

原子数規定パラジウムナノ粒子の合成及び機能

○幸福 卓¹⁾, 北澤 啓和¹⁾, アルブレヒト 建¹⁾, 田 旺帝²⁾, 今岡 享稔¹⁾, 山元 公寿¹⁾
 (東京工業大学資源化学研究所¹⁾, 国際基督教大学²⁾)

Palladium Nanoparticle Using Phenylazomethine Dendrimer As an Atom Number Controlling Template

(Chem. Res. Lab., Tokyo Tech¹ · ICU²) ○KOFUKU, Taku¹; KITAZAWA, Hirokazu¹; ALBRECHT, Ken¹; CHUN, Wang jae²; IMAOKA, Takane¹; YAMAMOTO, Kimihisa¹

1.序論

レアメタルを効率よく利用する技術が求められている近年において、その打開案の一つとして金属ナノ粒子が注目されている。そのような金属粒子のサイズを制御するための手法として、 dendrimer が利用されている。 dendrimer はその骨格に錯形成部位を導入することができ、金属との錯形成を利用して、金属ナノ粒子合成の鋳型としての利用が可能である。当研究室で開発したフェニルアゾメチン dendrimer (TPM G4) は内側のイミン基から放射状段階的に金属ルイス酸との錯形成を行う。これにより金属の原子数を精密に制御した金属ナノ粒子の合成が可能となる (Figure 1)。本研究では剛直な構造を持つ TPM G4 と柔軟な構造を持つポリアミドアミン dendrimer (PAMAM-OH G4) を鋳型として合成した Pd ナノ粒子鈴木-宮浦カップリング反応において、異なる構造を持つ dendrimer を用いることによる触媒能の比較を行った。

2.実験

2-1 TPM G4 と Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の錯形成挙動

TPM G4 dendrimer (chloroform: acetonitrile=1:1) に対し、Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ を滴下し、UV-vis タイトレーションを行った。その結果、4つの異なる等吸収点のシフトが確認できた。また各等吸収点の変化に要した Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の当量数と内層イミン数の一致から、内層から段階的に錯形成することが確認できた。

2-2 Pd ナノ粒子の調製

Figure 2 に示すように、TPM G4 及び PAMAM-OH G4 の二種類の dendrimer に対して 60 当量のパラジウムを錯形成させた。そして NaBH₄ を用いて還元させ、パラジウム原子 60 個からなる Pd₆₀@TPM G4 及び Pd₆₀@PAMAM-OH G4 を合成した。

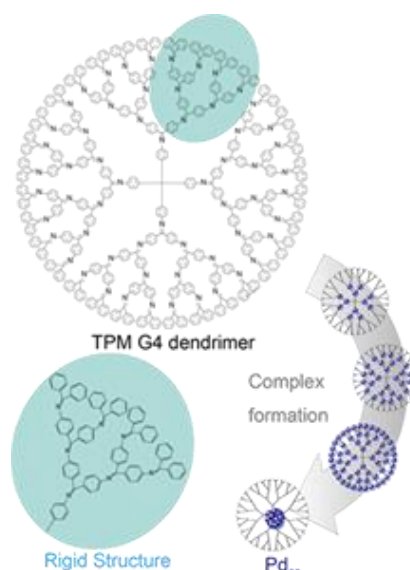


Figure 1 TPM G4 による Pd ナノ粒子の合成

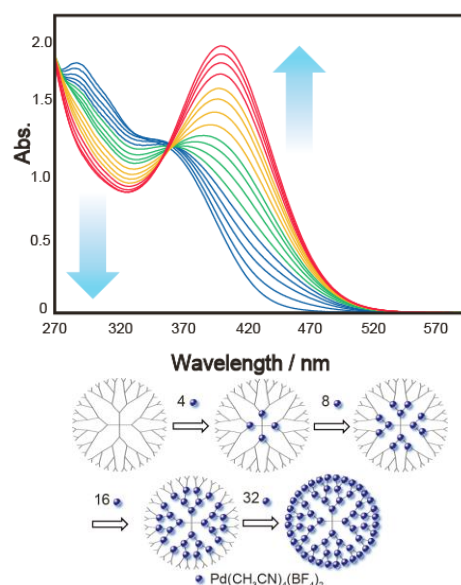


Figure 2 TPMG4 と Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ との UV-vis タイトレーション

2-3 TEM による観察

Pd₆₀@TPM G4 と Pd₆₀@PAMAM-OH G4 の触媒機能を比較する際に、各々の粒径が異なっていると明確な議論が困難となるため、Pd ナノ粒子の粒径を TEM を用いて観察しました。得られた TEM の画像 (Figure 3 (a), (c)) からそれぞれの Pd ナノ粒子の粒径分布を導き出した (Figure 3 (b), (d))。それぞれの粒径を比較した結果、Pd₆₀@PAMAM-OH G4 の粒径が Pd₆₀@TPM G4 と同程度のサイズであることが確認できた。またどの粒径分布も分布の広がり小さく、サイズ制御がなされていることが判明した。

2-4 触媒への応用

合成した Pd ナノ粒子の触媒活性の比較を行った。凝集の抑制のため、それぞれの Pd ナノ粒子をグラファイト化メソポーラスカーボンに担持させた (Figure 4)。Pd ナノ粒子の触媒機能を鈴木-宮浦クロスカップリング反応に用いて評価した (Scheme 1)。触媒活性の評価は TOF (turnover frequencies) で行った。その結果、溶媒の性質によって、触媒活性の優劣が変化することが判明した (Table 1)。

これらの結果のから、PAMAM-OH G4 はエタノールのようなプロトン性の極性溶媒中では、その骨格が単結合からなるため、周囲の PAMAM-OH G4 の構造が緩み、触媒として機能しやすくなったと考えられる。また逆に、アセトンのような非プロトン性の極性溶媒中では、PAMAM-OH G4 は構造が混み合ってしまう、基質のアクセスを阻害するため、活性が低下すると思われる。一方で TPM G4 は剛直な骨格を持つため、TPM G4 は溶媒による構造変化を受けにくく、一定の触媒機能を維持していると考えられる。

3.結果と考察

Pd ナノ粒子を TPM G4 を用いて精密にサイズを制御することができた。また Pd が TPM G4 に対して段階的に錯形成を行うことが判明した。そして鈴木クロスカップリング反応に利用した際に PAMAM-OH G4 と比較すると、非プロトン性の極性溶媒中では、TPM G4 の剛直な骨格と内部空間が触媒として優位に機能していることが新たに明らかとなった。

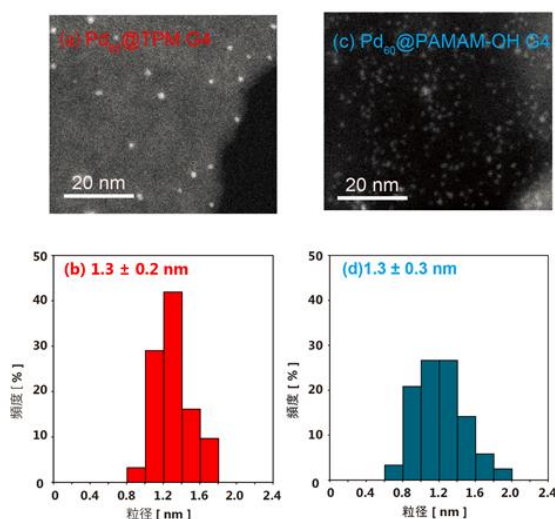


Figure 3 二種類の Pd₆₀ の TEM 図

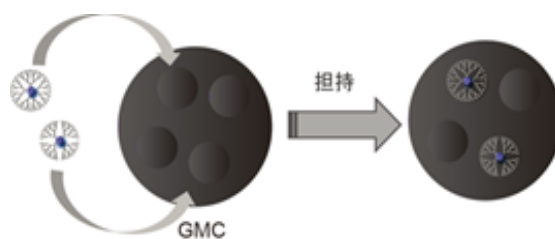
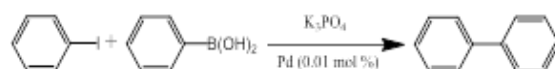


Figure 4 Pd ナノ粒子の GMC への担持



Scheme 1 鈴木 - 宮浦クロスカップリング反応

Table 1 鈴木 - 宮浦クロスカップリング反応における溶媒と活性の相関

Entry	溶媒	TOF [atom (Pd) ⁻¹ h ⁻¹]	
		Pd ₆₀ @TPM G4	Pd ₆₀ @PAMAM-OH G4
1	EtOH	13475	18463
2	DMF	1381	327
3	Acetone	440	71
4	Acetonitrile	5939	3269
5	THF	3171	315