

デンドリマーを用いた高機能ナノ構造触媒の開発



研究ノート

水垣 共雄*

Development of high performance nanostructured catalysts
using dendrimers

Key Words : dendrimer, nanostructured catalysts, subnano Pd cluster

1. はじめに

触媒分野は、物理化学や表面科学を基盤とする固体金属触媒と、有機金属化学と有機合成化学から発展した均一系錯体触媒の大きく二つに分けることができ、両分野はこれまで独自の発展を遂げてきた。筆者らは、より高機能な触媒開発に向けて、従来の均一系錯体触媒と不均一系固体金属触媒の境界を融合する、新たな触媒分野の開発を行っている。最近では、合成技術や計測技術の進展に伴い、これまで困難とされてきたナノメートルスケールの物質創製が可能となり、原子・分子レベルでの精密触媒設計を行うことができるようになった。活性金属中心近傍のオングストロームオーダーの分子設計は、均一系錯体触媒における配位子設計として発展してきたが、活性金属中心からナノオーダーでの反応場の精密制御は、自然界の酵素やタンパク質など人工合成が困難とされる巨大な分子集合体でなければ実現できない領域であった。これに対して、最近では高度な分子設計が可能な高分子として、デンドリマーが注目を集めている。

デンドリマーは、規則正しく分岐する構造をもつ樹枝状の多分岐高分子であり、中心核（コア）と分岐鎖（ビルディングブロック）、末端官能基の三つの要素から構成される。デンドリマー（dendrimer）の語源は、ギリシャ語で樹木を意味する「dendra」

に由来する造語であり、1985年に Tomalia 博士らにより報告された [1]。このデンドリマーの三つの構成要素を組み合わせることで、分子構造やサイズ、分子量を精密に制御することができる。また、世代数と呼ばれる規則的な分岐構造の増加に伴いナノサイズの球状構造をとり、デンドリマーは、高度な分子設計が可能な機能性ナノマテリアルとして、その応用展開が期待されている。本稿では、筆者らが開発してきたデンドリマーの外表面および内部空孔への金属活性種の固定化と、それらの触媒機能について紹介する [2]。

2. デンドリマーへの活性金属中心の固定化

デンドリマーの特性を利用した触媒設計として、図1に示すように、デンドリマーの (a) 末端基、(b) 内部空間、(c) コア、(d) 分岐鎖のそれぞれの部位に活性金属中心を導入することが可能である。

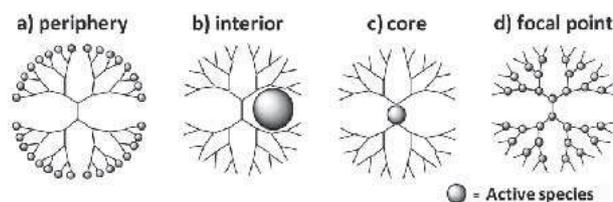


図1. デンドリマーへの金属活性種の固定化

従来の鎖状高分子あるいは架橋高分子固定化触媒と比較すると、デンドリマーの外表面や内部空間へ金属錯体を導入したデンドリマー金属錯体は、ナノサイズの明確な構造をもつ巨大な分子となり、特異な触媒作用を示す。デンドリマーは、いわゆる担体と捉えるよりも、精密な分子設計が可能なマクロリガンドとなる。また、表面官能基、分岐鎖、中心核のそれぞれの成分を変えることで、活性点近傍のナノ反応場を精密に設計したナノ構造触媒が得られる。



*Tomoo MIZUGAKI

1971年7月生
大阪大学 大学院基礎工学研究科 博士
後期課程 化学系専攻修了 (1999年)
現在、大阪大学 大学院基礎工学研究科
物質創成専攻 化学工学領域 准教授
博士(工学) 触媒設計学
TEL : 06-6850-6263
FAX : 06-6850-6263
E-mail : mizugaki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

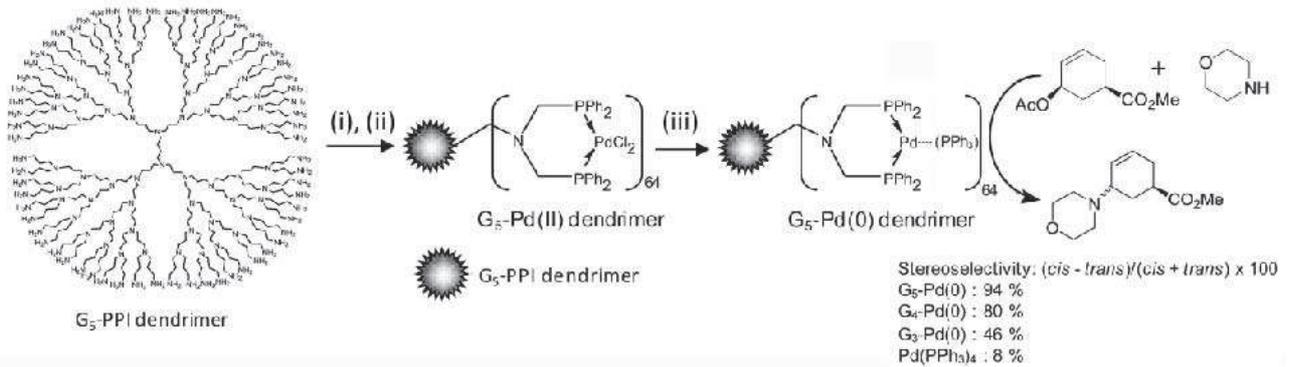


図2. 外殻型Pd固定化デンドリマー触媒の調製と立体選択的な辻-Trost反応
 (i) Ph_2PH , HCHO , (ii) $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$, (iii) PPh_3 , hydrazine hydrate

デンドリマーへの金属活性種の導入サイトとして、外表面および内部空孔を利用することができ、それぞれ外殻型および内包型のデンドリマー触媒と呼ぶ。

1) 外殻型多核Pd錯体触媒

1,4-ブタンジアミンをコアとしてアクリロニトリルのダブル Michael 反応とシアノ基の水素還元を行うことで、末端に4個の一級アミノ基を有する第1世代デンドリマーが得られる。同様の合成操作を繰り返すことで末端に64個のアミノ基を有する第5世代ポリアミンデンドリマー ($G_5\text{-PPI dendrimer}$) が得られる。このデンドリマーの末端アミノ基を (i) ホスフィン化、(ii) さらにPd(II)錯体を導入してPd固定化デンドリマー ($G_5\text{-Pd(II) dendrimer}$) を合成した (図2) [3]。 ^{31}P NMRでは、Pd錯体を形成する一本のシグナルのみが確認されることから、デンドリマーの外表面に64個の等価なPd-ホスフィン錯体部位を有することがわかった。このデンドリマー表面のPd(II)種は、(iii) ヒドラジンで還元することによりPd(0)種へと変換できる ($G_5\text{-Pd(0)}$)

dendrimer) [4]。同様に、第3世代、第4世代のデンドリマーからも末端に16個、および32個のPd(0)錯体をそれぞれ有するデンドリマーを合成できる。これらのデンドリマー触媒は、辻-Trost反応に高い触媒活性を示し、興味深いことに、デンドリマーの世代数増加に伴い、生成物の立体選択性が向上する (図2)。 ^{13}C NMRを用いた緩和時間測定から、デンドリマーの世代数増加に伴い、表面Pd(0)錯体の自由度が低下することで求核剤の攻撃経路が制限され、高い立体選択性が発現したと考えられる。

また、デンドリマー触媒は極性の高いDMFに溶解し、非極性のヘプタンには全く溶解しないことから、温度によって可逆的な溶解-相分離挙動を示すヘプタン-DMFのthermomorphic溶媒系で反応を行うと、デンドリマー触媒と生成物との分離、触媒の再使用が容易となる (図3)。すなわち、反応中は均一系で効率良く反応が進行し、室温まで冷却すると触媒を含むDMF相と生成物を含むヘプタン

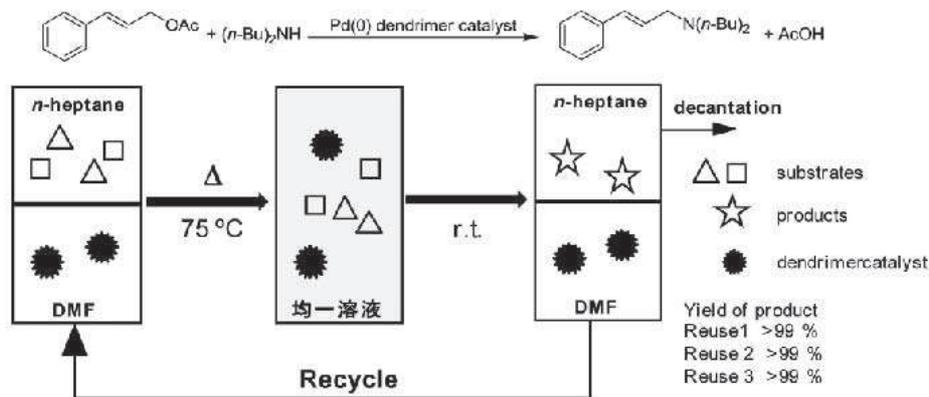


図3. Thermomorphic反応系による外殻型Pd固定化デンドリマー触媒の回収再使用法

相が分離し、生成物の単離が容易となる。

2) 内包型 Pd 錯体触媒

デンドリマーのカプセル状の内部空孔は、不安定な配位不飽和錯体の固定化にも利用できることを見出した [5,6]。デンドリマー末端を嵩高い置換基で修飾し、骨格内部アミノ基とカルボキシル基との静電的な相互作用を利用すると Pd 錯体を取込むことができる [7]。デンドリマーは非晶質であり、単結晶 X 線構造解析を行うことができないため、SPring-8 の放射光を用いた XAFS 法によりデンドリマー内部の Pd 種の周辺構造解析を行ったところ、デンドリマー内部では、 $[\text{Pd}(\text{dppba})(\text{C}_3\text{H}_5)]\text{Cl}$ 種が生成していることがわかった (図4)。デンドリマー内部へ固定化されたこの Pd 錯体は、非極性溶媒中での溝呂木 - Heck 反応や辻 - Trost 反応に触媒活性を示す。デンドリマーをカプセル化することで、不安定な Pd 錯体の凝集を抑制し、内部のアミノ基はリン配位子の固定化サイトとして、かつ極性溶媒に相当するナノ反応場を形成しており、デンドリマーは複数の機能を集積したナノリアクターとして機能している。

3. サブナノ Pd クラスタ触媒

金属ナノ粒子の中でも、特に 1 nm 以下の粒子径

をもつサブナノ金属クラスターは、単核金属錯体と従来のナノ粒子の中間領域に位置する新しい機能性材料として注目される。触媒の観点からは、構成原子はほぼすべて表面に露出しており、高い配位不飽和性をもつことから特異な触媒活性が期待される。しかし、不安定で凝集しやすいためにその調製と機能開発は未開拓の分野である。筆者らは、第5世代のポリアミンデンドリマーの末端を triethoxybenzoyl chloride (TEBA) を用いて修飾し、内部の三級アミノ基の配位能を利用して Pd イオンを取込み、さらに Pd イオンを還元することで、デンドリマー内部空孔をテンプレートとするサブナノサイズの Pd クラスタ調製に成功した (図5) [8]。

Pd の取込量を Pd/dendrimer = 4, 8, 16 として Pd クラスタを調製した。

Pd/dendrimer = 4, 8 の場合には、TEM 観察では Pd 粒子像が観察できなかったが、Pd/dendrimer = 16 の場合では、平均粒子径 0.98 nm の Pd 粒子が高分散に存在することが確認された。TEM による観察が困難なため、SPring-8 において Pd K-edge XAFS によるクラスターサイズの検討を行った。Pd/dendrimer = 4, 8, 16 で調製した試料について、最近接 Pd-Pd 結合の配位数はそれぞれ 3.1, 4.6, 5.9 であり、Pd₄ (0.50 nm)、Pd₈ (0.76 nm)、Pd₁₆ (0.97 nm) クラスタの平均配位数に一致する。すなわち、

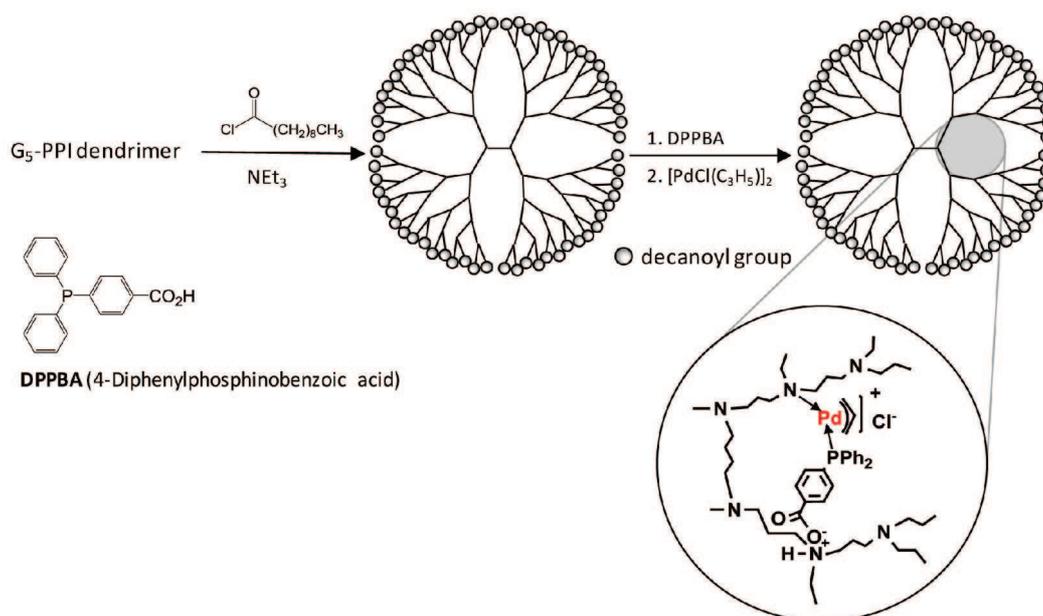


図4. デンドリマー内包型配位不飽和 Pd 錯体の構造

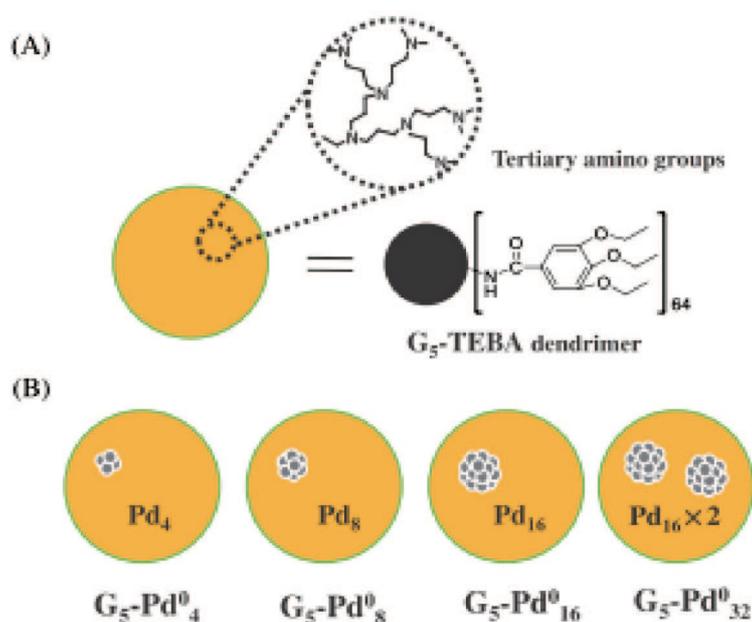


図5. サブナノ Pd クラスタ内包 dendrimer の調製

dendrimer 内部で仕込み比に応じた Pd 原子数からなるサブナノクラスタを調製できる。興味深いことに、Pd/dendrimer = 32, 48 で調製した場合、配位数は 5.9 で一定であり、約 0.97 nm 程度の Pd クラスタが dendrimer 内部に 2 および 3 個生成していることが示唆される。

調製したサブナノ Pd クラスタの触媒特性を検討するためにオレフィンの水素化反応を行ったところ、クラスタサイズに応じて活性が増加する傾向がみられた (図 6) [9]。また、Pd₁₆、Pd₃₂、Pd₄₈ で

は、ほぼ同じ活性を示すことから同じサイズの Pd クラスタが生成していると考えられる。XAFS 測定より、これらのサブナノ Pd クラスタが反応後も同じサイズを保っていることが確認されている。

従来の Pd ナノ粒子触媒では、粒子径を小さくすると活性は増大していくと考えられていたが、サブナノサイズの Pd クラスタでは、クラスタの構成原子数が増加するにつれて、terrace-like な構造が現れ、水素とオレフィンの活性化が容易となるために、TOF が増大したと考えられる。このような

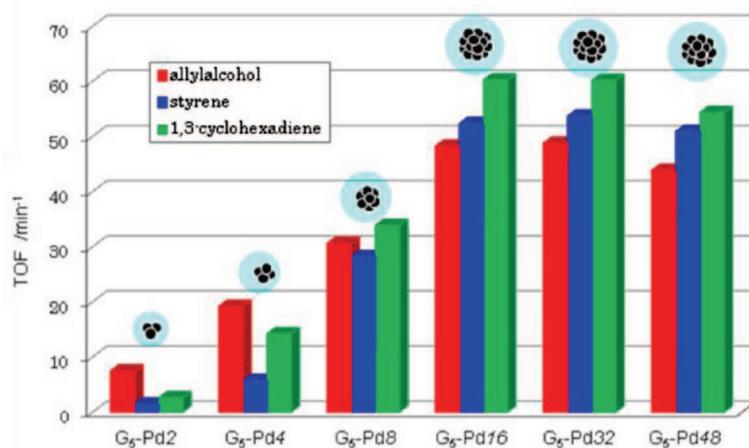


図6. サブナノ Pd クラスタ内包 dendrimer 触媒によるオレフィン類の水素化反応

Reaction conditions: substrate 0.5 mmol, Pd 1.25 μmol, toluene 2 mL, H₂ 1 atm, 303 K. TOF was normalized to the surface Pd atoms.

サブナノサイズでのサイズ効果の検討はこれまでに例がなく、デンドリマーを用いることで初めて可能となった。

4. おわりに

ポリプロピレンイミンデンドリマーを用い、外表面および内部空間を利用したデンドリマー触媒の開発について述べた。デンドリマー骨格のさらなる分子設計や、デンドリマーの超分子化することで、ナノサイズの巨大分子に多機能を集積した高機能性触媒の開発を行っていききたい [10]。特に、サブナノ金属クラスターは、触媒機能の発現に必要な最小限の構成単位を実験的に明らかにすることができるため、貴金属資源の有効利用や、代替金属種の新たな触媒機能発現の可能性を秘めている。社会の要請にも応えられる高機能触媒の開発に向けてさらに精進したい。

参考文献

1. D. A. Tomalia, et al., *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
2. K. Kaneda, M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by C. Contescu J. A. Schwarz, K. Putyera (Marcel Dekker, New York, 2004), pp. 903.
3. T. Mizugaki, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **1999**, *145*, 329.
4. Mizugaki, M. Murata, M. Ooe, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2002**, 52.
5. M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 999.
6. T. Mizugaki, Y. Miyauchi, M. Murata, K. Ebitani, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 286.
7. M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1604.
8. T. Mizugaki, T. Kibata, K. Ota, T. Mitsudome, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda., *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1118.
9. Z. Maeno, T. Kibata, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 180.
10. T. Mizugaki, M. Murata, S. Fukubayashi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda., *Chem. Commun.* 241 (2008).

