

種々のデンドリマーを鋳型とした サイズ制御パラジウムナノ粒子の合成と触媒機能

¹JST-ERATO, ²東工大化生研, ³国際基督教大

○北澤啓和¹, 幸福卓², アルブレヒト建², 田旺帝³, 今岡享稔², 山元公寿²

Synthesis and Catalytic Function of Size-Controlled Palladium Nanoparticles Using Various Dendrimers as a Template

○Hirokazu Kitazawa¹, Taku Kofuku², Ken Albrecht², Wang-Jae Chun³,
Takane Imaoka², Kimihisa Yamamoto²

¹JST-ERATO, Japan

²Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

³Graduate School of Arts and Sciences, International Christian University, Japan

【Abstract】

Precise control of the size, surface, and electron state of metal nanoparticles is important for revealing their catalytic function. In this study, Pd nanoparticles were synthesized using a fourth-generation dendritic phenylazomethine (TPM G4) and a fourth-generation polyamidoamine dendrimer (PAMAM-OH G4). We discuss the effect of template dendrimer on the catalytic function of Pd nanoparticles in Suzuki-Miyaura cross coupling reaction. As a result, we found that the catalytic activity of Pd nanoparticles using TPM G4 that has rigid structure as a template and Pd nanoparticles using PAMAM-OH G4 that consists of flexible structure as a template varied according to the reaction solvents in Suzuki-Miyaura cross coupling reaction.

【序】

ナノ粒子の触媒機能は、粒径・周囲環境・電子状態等により大きく異なるため、これらを精密に制御することは、触媒機能を理解する上で重要な課題である。ナノ粒子の周囲環境による触媒機能への影響を厳密に比較・議論する上で、精密に粒径を制御し合成することが重要で、その手法の一つとして、樹状高分子 (デンドリマー) を鋳型とした合成法が知られている[1], [2]。本研究では、デンドリマーによる粒径の制御合成法に着目し、更に、剛直で疎水的な骨格からなるフェニルアゾメチンデンドリマー (TPM G4) 及び、柔軟で親水的な骨格からなるポリアミドアミンデンドリマー (PAMAM-OH G4) を鋳型とし、精密に粒径を揃えたデンドリマー内包 Pd ナノ粒子の鈴木-宮浦カップリング反応における周囲環境 (溶媒) の触媒機能への影響を議論した。

【方法 (実験・理論)】

TPM G4 に対する $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ の錯形成挙動を、UV-vis スペクトルを用いて評価した。TPM G4 に対し 60 当量の $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ を錯形成させ、 NaBH_4 を用いて還元を行い、TPM G4 を鋳型として合成した Pd ナノ粒子 ($\text{Pd}_{60}@\text{TPM G4}$) の電子状態を X 線光電子分光法、粒径を HAADF-STEM、内部構造を X 線吸収微細構造 (XAFS)

を用いて評価した。また、PAMAM-OH G4 を鋳型とした Pd ナノ粒子 (Pd₆₀@PAMAM-OH G4) の合成を既報に従い[3], [4]、PAMAM-OH G4 に対し 60 当量の K₂PdCl₄ を錯形成させ、NaBH₄ を用いて還元を行い、Pd₆₀@TPM G4 同様に各種評価した。得られた Pd₆₀@TPM G4 及び Pd₆₀@PAMAM-OH G4 の鈴木-宮浦カップリング反応に対する触媒機能を評価した。

【結果・考察】

TPM G4 に対する Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の錯形成挙動を、UV-vis タイトレーションを行い評価した。得られたスペクトルにおいて、4 点の等吸収点を確認できた (Fig. 1 (a))。等吸収点の変化に要した Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ の当量数は、4, 8, 16 及び 32 当量と、TPM G4 の各層のイミン数 4, 8, 16 及び 32 個と一致することから、Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂ は錯形成が内層の第 1 層目から外層の第 4 層目の順で 1:1 の放射状段階的に錯形成していることを確認した (Fig. 1 (b))。

各々の dendrimer を鋳型とした Pd ナノ粒子の粒径を HAADF-STEM により評価し、ほぼ同サイズの Pd₆₀@TPM G4 (1.3 ± 0.2 nm) 及び、Pd₆₀@PAMAM-OH G4 (1.3 ± 0.3 nm) で得られていることを確認した。これらの触媒機能を各種溶媒中で、鈴木-宮浦カップリング反応に用いて比較した。その結果、プロトン性極性溶媒中では Pd₆₀@PAMAM-OH G4、非プロトン性極性溶媒中では Pd₆₀@TPM G4 の活性が各々有利であることが見出された (Table. 1)。この触媒活性の相違は、XAFS 等の結果から、各々の dendrimer の骨格の相違による Pd ナノ粒子への周囲環境の影響が考えられる。

【参考文献】

- [1] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Cheehik, L. K. Christensen, *Acc. Chem. Res.* **34**, 181 (2001).
- [2] K. Yamamoto, T. Imaoka, *Acc. Chem. Res.* **47**, 1127 (2014).
- [3] M. Zhao, R. M. Crooks, *Angew Chem. Int. Ed.* **38**, 364 (1999).
- [4] Y. Li, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8938 (2001).

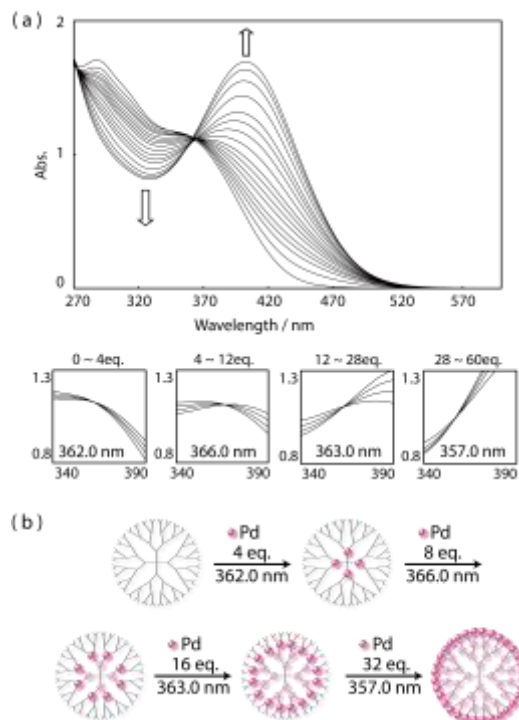
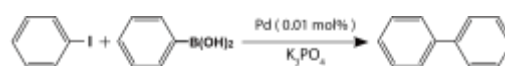


Fig.1 (a) UV-vis titration of TPM G4 and Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂. **(b)** Stepwise radial complexation of TPM G4 and Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂.

Table. 1 Suzuki-Miyaura cross coupling reaction of arylhalide with phenylboronic acid using Pd₆₀@TPM G4 and Pd₆₀@PAMAM-OH G4 as catalysts.



Solvent	TOF [atom (Pd) ⁻¹ h ⁻¹] ^a	
	Pd ₆₀ @TPM	Pd ₆₀ @PAMAM-OH G4
EtOH	13745	18463
1, 4-Dioxane	699	1071
THF	3171	315
DMSO	646	437
Acetonitrile	5939	3269
DMF	1315	423
Acetone	727	119

^a Yield obtained from GC. TOF (the turnover frequencies) values were determined on the basis of the yield of biphenyl.