

# デンドリマーを鋳型とした多元金属クラスターの合成とその触媒活性

(東工大資源研) ○小泉 宙夢, 高橋 正樹, 今岡 享稔, 山元 公寿

## Synthesis and catalytic activities of multi-metallic clusters using a dendrimer template (Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology)

○Hiromu Koizumi, Masaki Takahashi, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto

【序】多元金属クラスターは数種類の元素から成り、数十個から数百個の原子で構成される。従来の合成方法では、構成原子数と組成が精密に制御されたクラスターを作製することは不可能であった。当研究室で開発された樹状高分子フェニルアゾメチンデンドリマー (Fig. 1) は、分子の中心に向けて電子密度が高くなるポテンシャル勾配により、内層から順に金属塩の集積が可能である [1]。また、このポテンシャル勾配により、フェニルアゾメチンデンドリマーは複数の金属種の位置と個数を規定して集積することも可能である (Fig. 2) [2]。我々は、この精密異種金属集積能を利用することで、構成原子数と組成を精密に制御した多元金属クラスターを合成できることを見出した [3]。本研究では、分子状酸素を酸化剤とした炭化水素の酸化反応に対して高活性な多元金属クラスター触媒の開発を目的とした。今回、デンドリマーを鋳型として原子数と組成を精密に制御した1元、2元および3元金属クラスターを合成し、その炭化水素酸化における触媒能を検討した。

【実験】多元金属クラスターの前駆体となる金属塩—デンドリマー錯体の調製は、紫外可視吸光光度法により確認した。

テトラフェニルメタンコアのフェニルアゾメチン G4 デンドリマー (TPM G4 dendrimer) に対し、目的のクラスターの構成原子数に対応するモル当量の金属塩溶液を加え、錯形成を行った。水素化ホウ素ナトリウム溶液 (メタノー

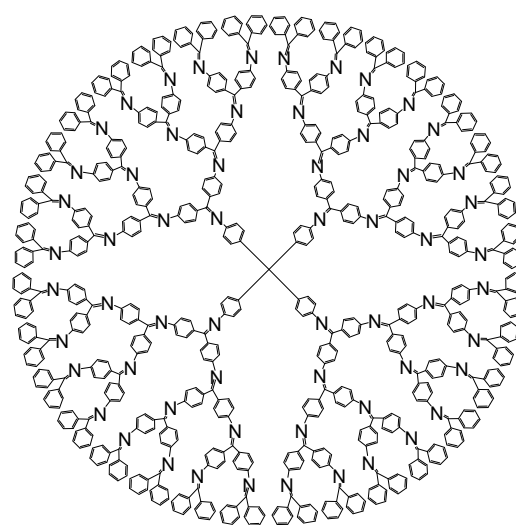


Fig. 1. Phenylazomethine dendrimer.

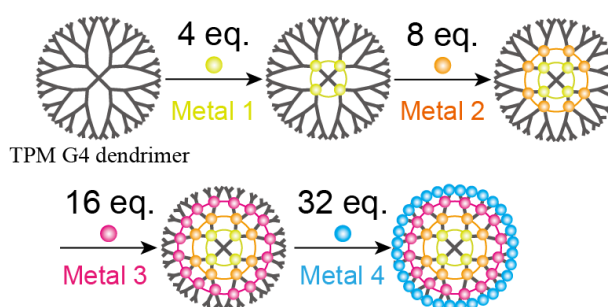
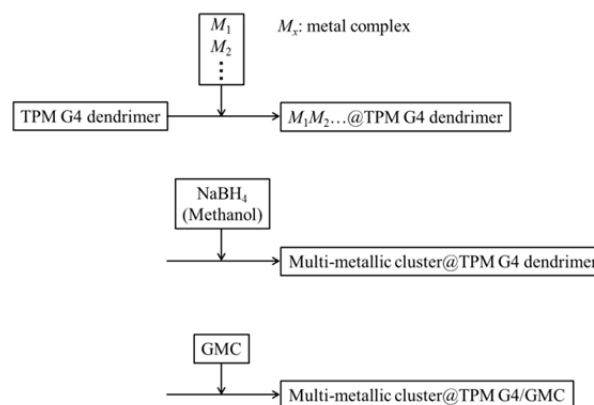


Fig. 2. Precise heterometal assembly in phenylazomethine dendrimer.



Scheme 1. Preparation method of precise multi-metallic cluster catalysts.

ル)を加えて還元を行うことで、構成原子数と組成の制御された多元金属クラスターを合成し、直後にメソポーラスカーボンである GMC (graphitized mesoporous carbons) を加え担持した (Scheme 1). 調製した触媒粉末を走査透過型電子顕微鏡で観察した。

得られた金属クラスターの酸化反応触媒能を検討するため、炭化水素であるインダンの酸化反応を酸素 1 気圧下 90°C で 6 時間行った (Scheme 2).

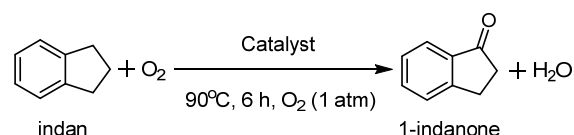
【結果と考察】TPM G4 dendrimer 溶液に各種金属塩溶液を徐々に滴下していき、その際の紫外可視吸収スペクトル変化を観察したところ、300 nm 付近のイミン由来の吸収の減少と、400 nm 付近の錯体由来の吸収の増加が観測された。これより、各種金属塩が dendrimer のイミン部位に配位していることが確認された。また、異なる複数の等吸収点が観測され、等吸収点のシフトに要した各金属塩の当量数と各世代のイミン数が一致した。これらより、各種金属塩が dendrimer のイミンと 1:1 で段階的錯形成することを確認した。

走査透過型電子顕微鏡による観察から、GMC 上に粒径 1.2—1.3 nm の金属クラスターが分散していることが明らかとなった。粒径分布が狭いことから、クラスターの構成原子数が制御されていることが示唆された。

インダンの酸化反応の触媒として、TPM G4 dendrimer を鋳型とした白金クラスター (Pt<sub>60</sub>@TPM G4/GMC)、銅—白金クラスター (Cu<sub>32</sub>Pt<sub>28</sub>@TPM G4/GMC) および銅—白金—金クラスター (Cu<sub>32</sub>Pt<sub>16</sub>Au<sub>12</sub>@TPM G4/GMC) を用い、また、市販のカーボン担持白金触媒 [aldrich, commercial Pt/C (10 wt%)] の触媒能も検討した (Fig. 3). 得られた生成物は <sup>1</sup>H NMR を用いて分析した。触媒活性の評価は TOF 値 [the turnover frequencies, (Cu + Pt + Au) atom<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] を用いた。これは触媒中の金属 1 原子が 1 時間で 1-indanone を何分子生成したかを示す値である。各触媒の TOF 値を比較したところ、銅—白金—金クラスターは市販白金触媒の 24 倍、白金クラスターの 6 倍の触媒活性を有することが確認された。白金、金、銅の 3 元金属クラスターとすることで TOF 値の大幅な向上がみられた。

#### 【参考文献】

- [1] K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature*, **415**, 509 (2002).
- [2] K. Takanashi, A. Fujii, R. Nakajima, H. Chiba, M. Higuchi, Y. Einaga, K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1563 (2007).
- [3] I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, K. Yamamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5830 (2011).



Scheme 2. Catalytic oxidation of indan.

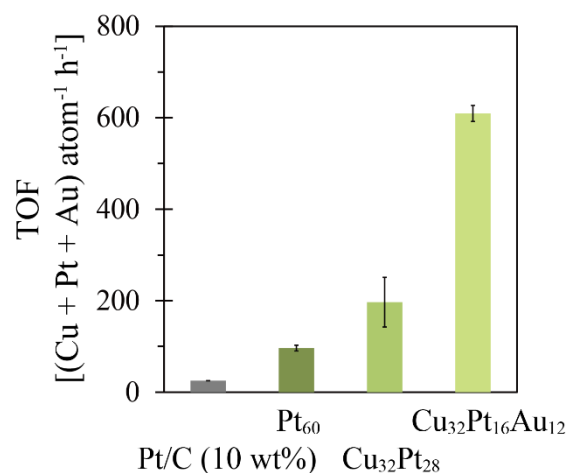


Fig. 3. TOFs of indan oxidation with different catalysts.

The turnover frequencies [(Cu+Pt+Au) atom<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] were normalized by the total molar amount of the metal content and were determined at six hours by <sup>1</sup>H NMR analysis using anisole as an internal standard.