡享稔さん、加藤英明さんにはたいへんお世話になりました。出来の悪い後輩/先輩でいろいろとご迷惑をおかけしたことと思えますが、皆さんのご協力でなんとか博士課程まで修了することができました。これからの皆さんの更なるご活躍を期待するとともに、いつかまた一緒に仕事ができる日がくることを夢んでいます。

研究を進める上で、慶應義塾大学理工学部中央試験所の方々、COE-LCC スタッフとRAの皆さん、そして理工学部化学科の皆さんには様々な御協力・御助言をいただきました。感謝いたします。

また、本研究を進めるにおいて、21世紀COEプログラム慶應義塾大学大学院 化学・材料科学分野『機能創造ライフコンジュゲートケミストリー』から2003～2005年度にわたり御支援をいただきました。

最後に、博士課程までの学生生活を常に支援してくれた両親と兄に感謝いたします。長い間ありがとうございました。どうかこれからもよろしく。

2006年2月