

# ナノ多孔性ポリマーに担持された高活性 Pd ナノ粒子 触媒の簡便ワンポット調製法

(川村理化学研究所) ○加藤 慎治・小笠原 伸

パラジウム(Pd)は自然界随一の触媒性金属として知られ、電子材料や医薬品など、多くの高付加価値化成品の合成触媒として実用に供されています。特に近年は、グリーンサステイナブルケミストリーの観点から、不溶性担体に固定化された Pd ナノ粒子(PdNPs)触媒が、リサイクル可能な低環境負荷型ナノ触媒として、基礎・応用の両面において活発に研究されています。一方で、高価な貴金属である Pd の使用量低減の観点からも、固定化 PdNPs は重要度の高い研究対象となっています。

私たちの研究グループでは、固定化 PdNPs 調製に際し、ポリマー合成における成長鎖末端のラジカルが、Pd イオンの還元剤として機能することに着目しました。そこで、ラジカル重合誘起の相分離過程を利用した多孔性ポリマー合成系にこれを適用することにより、高比表面積のナノ多孔性ポリマーに安定的に担持された小粒径 PdNPs をワンポットで調製することに成功しました。この方法では、外添の還元剤による Pd イオンの急激な還元反応を避けることができるため、PdNPs の粒径や結晶性の制御を有利に行うことができます。得られた触媒ポリマーは、次のような特長を有します。

1. ポリマーと空孔が両連続的に絡み合った多孔構造を示します(下図 a)。窒素吸脱着テストより、BET 比表面積  $510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、平均細孔径  $9.9 \text{ nm}$ 、全細孔体積  $1.01 \text{ mL g}^{-1}$ を示し、高い空隙率を有するメソ孔含有ポリマーであることが明らかとなりました。このような構造は、不均一系触媒反応での反応基質の Pd サイトへのアクセスに有利に働きます。

2. ポリマー中の PdNPs は直径  $2\sim 3 \text{ nm}$  の小粒径粒子です(下図 b)。個々の粒子について、透過型電子顕微鏡観察より結晶格子縞が明確に観測され、触媒性に優れた(111)面が結晶露出面であることが確認されました。

3. 水系鈴木-宮浦反応に対して良好にリサイクル使用が可能で、少なくとも8回目の反応においても高収率(90%以上)で生成物を与えました。また、1回の反応における触媒ターンオーバー数(TON)は 85,000 に達しました。触媒ポリマーからの Pd 成分の不可逆的な脱離は、ほとんど起きていないことも確認されています。

これらの特長は、重合反応と還元反応が相拮抗して(協同的に)起こる条件の中で、PdNPs の生成が高度に制御された結果、達成できたものと考えています。今後は、この方法の詳細なメカニズムの解明とともに、Pd 以外の金属にも拡張して応用できる方法として、開発を進めていく予定です。

