

固定化サブナノ金属クラスターの製品化に向けた簡便調製法の開発 Development of Facile Preparation Method of Subnano Metal Clusters for Commercialization

金田 清臣^{a,b}, 水垣 共雄^b, 満留 敬人^b, 實川 浩一郎^b
Kiyotomi Kaneda^{a,b}, Tomoo Mizugaki^b, Takato Mitsudome^b, Koichiro Jitsukawa^b

^a大阪大学太陽エネルギー化学研究センター, ^b大阪大学大学院 基礎工学研究科
^{a,b}OSAKA UNIVERSITY

球状多分岐高分子である dendrimer を用いるサブナノサイズのパラジウムクラスター調製法の開発を行い、XAFS 法によりこれらサブナノクラスターのサイズ評価を行った。ダイバージェント法とコンバージェント法を組み合わせた新規合成法により合成したヘテロ dendrimer を用いて、Pd₄、Pd₆、Pd₈ クラスターを dendrimer 内部で調製できる。

キーワード： 触媒、サブナノ金属粒子、パラジウム、ヘテロ dendrimer、XAFS

背景と研究目的：

金属ナノ粒子は、電子材料、分子センサーおよび触媒などの分野で応用が期待されている素材である。金属ナノ粒子を用いた触媒は、比表面積が大きく、配位不飽和である表面原子数の割合も増えることから、高い活性を持つ。さらに、粒子直径が 1 nm 以下であるサブナノ粒子は、粒子径が小さいほど単位質量あたりの機能が高くなることが期待されるため、より高機能かつ効率的な触媒としての可能性が期待できる。しかしながら、粒子直径が 1 nm 以下であるサブナノ金属粒子は極めて凝集しやすく、通常、支持体との複合材料として調製する必要があった。しかし、これらの複合材料では、金属粒子サイズを制御することが困難という問題がある。

本研究では、有機高分子である dendrimer および無機層状粘土鉱物であるハイドロタルサイトを用いたサブナノサイズの金属クラスターを簡便に調製する方法を検討している[1, 2]。これまでに、dendrimer 内部に均一なパラジウムサブナノ粒子を含有することを見出している[2]。

dendrimer は、一般の有機高分子とは異なり、分子量分布が極めて狭く分子設計の容易なナノサイズのカプセル状高分子である。dendrimer 内部には、アミノ基等の配位性官能基があることから、Pd 以外にも Ru、Cu など種々の金属種を導入することが出来る。しかしながら、カプセル化した dendrimer の合成には、従来、コアから順に分岐を増やしていくダイバージェント法が用いられてきたが、世代数の増加には時間がかかり容易に合成することができない。そのため、本研究では、金属配位サイトを有するポリアミンの一種であるポリプロピレンイミン (PPI) dendrimer と、嵩高いポリベンジルエーテル (PBE) dendron を用い、コンバージェント法にて高世代数の dendrimer を合成した。dendron ユニットは別途合成することができ、コアとなる低世代 dendrimer を組み合わせることで、容易に各世代の dendrimer が得られる。この dendrimer の内部空間を利用してサブナノ Pd クラスターのサイズを制御する方法を開発した。

本申請課題では、サブナノ粒子の製品化のために、実験室レベルでの簡易的な合成方法と、高輝度放射光施設でのみ可能な XAFS を用い、従来の分析方法では困難であったサブナノクラスターの構造解析を行った。

実験：

Pd イオンを内包させるナノカプセル化 dendrimer には、ポリプロピレンイミン (PPI) dendrimer を使用した。第 3 世代の PPI dendrimer 表面にポリベンジルエーテル (PBE) dendron (1~3 世代) を修飾したハイブリッド型 dendrimer ($G_3\text{-PPI-G}_n\text{PBE}$, $n=1, 2, 3$) を合成した (Figure 1)。さらに、dendrimer に Pd (II) 塩水溶液を加え、 $G_{3-n}\text{-Pd}_x$ dendrimer を調製した (x は一つの dendrimer 内に存在するパラジウムイオンの数を示し、 $x=4, 6, 8$ である。 n は PBE dendron の世代数である)。得られた Pd (II) dendrimer は、水素化ホウ素カリウム (KBH₄) の水溶液で還元した。試

料はすべて不活性ガス雰囲気下でガラスキャピラリーに封入した。XAFS 測定は、SPring-8 の産業利用ビームライン BL14B2 にて行った。分光結晶は Si (311) を使い、透過法 Quick XAFS にて測定を行い、データ解析には、REX2000 ver.2.5.7 (リガク) を使用した。

水素化反応は、常圧水素雰囲気下、ガスビュレットに接続したガラス製反応器に所定量のオレフィン、溶媒および触媒を加え所定温度で攪拌して行った。水素吸収量の変化を追跡し、水素化初期速度を求めた。生成物の確認、定量は GC および GCMS により行った。

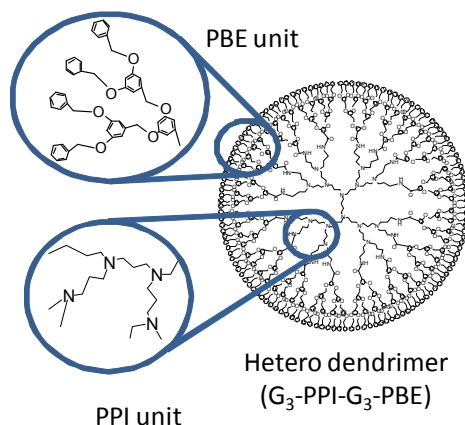


Figure 1. Structure of the heterodendrimer G₃-PPI-G₃ PBE

結果および考察：

今回、第 3 世代 PPI デンドリマーをコアとするヘテロデンドリマー内部に内包する Pd (II) 種として水溶性の Na₂PdCl₄ を用いた。デンドリマーのクロロホルム溶液と Na₂PdCl₄ 水溶液を混合攪拌したところ、有機相は淡黄色から褐色へと変化し水相は無色となった。このことから、Pd イオンが有機相のデンドリマー内部に取り込まれたことがわかる。

第 3 世代 PPI デンドリマーを用い、表面の PBE デンドロンの世代数効果について検討した。デンドリマー内包 Pd 試料の Pd-K 殻 XAFS 測定からは、KBH₄ 還元により Pd 種は 0 価に還元されており、EXAFS 解析から Pd 種は単核ではなくクラスターを形成することが明らかとなった (Table 1)。デンドリマー 1 分子あたりに 4 および 6 当量の Pd 塩を用いたところ、EXAFS のカーブフィッティング解析では、Pd-Pd 結合の配位数は、それぞれ、0.4 nm、0.6 nm に相当するサブナノサイズのクラスターが高選択的に調製できたと考えられる。

これまで、末端をトリエトキシベンズアミドで修飾したデンドリマーを用いた場合には、サブナノサイズの Pd 粒子を安定化するためには、末端に 64 個のアミノ基をもつ第 5 世代の PPI デンドリマーを用いる必要があった。第 1 から第 3 世代では、Pd₄ および Pd₆ クラスターを選択的に調製できることを見出した。また、G₃₋₃ デンドリマーでは、Pd₈ クラスターも調製できることがわかった。

Table 1. Curve-fitting results of Pd K-edge EXAFS of G_{3-n}-Pd_x^a

dendrimer	Pd ²⁺ /dendrimer	CN ^b	No of Pd atom ^c	d / nm ^d
G ₃₋₁ -Pd ₄ ⁰	4	3.1	4	0.49
G ₃₋₁ -Pd ₆ ⁰	8	4.1	6	0.62
G ₃₋₂ -Pd ₄ ⁰	4	3.3	4	0.49
G ₃₋₂ -Pd ₆ ⁰	6	3.8	6	0.62
G ₃₋₂ -Pd ₈ ⁰	8	4.4	8	0.71
G ₃₋₃ -Pd ₄ ⁰	4	3.2	4	0.49
G ₃₋₃ -Pd ₆ ⁰	6	3.8	6	0.62
G ₃₋₃ -Pd ₈ ⁰	8	4.4	8	0.71

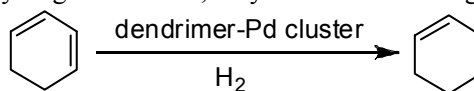
^a The region of 1.0-2.9 Å in FT of the reduced samples was inversely transformed.

^b Coordination number of nearest Pd-Pd shell. ^c Number of Pd atoms in a cluster.

^d Diameter of Pd clusters calculated from the CN.

Table 2 にスチレンの水素化反応において、調製したサブナノ Pd クラスターの触媒活性を示す。同じクラスターサイズでは、PBE ユニットの世代数増加に伴い、表面 Pd 原子あたりの水素化初期速度は増加する。 dendromer の分子モデルから PBE dendron の世代数を増加することで、PPI ユニットと PBE ユニットの結合部のアミド基の水素結合が解離し、基質の拡散が容易になったためと考えられる。

Table 2. Hydrogenation of 1,3-Cyclohexadiene using $G_{3-n}\text{-Pd}_x^0$ ^a



Entry	dendrimer	No of Pd atom	initial TOF / min^{-1}
1	$G_{3-1}\text{-Pd}_4^0$	4	1.1
2	$G_{3-2}\text{-Pd}_4^0$	4	4.8
3	$G_{3-3}\text{-Pd}_4^0$	4	14.2
4	$G_{3-1}\text{-Pd}_6^0$	6	1.2
5	$G_{3-2}\text{-Pd}_6^0$	6	4.6
6	$G_{3-3}\text{-Pd}_6^0$	6	7.3
7	$G_{3-2}\text{-Pd}_8^0$	8	2.7
8	$G_{3-3}\text{-Pd}_8^0$	8	4.9

^a Reaction conditions: substrate 0.5 mmol, Pd 1.25 mmol, toluene 2 mL, H_2 1 atm, 30 °C.

今後の課題：

PPI dendromer 表面に導入する PBE dendron ユニットの世代数を変えることで容易に高世代数の dendromer を合成することができる。クラスターサイズを Pd_4 から Pd_8 まで制御して調製することができた。今後、これらのクラスターを固体担体上への均一分散し、dendromer を除去することで、高分散担持金属触媒の精密合成と高選択的物質変換が可能になると期待される。また、他のサブナノ金属クラスターについても同様の調製法を適用し、サイズ選択的調製法の一般化が期待される。

参考文献：

- [1] K. Kaneda, *et. al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3288 (2007).
 [2] K. Kaneda, *et. al.*, *Chem. Lett.* **38**, 1118 (2009).