

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6497680号
(P6497680)

(45) 発行日 平成31年4月10日(2019.4.10)

(24) 登録日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 255/03 (2006.01)

C O 7 C 255/03 C S P

C O 7 C 253/30 (2006.01)

C O 7 C 253/30

C O 7 F 1/02 (2006.01)

C O 7 F 1/02

C O 7 F 5/02 (2006.01)

C O 7 F 5/02

F

C O 7 F 13/00 (2006.01)

C O 7 F 13/00

A

請求項の数 14 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2016-2669 (P2016-2669)
 (22) 出願日 平成28年1月8日(2016.1.8)
 (65) 公開番号 特開2016-128447 (P2016-128447A)
 (43) 公開日 平成28年7月14日(2016.7.14)
 審査請求日 平成30年9月3日(2018.9.3)
 (31) 優先権主張番号 14/593, 371
 (32) 優先日 平成27年1月9日(2015.1.9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 507342261
 トヨタ モーター エンジニアリング ア
 ンド マニュファクチャリング ノース
 アメリカ, インコーポレイティド
 アメリカ合衆国、75024 テキサス州
 、プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド
 クォーターズ・ドライブ、6565
 (73) 特許権者 516011154
 ザ・ユニバーシティ・オブ・マニトバ
 THE UNIVERSITY OF M
 ANITOBA
 カナダ、アール・3・ティ 2・エヌ・2
 マニトバ州、ウィニペグ、アドミニスト
 レーション・ビルディング、207

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼロ価元素と水素化物とニトリルとを含む試薬錯体およびその形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式：

$$Q^0 \cdot X_y \cdot L_z$$

を有する錯体を含む組成物であって、

式中、 Q^0 は、ゼロ価元素であり、 X は、水素化物であり、 y は、ゼロより大きい整数
 または分数であり、 L は、ニトリルであり、 z は、ゼロより大きい整数または分数であり、

前記水素化物は、二元の金属水素化物、二元のメタロイド水素化物、複合金属水素化物
 、および複合メタロイド水素化物のうちいずれか1つである、組成物。

【請求項 2】

 Q^0 は、遷移金属である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

 Q^0 は、マンガンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

 X は、水素化ホウ素リチウムである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

 L は、ドデカンニトリルである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

 y および z の各々は、4 以下である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

ゼロ価金属を含有する調製物と、水素化物と、ニトリルとを含む混合物をボールミリングするステップを含む試薬錯体を合成するための方法。

【請求項 8】

前記水素化物は、複合金属水素化物または複合メタロイド水素化物である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記水素化物は、水素化ホウ素リチウムである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記水素化物と前記ゼロ価金属を含有する調製物とは、実質的に等モル比で混合される、請求項 7 に記載の方法。 10

【請求項 11】

前記水素化物は、4 倍以下のモル過剰量で、ゼロ価金属を含有する調製物と混合される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ボールミリングするステップは、無酸素環境、無水環境、または無水無酸素環境の下で行われる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記ゼロ価金属を含有する調製物は、遷移金属を含有する調製物である、請求項 7 に記載の方法。 20

【請求項 14】

前記ゼロ価金属を含有する調製物は、マンガンを含有する調製物である、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野

本発明は、一般的に、1 つ以上の水素化物分子および 1 つ以上のニトリル化合物と安定に複合したゼロ価元素を含む試薬錯体およびその錯体を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

背景

従来の開示は、一般式 $Q^0 \cdot X_y$ を有する新規試薬錯体を記載している。式中、 Q^0 は、ゼロ価元素（すなわち、元素状態固体）であり、 X は、 $LiBH_4$ などの水素化物分子である。AERC（陰イオン元素還元性錯体）とも称され得るこの種類の試薬錯体は、ゼロ価元素 Q^0 を含むナノ粒子の容易かつ再現性のある合成に有用であると示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

このような AERC に対して、その反応性を向上させる修飾が望まれるであろう。 40

【課題を解決するための手段】

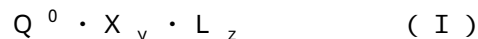
【0004】

概要

結合型試薬錯体と、結合型試薬錯体を用いて合成されたナノ粒子とが開示されている。

【0005】

一局面において、組成物が開示されている。この組成物は、式 I を有する錯体を含む組成物であって、



式中、 Q^0 は、ゼロ価元素であり、 X は、水素化物であり、 y は、ゼロより大きい整数または分数であり、 L は、ニトリルであり、 z は、ゼロより大きい整数または分数である 50

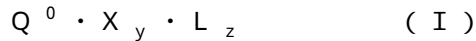
。いくつかの変形例において、ゼロ価元素は、非金属またはメタロイド元素である。いくつかの例において、水素化物は、水素化ホウ素リチウムであってもよく、 y および z の各々は、約 4 以下であってもよい。

【0006】

別の局面において、結合型試薬錯体を製造するための方法が開示されている。この方法は、ゼロ価元素を含有する調製物と、水素化物分子と、ニトリル化合物とを含む混合物をボールミリングするステップを含む。必要に応じて、混合物中に有機溶媒を追加することができる。

【0007】

さらに別の局面において、方法によって製造された組成物が開示されている。この組成物は、式 I を有する錯体を含み、



式中、 Q^0 は、ゼロ価元素であり、 X は、水素化物であり、 L は、ニトリルであり、 y は、ゼロより大きい整数または分数であり、 z は、ゼロより大きい整数または分数である。組成物を製造する方法は、ゼロ価元素と水素化物分子とニトリル化合物とを含有する調製物を含む混合物をボールミリングするステップを含む。

【0008】

本発明のさまざまな局面および利点は、添付の図面に関連して理解される以下の実施形態に関する以下の詳細な説明からより明らかになり、より容易になるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】代表的なニトリル、代表的な水素化物、およびニトリルと水素化物とを有する本開示の結合型試薬錯体を示す3つの赤外線 (IR) スペクトルである。

【図2A】マンガン粉末のX線光電子スペクトルである。

【図2B】非結合型試薬錯体 $Mn^0 \cdot (LiBH_4)_2$ のX線光電子スペクトルである。

【図2C】図1の結合型試薬錯体 $Mn^0 \cdot (LiBH_4)_3 \cdot [CH_3(CH_2)_{10}CN]_3$ のX線光電子スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

詳細な説明

本発明は、元素状態ナノ粒子の合成に有用な結合型試薬錯体、および結合型試薬錯体を形成する方法を提供する。結合型試薬錯体は、ゼロ価元素と、水素化物分子と、ニトリルとを含む。結合型試薬錯体を形成する方法は、上記した各成分を含む混合物をボールミリングするステップを含む。ニトリルを含むことによって、得られた結合型試薬錯体は、非結合型試薬錯体に比べて、その後のナノ粒子の形成の反応性を向上させることができる。

【0011】

「ゼロ価」または「ゼロ価元素」という用語は、本明細書に使用される場合、酸化状態がゼロである状態を指す。より一般的に、「ゼロ価」という用語は、本明細書に使用される場合、元素状態にある材料の状態を指す。

【0012】

「元素」という用語は、本明細書に使用される場合、周期表の任意の元素を指す。具体的には、「元素」という用語は、使用条件下ゼロ価で存在する固体または液体である任意の元素を指す。より具体的には、「元素」という用語は、本明細書に使用される場合、たとえば 25 および 1 気圧などの温度および圧力の標準条件の下で、固体または液体である任意の元素を指す。

【0013】

「金属元素」という用語は、金属、ランタニドまたはメタロイドを指す。「金属」は、アルカリ土類金属、アルカリ金属、遷移金属またはポスト遷移金属を指すことができる。「遷移金属」という用語は、第3族～第12族のDブロック金属を指すことができる。「ポスト遷移金属」という用語は、第13族～第16族の金属を指すことができる。「メタ

10

20

30

40

50

ロイド」という用語は、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、テルル、またはポロニウムのいずれかを指すことができる。

【 0 0 1 4 】

「水素化物」または「水素化物分子」という用語は、本明細書に使用される場合、水素陰イオンドナーとして機能することができる任意の分子種を指す。異なる例において、水素化物は、本明細書に言及される場合、二元の金属水素化物または「水素化物塩」（たとえば、 NaH または MgH_2 ）、二元のメタロイド水素化物（たとえば、 BH_3 ）、複合金属水素化物（たとえば、 LiAlH_4 ）、または複合メタロイド水素化物（たとえば、 LiBH_4 または $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{BH}$ ）であってもよい。いくつかの例において、水素化物は、 LiBH_4 である。いくつかの変形例において、上述した用語「水素化物」は、対応する重水素化物またはトリチウム化物を含む。

10

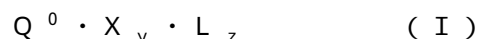
【 0 0 1 5 】

「ニトリル」という用語は、本明細書に使用される場合、式 $\text{R}-\text{CN}$ を有する分子を指す。異なる実現例において、 R は、置換されたアルキル基またはアリール基もしくは非置換のアルキル基またはアリール基であってもよい。これらのアルキル基またはアリール基は、直鎖、分岐または環状のアルキル基またはアルコキシ基、もしくは単環または多環のアリール基またはヘテロアリール基を含むがこれらに限定されない。いくつかの実現例において、ニトリルの R 基は、直鎖アルキル基である。1つの特定の実現例において、ニトリルは、ドデカンニトリルまたはウンデシルシアン化物とも呼ばれる $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$ である。

20

【 0 0 1 6 】

開示された組成物は、式 I を有する錯体を含む。



式中、 Q^0 は、ゼロ価元素であり、 X は、水素化物であり、 y は、ゼロより大きい整数または分数である。以下、式 I を有する錯体は、代わりに、「結合型試薬錯体」または LAE RC （結合型陰イオン元素試薬錯体）として称される。

【 0 0 1 7 】

式 I 中の y の値は、錯体中のゼロ価元素状態原子に対する水素化物分子の化学量論比を規定する。 y の値は、ゼロより大きい任意の整数または分数を含むことができる。いくつかの例において、 y は、4 以下であってもよい。いくつかの特定例において、 y は、3 に等しくしてもよい。

30

【 0 0 1 8 】

式 I 中の z の値は、錯体中のゼロ価元素状態原子に対するニトリル分子の化学量論比を規定する。 z の値は、ゼロより大きい任意の整数または分数を含むことができる。いくつかの例において、 z は、4 以下であってもよい。いくつかの特定例において、 z は、3 に等しくしてもよい。いくつかの例において、 y は、 z に等しくしてもよい。

【 0 0 1 9 】

上述したように、結合型試薬錯体は、式 $\text{Q}^0 \cdot \text{X}_y$ （ Q 、 X および y は、上記と同様である）を有する従来に開示された非結合型試薬錯体と比較して、反応性を向上させることができる。いかなる特定の理論に拘束されるものではないが、ニトリルを包含することによって、より小さく、より均一な粒径または形の試薬、さもなければより好ましい粒径または形の試薬を提供できると考えられる。

40

【 0 0 2 0 】

本開示の結合型試薬錯体は、任意の超分子構造を有してもよく、超分子構造を有しなくてもよい。たとえば、結合型試薬錯体は、水素化物分子および/またはニトリル化合物により散在させられた多くのゼロ価元素状態原子の超分子クラスタとして存在することができる。結合型試薬錯体は、ゼロ価元素状態原子のクラスタとして存在し、クラスタの表面が水素化物分子および/またはニトリル化合物により被覆されることができる。結合型試薬錯体は、個体のゼロ価元素状態原子として存在し、これらのゼロ価元素状態原子の各々は、互いに分子間の結合がほとんどなくまたは全くないが、式 I を有する水素化物分子お

50

よびニトリル化合物に結合されている。これらの微細構造または式 I と一致する他の微細構造のいずれかが本開示の範囲に含まれるように意図される。

【0021】

さらに、上述した種類の結合型試薬錯体を合成する方法が開示される。この方法は、ゼロ価金属を含有する調製物と、水素化物分子と、ニトリルとを含む混合物をボールミリングするステップを含む。一般的には、この方法を実施することにより、上記種類の結合型試薬錯体および上記式 I によって規定された分子式を有する結合型試薬錯体は、製造される。

【0022】

いくつかの例において、ボールミリングするステップは、アルゴン環境または真空環境などのような無酸素環境、無水環境、または無酸素無水環境の下で行うことができる。無酸素および/または無水環境は、得られた結合型試薬錯体の望ましくない酸化を潜在的に制限することができる。

【0023】

いくつかの例において、ボールミリングされる混合物は、モル比 1 : 1 : 1 のゼロ価元素状態原子と水素化物分子とニトリル化合物とを含むことができる。いくつかの例において、混合物は、ゼロ価元素状態原子に対してモル過剰量の水素化物分子またはニトリル化合物もしくはその両方を含むことができる。いくつかのこのような例において、モル過剰量は、約 4 倍以下であってもよい。いくつかの例において、ボールミリングされる混合物は、モル比 1 : 3 : 3 のゼロ価元素原子と水素化物分子とニトリル化合物とを含むことができる。

【0024】

ゼロ価元素を含有する調製物は、実質的にゼロ価金属からなる任意の組成物であってもよい。多くの例において、ゼロ価元素を含有する調製物は、表面積対質量比が高い形態でゼロ価金属を含む。いくつかの例において、ゼロ価元素は、粉末状である。よって、ゼロ価元素を含有する調製物は、高度多孔質の元素状態固体、ハニカム構造を有する元素状態固体または高表面積対質量比を有する他の調製物であると考えられる。

【0025】

いくつかの例において、ゼロ価元素を含有する調製物は、粉末状の遷移金属元素などのゼロ価遷移金属を含有する調製物である。適切な遷移金属は、カドミウム、コバルト、銅、クロム、鉄、マンガン、金、銀、プラチナ、チタン、ニッケル、ニオブ、モリブデン、ロジウム、パラジウム、スカンジウム、バナジウムおよび亜鉛を含むがこれらに限定されない。いくつかの例において、ゼロ価金属を含有する調製物は、ゼロ価ポスト遷移金属を含むことができる。適切なポスト遷移金属は、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スズ、タリウム、鉛またはビスマスを含む。いくつかの実施例において、ゼロ価元素を含有する調製物は、ゼロ価マンガンを含む調製物であってもよい。

【0026】

任意の特定の理論に拘束されるものではないが、開示された結合型試薬錯体中のニトリル (L) は、ゼロ価元素および/または試薬錯体の粒子サイズをアブレートする、さもなければ減少することを補助するように機能することができると考えられる。

【0027】

一例において、元素状態マンガン粉末は、1 : 3 : 3 のモル比で、水素化ホウ素リチウムおよびドデカンニトリルと結合させることができる。化合物に溶媒を添加した後、不活性環境中で 4 時間ボールミリングすることができる。得られた製品は、 $Mn^0 \cdot Li(BH_4)_3 \cdot [CH_3(CH_2)_{10}CN]_3$ 錯体である。図 1 は、ドデカンニトリル、水素化ホウ素リチウムおよび $Mn^0 \cdot Li(BH_4)_3 \cdot [CH_3(CH_2)_{10}CN]_3$ 錯体の赤外線 (IR) スペクトルを示している。図 1 に示すように、結合型試薬錯体は、ニトリルのスペクトルおよび水素化物のスペクトルに比べて、いくつかのピークシフトおよび/または新しいピークを有し、結合型試薬錯体の形成を示す。たとえば、結合型試薬錯体のスペクトルに存在した約 1147 cm^{-1} 、 1163 cm^{-1} および 2978 cm

10

20

30

40

50

-1 を中心にする新しいピークは、ニトリルまたは水素化物のスペクトルには存在しない。

【0028】

図2A～2Cは、元素状態マンガンのマンガン領域のX線光電子スペクトル、ニトリルを含まない（非結合型）試薬錯体 $Mn^0 \cdot Li(BH_4)_2$ のX線光電子スペクトル、および本開示の結合型試薬錯体 $Mn^0 \cdot Li(BH_4)_3 \cdot [CH_3(CH_2)_{10}CN_3]$ のX線光電子スペクトルをそれぞれ示している。それぞれの図において、最大である実線は、取得したスペクトルを表し、種々の破線または点線は、デコンボリューションピークを表す。従来に開示した図2Bの $Mn^0 \cdot Li(BH_4)_2$ 試薬錯体は、ニトリルが存在なしで、マンガン粉末および水素化ホウ素リチウム混合物をボールミリングすることにより製造された。図2Cのスペクトルと、図2Aおよび図2Bのスペクトルとの比較は、結合型試薬錯体の形成を再度サポートする。たとえば、図2Aのマンガン粉末のスペクトルに比較して、図2Cの結合型試薬錯体のスペクトルは、約 637.95 eV を中心にした新しいピークを有する。

10

【0029】

また、結合型試薬錯体を合成するための開示された方法により製造された式Iを有する結合型試薬錯体も開示されている。結合型試薬錯体および結合型試薬錯体を合成する方法は、上記に記載されている。

【0030】

また、留意すべきことは、本開示の結合型試薬錯体は、ゼロ価元素 Q^0 を含むナノ粒子の合成に適した試薬であることである。たとえば、 Q^0 がゼロ価金属である場合、 M^0 および第2の陽イオン金属 M^+ を結合型試薬錯体に添加すると、混合物は、金属 M^0 および M^+ をゼロ価に還元した M からなる合金から自発に金属ナノ粒子を形成することができる。

20

【0031】

本発明は、以下の実施例に関連して示される。理解すべきことは、これらの実施例は、本発明の特定の実施形態を例示するために提供され、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないことである。

【0032】

実施例1 $Mn^0 \cdot Li(BH_4)_3 \cdot [CH_3(CH_2)_{10}CN_3]$ の合成

30

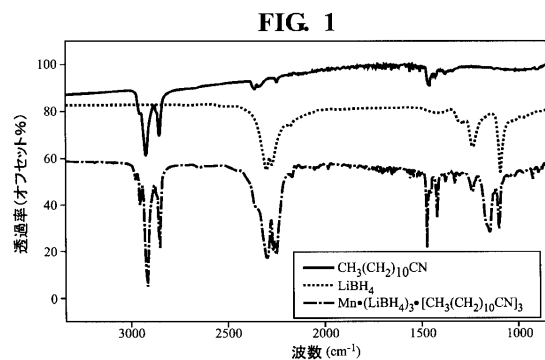
0.496 g のマンガン粉末、 0.592 g の水素化ホウ素リチウム、 4.912 g のドデカンニトリルおよび 6 mL のトルエンは、アルゴン環境の下で、ボールミリングジャーに添加される。混合物は、 300 rpm で4時間ボールミリングされる。得られた錯体のIRスペクトルは、図1に示され、得られた錯体のXPSスペクトルは、図2Cに示される。

【0033】

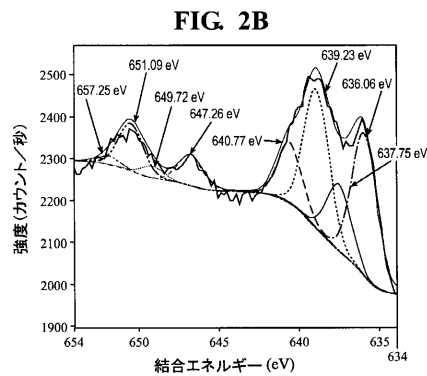
上記の説明は、現在最も実用的な実施形態であると考えられるものに関連する。しかしながら、理解すべきことは、本開示は、これらの実施例に限定されず、すべての修正および等価な構造を包含するように法律上許可される最も広い解釈に従った添付の特許請求の範囲の精神および範囲内に含まれる種々の修正および等価な構成を含むように意図されている。

40

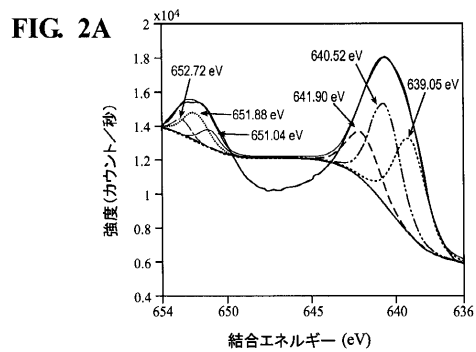
【図 1】



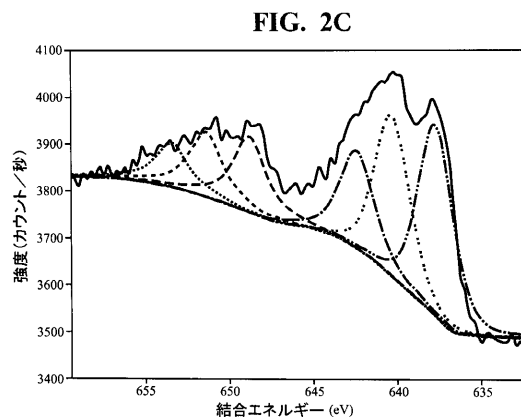
【図 2 B】



【図 2 A】



【図 2 C】



フロントページの続き

- (74)代理人 110001195
特許業務法人深見特許事務所
- (72)発明者 マイケル・ボール・ロー
アメリカ合衆国、41018 ケンタッキー州、アーランガー、アトランティック・アベニュー、25、トヨタ・モーター・エンジニアリング・アンド・マニュファクチャリング・ノース・アメリカ、インコーポレイティド内
- (72)発明者 エリザベス・マリー・スコロパタ
カナダ、アール・3・ティ 2・エヌ・2 マニトバ州、ウィニペグ、アドミニストレーション・ビルディング、207
- (72)発明者 ヤロスラフ・スティーブン・ウロシズンスキジ
カナダ、アール・3・ティ 2・エヌ・2 マニトバ州、ウィニペグ、アドミニストレーション・ビルディング、207
- (72)発明者 ヨハン・アレクサンダー・バン・リーロップ
カナダ、アール・3・ティ 2・エヌ・2 マニトバ州、ウィニペグ、アドミニストレーション・ビルディング、207

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 特開2006-152376(JP, A)
特開2015-074829(JP, A)
特開2016-128447(JP, A)
特開2016-018786(JP, A)
国際公開第2012/008206(WO, A1)
米国特許出願公開第2016/0200753(US, A1)
特開2015-178677(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 255/03
C07C 253/30
C07F 1/02
C07F 5/02
C07F 13/00