高分子コート金属触媒

最近、合成高分子と金属粒子の複合体が興味をもたれている。これは一見、水と油のようになじみにくいとされていた高分子と金属との間に、相当に強い相互作用の形成が可能であり、そうした複合体が両者の性質を兼ね備え、あるいはどちらにもない特異な性質をもつ新しい材料として見直されているからである。標題の高分子コート金属触媒もその一つである。

コートする高分子としては、直鎖状高分子、高分子化ミセル、マイクロカプセルなどが用いられる。これらの模式図を図に示す。特に金属粒子が微細なものの場合には、微細金属粒子が凝集しやすいため、金属粒子を合成してから高分子でコートすることが困難である。かわりに、高分子の特徴を上手に生かして金属超微粒子を合成し、そのまま高分子でコートするという方法が開発された。

直鎖状高分子の場合、ポリビニルアルコール、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)のような疎水性主鎖と金属イオンに弱く配位できる官能基をもつ水溶性高分子、またはこれらを含む共重合体が用いられる。これらの高分子で、まず金属イオンとの間に錯形成させたあと、できるだけ温和な条件で金属イオンを還元すると、直鎖状高分子でコートされた微細金属粒子が合成できる。例えばポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を用いて、塩化ロジウム(III)を、メタノールに微量のアルカリを加えた溶媒中で加熱還流すると、平均直径0.9 nmのロジウム超微粒子が調製できる。このロジウム粒子はロジウム原子十数個が集まったクラスターであり、高分子中のアミド基や疎水部に囲まれて安定化していると考えられている。もちろん、高分子が存在しなければ、ロジウム黒の沈殿が生成し、何ヵ月も安定な超微粒子は得られない。

ミセル中で金属超微粒子をつくるには、上述のアルコール還元法は、ミセルを破壊するため、あまり得策ではない。このための光還元法が開発された。界面活性分子存在下金属イオンの水溶液に可視光照射すると、ミセルにコートされた金属超微粒子の分散液を合成できる。不飽和界面活性分子を用いて、同様に金属粒子を合成後、紫外線またはγ線照射で不飽和部を重合すると高分子化ミセルでコートされた金属超微粒子となる。マイクロカプセルでコートされたものをつくるときには、例えばまずポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)水溶液を内部に含むマイクロカプセルを、テレフタル酸クロリドとピペラジンの反応で常法により

図 高分子コート金属触媒の模式図

合成する。これを金属イオンの水溶液に加え、一夜かくはんして、金属イオンをカプセル中に浸透させた後、アルコール還元で金属超微粒子とする。

このように高分子コート金属触媒は、1) 調製時に高分子の特徴を生かして、極めて微細な金属粒子(クラスター)の合成が可能なこと、および2) 生成した金属超微粒子を安定化し、数ヵ月から数年と長期にわたって、その構造および機能を保持させておけるという特徴を有する。また、その機能的特徴は、3) 触媒活性が極めて高いばかりか、特異な選択性を有することで、これは、金属粒子径の微細さ(ナノメートルのオーダー)に基づくもので、いわゆる量子効果の一つと考えられる。さらに、4) 高分子場に金属触媒を置くことにより、特異な触媒活性および選択性を発現または増幅できるという特徴を有する。例えば、直鎖状高分子コート触媒は、通常金属触媒に比べ、高い基質選択性を示す。これは金属粒子が高分子にコートされ、金属粒子と高分子鎖中の各種部位との相互作用の結果、金属クラスター中に連続ポテンシャル場が発生し、基質の配位力の差を増幅させるためと考えられる。また、高分子化ミセルでコートした触媒では、金属粒子をとり囲むミセルの配列に合わせて、界面活性な基質分子の配向が制御される結果、触媒金属に近接する官能基のみが触媒反応を受けるといった興味ある事実も発見されている。さらに、高分子疎水場や静電場を利用した電荷分離も可能となっている。

高分子コート金属粒子の高分子部には、多様な高分子が利用可能であり、今後、例えば生体高分子を用いて、酵素の識別機能を備えたシンザイムにも発展可能である。また、触媒機能以外にも、磁気記録材、導電材、医薬への展開が進んでおり、さらに金属に限らず、無機化合物粒子系への幅広い展開が期待される。
戸嶋 直樹 Naoki Toshima (東京大学工学部・助教授・工博、専門=工業物理化学、高分子錯体化学)