

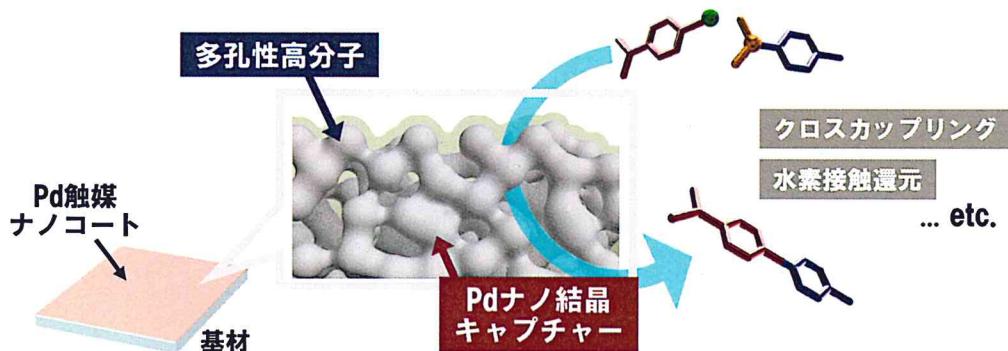
環境調和を指向した高活性 Pd フィルム触媒を開発

Pd 触媒ナノコート：高活性・高耐久性 Pd フィルム触媒の開発 [2PD10]

(川村理化学研究所) ○加藤 慎治・小笠原 伸

(Tel: 043-498-4115)

一般財団法人 川村理化学研究所の加藤慎治室長（高分子化学研究室）と博士研究員の小笠原伸は、小粒径のパラジウム（Pd）ナノ結晶をフィルム状の多孔性高分子に閉じこめた新しい固定化触媒（Pd触媒ナノコート）を開発した。この触媒はクロスカップリング反応や水素接触還元反応など、Pd触媒に特徴的な有機反応に対してきわめて高い活性を示し、水やアルコールなど環境に優しい媒体の中で 10^6 回以上のTON（Pd 1原子あたりの触媒サイクル）を示した。Pd触媒ナノコートはハンドリングに優れ、繰り返し使用も可能であるため、「低コスト・低エネルギー・低環境負荷による持続可能なものづくり」を指向した次世代物質変換技術において先導的な役割を担うことが期待される。



高活性・高耐久性 Pd フィルム触媒のコンセプト

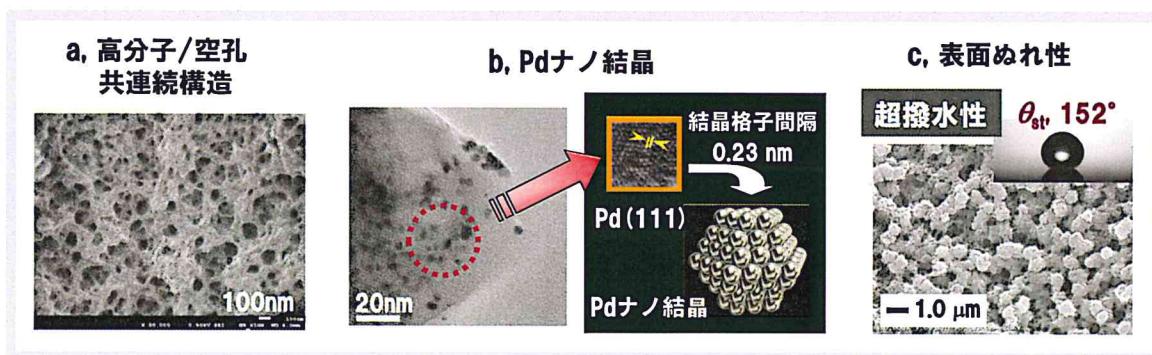
Pd は 2010 年ノーベル化学賞（根岸教授・鈴木教授・Heck 教授が受賞）で注目されたように、自然界随一の触媒金属として知られ、液晶・電子材料や医薬品など、多くの高付加価値化成品の合成触媒として実用に用いられている。近年は、グリーンサステナブルケミストリー（GSC）の観点から、不溶性担体に固定化された Pd 触媒が、リサイクル可能な低環境負荷型触媒として、基礎・応用の両面において活発に研究されている。また、高価な貴金属である Pd の使用量低減の観点からも、固定化 Pd 触媒は重要度の高い研究対象となっている。

しかし、固定化 Pd 触媒は、1)均一分散系で機能する Pd 触媒と比較して活性が劣る、2)固定化担体への Pd 吸着担持系では Pd 成分が反応液中に漏出する（リーチング現象）などの欠点を抱え、それが実用的な使用の妨げとなっていた。そこで私たちの研究グループでは、既存の問題点を解決すべく、均一系触媒に比肩する活性を有し、且つ Pd リーチングが見られない固定化 Pd 触媒の創製を試みた。

固定化 Pd 触媒調製における私たちの着眼点は、「高分子合成反応において発生するラジカル種が、Pd イオンの還元剤として機能する」ということである。これをもとに研究を進め、UV ラジ

カル重合を利用した多孔性高分子薄膜の調製系に Pd 原料（塩）を共存させるだけで、ワンステップでフィルム状多孔性高分子に小粒径 Pd ナノ結晶を閉じこめることに成功した。得られた Pd フィルム触媒（Pd 触媒ナノコート）は、次のような魅力ある特長を有する。

1. 高分子ナノファイバーとメソ細孔が共連続的に入り組んだ高比表面積多孔構造を示す（下図 a）。このような構造は、Pd ナノ結晶の表面露出を促進するとともに、触媒反応基質の Pd サイトへのアクセスに有利に働く。
2. 高分子フィルム内に担持された Pd ナノ結晶は直径 3~5 nm の小粒径粒子である（下図 b）。個々の粒子は、触媒性に優れた (111) 面を結晶露出面として有する。
3. 水系クロスカップリング反応（鈴木一官浦反応）に対して良好に繰り返し使用が可能で、少なくとも 5 回目の反応においても高収率（90%以上）で生成物を与えた。また、TON（Pd 1 原子あたりの触媒サイクル）は 10^6 に達し、フィルム触媒からの Pd リーチングは起きない。
4. Pd 触媒ナノコートの表面は、蓮の葉と類似した微細な凹凸構造に由来する超撥水性を示す（下図 c、水接触角 $>150^\circ$ ）。これにより、水系反応において水分をフィルム近傍に寄せつけない一方で、反応基質（有機物）の取り込みは促進され、触媒効率を高めることができる、



Pd 触媒ナノコートの微細構造

Pd 触媒ナノコートの特徴的な微細構造は、触媒調製時、同一のラジカル種を活用した重合反応と Pd 還元反応が相拮抗して起こる条件の中、高分子生成と Pd ナノ結晶成長が互いに制御因子として機能した結果、達成できたものと考えられる。

今後、医薬品や機能性材料の持続的かつ発展的な生産を可能とし、国際的な産業競争力を下支えできる触媒開発の重要性が高まることが予想される。本手法は、Pd 以外の金属を用いた触媒ナノコート技術への拡張も可能であり、今後、さまざまな有機反応を対象としたフィルム触媒やハイスループットな流通式リアクタの開発・実用化を目指し研究を進める予定である。

＜適用分野＞

- ・液晶・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（フィルム触媒）
- ・ハイスループットな流通式リアクタにおける触媒固定チャネルの素材（マイクロリアクタ）