

ホウ素集積 dendrimer による還元カプセルの構築

(東工大化生研) ○神戸 徹也, 今岡 享稔, 山元 公寿

Synthesis of reducing capsules based on boron-assembled dendrimers
(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)

○Tetsuya Kambe, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto

【序論】 dendrimer は単一成分からなる樹状高分子であり、内部空間にゲスト分子を取り込むカプセル特性を有する。特に側鎖への金属集積を利用したナノ粒子構築は粒径分散を抑制できることから注目されている。

我々が開発したフェニルアゾメチン dendrimer は、中心に向け電子密度勾配が高くなる樹状高分子であり、内層から順に金属塩の集積が可能である。^[1] この内層からの段階的集積挙動を利用することで、構成原子数を精密に制御した金属クラスターを合成できることを見出した。^[2,3] しかしながらこの手法で合成できるクラスターは dendrimer への錯形成能が必須であり、バリエーション構築の障壁となっていた。

本研究では還元剤である BH_3 を dendrimer に集積させることで還元 dendrimer の構築を行った。この還元 dendrimer は作用する還元電子数を制御できるため、金属種によらず構成個数を規定した金属クラスターの構築が期待できる。(Figure 1)

【実験】テトラフェニルメタンコアのフェニルアゾメチン dendrimer (DPAG1, G2 and G4) に対し、4 等量の $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ を加え dendrimer に錯形成させた。(Figure 2) 最内層イミンへの錯形成を UV-vis, ^1H NMR タイトレーション、マスペクトルにより確認した。

4 等量の BH_3 を集積させた DPAG4 に対し、 AgCl および PtCl_4 を作用させることでクラス

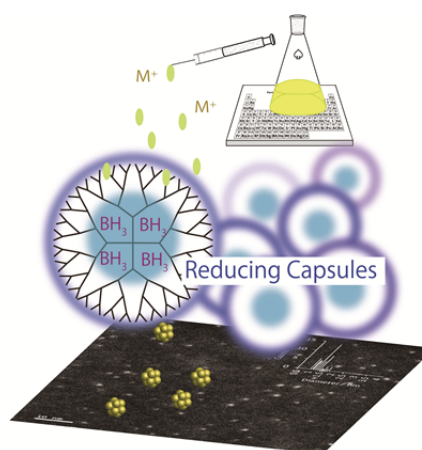


Figure 1. Cluster fabrication via RTDPAG4.

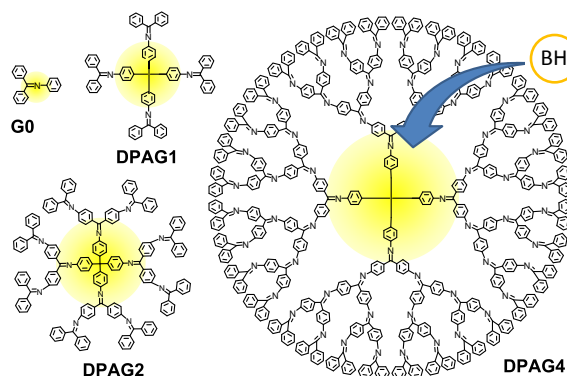


Figure 2. Introduction of BH_3 units into the DPAs.

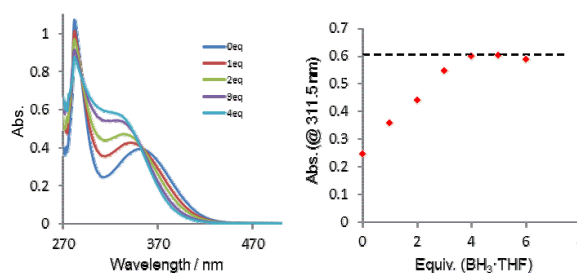


Figure 3. (a) UV-Vis absorption spectral change in DPAG1 during the addition of $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. (b) The absorption plots at 311.5 nm in (a).

ター構築を行った。 dendリマー内に集積された4分子のBH₃は24電子還元剤として働くことが期待される。AgClおよびPtCl₄との反応によるクラスター構築を検討した。得られたクラスターは走査透過型電子顕微鏡で観察し、粒径と分散を測定した。

【結果と考察】DPAG1溶液にBH₃·THF溶液を滴下し紫外可視吸収スペクトル変化を観察した。この変化は4等量で飽和した。(Figure 3) また、¹H NMRにより追従したところ、最外層オルト位¹Hの高磁場側へのシフトが観測された。このシフトはホウ素の配位によるDPAG1の電子供与を阻害したためと考えられる。さらにESI-Tof MSスペクトルにより、[4BH₃@DPAG1-H]⁺に相当するピークが観測された。上記内容により、DPAG1へのBH₃の精密な配位集積が明らかとなった。この集積挙動はDPAG2およびG4でも同様に観測された。(Figure 4) BH₃の錯形成定数はBF₃と比較して弱いことが分かった。

4等量のBH₃を集積させたDPAG4 (4BH₃@DPAG4)はBH₃の還元特性に基づく24電子の還元能を有している。従って、反応させる金属の価数に従ったクラスター個数の制御が期待できる。そこでAg(I)であるAgCl、およびPt(IV)であるPtCl₄との反応を検討した。反応後のサンプルをTEMグリッドに担持して観測した結果、いずれもクラスターを生成していることが分かった。それぞれの粒径は1.2 ± 0.2 nm, 0.67 ± 0.14 nmとなり、Ag₂₄およびPt₆クラスターとして妥当なサイズであることが分かった。(Figure 5)

【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] K. Yamamoto, T. Imaoka *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1127 (2014).

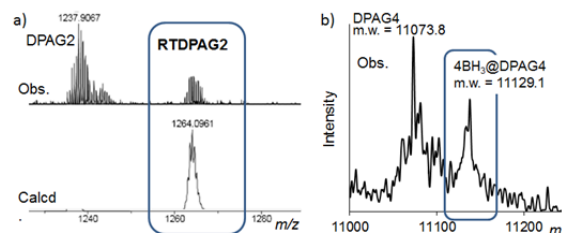


Figure 4. (a) ESI-Tof MS spectra of 4BH₃@DPAG2. (b) A MALDI MS spectrum for 4BH₃@DPAG4.

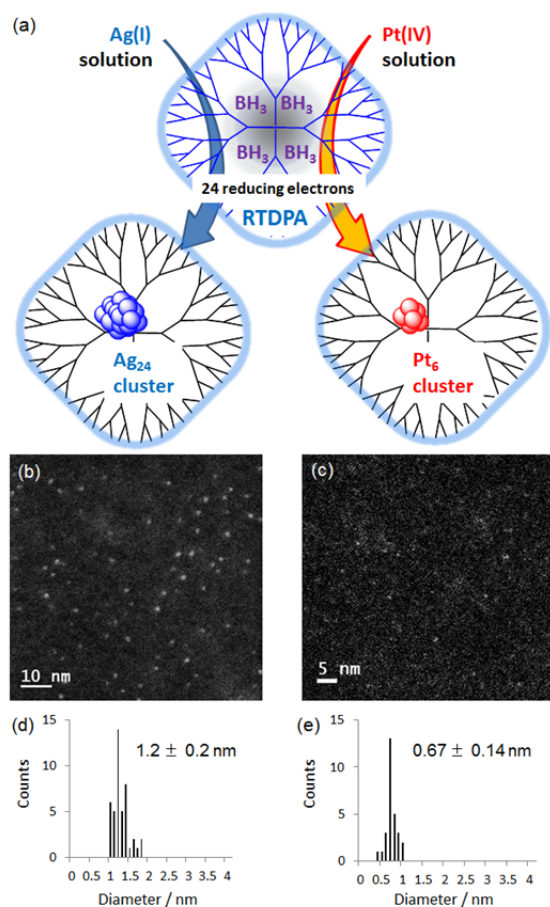


Figure 5. (a) Illustration of cluster fabrication process using RTDPAs with 24 reducing electrons. STEM images and size dispersions of (b, d) Ag₂₄ and (c, e) Pt₆.