T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	デンドリマーを鋳型とした特定原子数金属クラスターの精密合成と機能
Title(English)	Precise Synthesis and Functions of Metal Clusters Consisting of Specific Atomicity Using Dendrimers as a Template
著者(和文)	北澤啓和
Author(English)	Hirokazu Kitazawa
出典(和文)	学位:博士（理学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9738号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山元　公寿,穐田　宗隆,藤井　正明,今岡　享稔,竹内　大介
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9738号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）

論 文 要 約

近年、エネルギー分野、エレクトロニクス分野、医療分野など様々な分野における多くの課題を解決するための技術革新が広く望まれ、各国で精力的に技術開発に取り組んでいる。このような技術革新を起こすために、近年、大きな注目が集まっているのがナノテクノロジーであり、その中核を担うナノ先端材料の研究・開発は、その発展に大きく貢献できる可能性を有している。ナノ先端材料は、従来にはない新機能の発現などが期待でき、材料化学、生命化学、エレクトロニクス、機械工学など、多岐にわたり発展させる可能性を秘めている。ナノ先端材料の中でも、注目されている材料の一つに、金属クラスターがあげられる。金属の原子数が数個から数十個から構成される金属クラスターは、従来のバルク状の金属では見られない特異的な性質の発現が期待でき、そのサイズや構成原子数の違いでその性質も異なるため、合成する際に精密にサイズや構成原子数を制御する必要がある。その際に、サイズ制御等を目的に利用される合成法の一つに、樹状型高分子であるデンドリマーを鋳型として用いる合成法があげられる。デンドリマーの中でも、フェニルアゾメチン骨格を有するデンドリマー(DPA) は、剛直な骨格と分子内に電子密度勾配を有し、精密金属集積が可能であり、この特性を利用することで、原子数を精密に制御した金属クラスターの合成が可能となる。本研究では、この特性を利用し、DPA を鋳型とすることで精密に構成原子数を制御した金属クラスターの合成と機能解明を目的とした。従来の DPA よりも錯形成部位を一個だけ増やした新規 DPA を開発し、これらを鋳型として僅か一原子異なる Pt クラスターのつくりわけを試み、一原子の違いで酸素還元触媒活性を評価した。更に、様々な原子数の Pt クラスターを合成し、特異的に高い酸素還元触媒活性を有する原子数の探索を行った。この合成法を他金属元素へ拡張、新たに DPA を用いて Pd 原子数を精密に制御して集積し、サブナノ Pd クラスターの合成及び触媒機能の評価を試みた。第 1 章「デンドリマーの機能と金属クラスターの機能」では、デンドリマーの機能や、金属クラスターの機能について概説し、デンドリマーの金属クラスターを合成する際の鋳型としての有用性及び、金属クラスターのサイズや原子数を精密に制御する重要性について示し、本研究の意義を述べた。第 2 章「フェニルアゾメチンデンドリマー(DPA) の合成と金属集積」では、本研究で金属クラスターを合成する際に鋳型として用いる DPA の特徴から応用までを概説し、テトラフェニルメタンをコアとする DPA (TPM) の合成、及び、TPM に対する様々な金属塩との精密金属集積について、UV-vis タイトレーションにより解析を行い、TPM が特定原子数金属クラスターを合成するための鋳型として有用であることを確認した。更に、新たな金属種として Pd の精密金属集積の可能性についても評価及び解析し、TPM に対して Pd が、1:1 の放射状段階的に錯形成することを明らかにし、TPM が新たに Pd クラスターを合成するための鋳型となりうることを明らかにすることに成功した。第 3 章「魔法数クラスターを目指した新規デンドリマーの合成と金属集積」では、魔法数 13 原子の金属クラスターの合成を目指し、従来の TPM のコアの一部をピリジンに置換することで、新たに錯形成部位を 1 個だけ増やした新規 PyTPM の合成と、その錯形成挙動を評価することで、新規 PyTPM が魔法数 13 原子で構成された金属クラスターの鋳型となりうることを明らかにした。第 4 章「サブナノ貴金属クラスターの精密合成と構造」では、TPM G4 を鋳型として Pt_{12} クラスターと、PyTPM G4 を鋳型として魔法数 Pt_{13} クラスターを合成し、ESI-TOF-MS 及び XAFS を用い評価・解析することで各々の構成原子数及び、構造が異なり、魔法数 Pt_{13} クラスターが icosahedral 構造であることを明らかにし、僅か 1 原子の違いで Pt クラスターを作り分けることに成功した。また、TPM G4 を鋳型とした原子数制御金属クラスターの合成を新たな金属種である Pd に拡張し、TPM G4 を鋳型としてはじめてサブナノ Pd クラスターの合成を達成し、更にサイズ制御した Pd_{12}, Pd_{28}, Pd_{60} クラスターの合成にも成功した。第 5 章「サブナノ貴金属クラスターの触媒機能」では、僅か一原子異なる Pt クラスターの酸素還元触媒活性を評価し、2 倍以上の差があること、また、サブナノ領域における活性の決定因子が、クラスターの構造に起因することを解明した。更に、様々な原子数の Pt クラスターを合成し、サブナノ領域において特異的に高い酸素還元触媒活性を有する Pt クラスターの構成原子数と構造を特定することに成功した。また、TPM を鋳型とし、サイズ制御した Pd クラスターの触媒機能を評価し、触媒としての有用性を明らかにすることに成功した。第 6 章「総括」では、本研究で得られた研究成果をまとめ、本研究成果から考えられる今後の展望について述べた。