

## 様式 C-19

# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23 年 5 月 16 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760623

研究課題名（和文）機能集積した層状複塩基性塩の層間を利用する

新規不均一系キラル触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Heterogeneous Chiral Catalyst

Using Functionalized Layered Hydroxy Double Salts

研究代表者 原 孝佳 (Hara Takayoshi)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60437358

研究成果の概要（和文）：

Ni-Zn 層状複塩基性塩の層間内アニオンを選択することにより、基質の活性化能を増加させ、D-valine (Val)を配位子として用いることで、環境調和型アルコール酸化反応に対して高活性な触媒([Pd(Val)(OH)<sub>2</sub>]/PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/NiZn)を合成した。Pd K-edge XAFS の測定結果から、酸化反応前後において触媒の構造は変化せず、アニオン性単核 2 価 Pd-アミノ酸錯体が安定に保持されており、活性・選択性の低下無く再使用が可能であった。

研究成果の概要（英文）：

*In-situ* prepared anionic D-Valine-Pd(II) complex intercalated into the anion exchangeable Ni-Zn mixed basic salt (NiZn), which is classified by layered hydroxy double salts, was synthesized via simple anion exchange procedure. Furthermore, a Bronsted basic PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> anion was also intercalated into NiZn interlayer, coexisted with the anionic D-Valine-Pd complex. The synthesized Bronsted basic clay-Pd(II) nanocomposite catalyzed the aerobic oxidation of wide range of alcohols into the corresponding aldehydes and ketones effectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学/触媒・資源化学プロセス

キーワード：層状粘土化合物、パラジウム、アルコール酸化反応、グリーンケミストリー、不斉合成触媒、アミノ酸錯体

## 1. 研究開始当初の背景

21世紀は「環境の世紀」と謳われ、有害試薬を使用せず廃棄物を最小限に抑え、資源を有効利用する社会システムの構築が要求されている。持続可能な社会を実現する Sustainable Technology の中核をなす新しい化学技術体系として、“環境にやさしいモノづくり”、*Green & Sustainable Chemistry* の概念を具現化する触媒の果たす役割はますます重要となっている。新世代の固体触媒は、高度で緻密な表面設計と多様な機能集積がその設計の鍵となる。これにより、同一固体表面上での異なる活性サイトによる協奏効果や、分離・回収・再使用を含めた反応プロセスの効率化が図れるほか、これまでに無い革新的な物質変換プロセスが期待されている。

## 2. 研究の目的

本申請研究では、層状粘土化合物の層間を精密制御可能なナノ空間として捉え、固体の物理化学的性質のみならず、分子間に働く相補的な相互作用を自在に操り、活性種近傍でのエナンチオ選択性の発現および触媒担体の精密設計による反応基質の活性化、を実現する高次の分子認識が可能な協奏的固体不斉触媒を開発し、高付加価値化合物の合成反応へと展開することを目的とした。

## 3. 研究の方法

層状 Ni-Zn 複塩基性塩、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_2(\text{OAc})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0.15 < x < 0.25$ ; NiZn) は、合成が容易で結晶性が高く、アニオン交換容量が非常に大きいといった特徴を有する。また、その層間は、ナノ空間内における特異な静電相互作用、疎水/親水相互作用、水素結合などの影響により特異な反応場が形成される。NiZn の特性を利用し、以下に示した方法により、触媒活性種としてキラル Pd-アミノ酸錯体を、触媒担体に機能集積型 NiZn を用いた新規不均一系キラル触媒を開発し、クリーンな不斉合成反応系の構築を目指した。

### (1) 機能集積型 NiZn 触媒の合成

NiZn のアニオン交換能を利用し、層間内のアニオンの種類を  $\text{PO}_4^{3-}$  へと交換することで NiZn の Brønsted 塩基性を精密制御し、基質活性化能を付与した。中性アミノ酸である D-Valine を用い、アニオン性 Pd-(D-valine) 錯体を合成し、NiZn 層間内へ導入した。

### (2) 触媒活性の評価

合成した Pd-アミノ酸錯体や機能集積型 NiZn 固定化 Pd-アミノ酸触媒を、酸素分子を酸化剤とするアルコールの酸化的脱水素反応に応用し、触媒活性の評価を行う。触媒と反応性との関連性は、種々の分光的手法を駆使したキャラクタリゼーションにより触媒活性と構造との相関を明らかにし、その特性を設計へとフィードバックさせた。

## 4. 研究成果

Pd と D-Valine が 1:1 で錯化したアニオン性  $[\text{Pd}(\text{D-Val})\text{Cl}_2]$  錯体が調製できた事を UV-vis、 $^1\text{H}$  NMR および Pd K-edge XAFS により明らかにした。層状複塩基性塩として知られる NiZn 層間内にインターカレーションすると、Pd 種近傍の微細構造が変化し、 $[\text{Pd}(\text{D-Val})(\text{OH})_2]$  種が NiZn 層間内に創成することを明らかにした。NiZn 層間内には、多価アニオンである  $\text{PO}_4^{3-}$  も同時にインターカレーションできる事も見出した。開発した  $[\text{Pd}(\text{D-Val})(\text{OH})_2]/\text{PO}_4^{3-}/\text{NiZn}$  触媒は、不活性化アルコールである 2-アダマンタノールの 2-アダマンタノンへの酸化的脱水素反応に有効であり、空気中の酸素分子を酸化剤とする物質変換を可能とした。我々が先に開発した  $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NiZn}$  触媒では、同様の反応条件で生成物は得られなかったことから、NiZn マトリックスに触媒活性種および基質活性化能が付与できたものと考えられる。また、1-フェニルエタノールの酸化的脱水素反応にても極めて有効であり、Pd 基準のターンオーバー数 (TON) は 2,000 に達したことから、層状複塩基性塩の層間内で発現する強い静電相互作用により、Pd(II) 種の失活が抑制できたものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

1) “Creation of Highly Stable Monomeric Pd(II) Species in an Anion-Exchangeable Hydroxy Double Salt Interlayer: Application to Aerobic Alcohol Oxidation under an Air Atmosphere”, I. Hara, M. Ishikawa, J. Sawada, N. Ichikuni and S. Shimazu, *Green Chem.* **11**, 2034-2040 (2009) (査読有り)

2) “Selective Production of Xylose and Xylo-oligosaccharides from Bamboo Biomass by

Sulfonated Allophane Solid Acid Catalyst”, Y. Ogaki, Y. Shinozuka, M. Hatakeyama, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu, *Chem. Lett.* **38**, 1176-1177 (2009) (査読有り)

3) “Complete Hydrodechlorination of DDT and Its Derivatives Using a Hydroxyapatite-supported Pd Nanoparticle Catalyst”, N. Hashimoto, T. Hara, S. Shimazu, Y. Takahashi, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa and K. Kaneda *Chem. Lett.* **39**, 49-51 (2010) (査読有り).

4) “Size Control of Catalytic Reaction Space by Intercalation of Alkylcarboxylate Anions into Ni-Zn Mixed Basic Salt Interlayer: Application for Knoevenagel Reaction in Water”, T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni and S. Shimazu, *Chem. Lett.* **39**, 304-305 (2010) (査読有り)

5) “Creation of a Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework as an Active Heterogeneous Base Catalyst for Michael Reactions in Water”, K. Kaneda, T. Hara, N. Hashimoto, T. Mitsudome, T. Mizugaki and K. Jitsukawa, *Catal. Today* **152**, 93-98 (2010) (査読有り)

6) “Fine Tuning of Pd<sup>0</sup> Nanoparticle Formation on Hydroxyapatite and Its Application for Regioselective Quinoline Hydrogenation”, N. Hashimoto, Y. Takahashi, T. Hara, S. Shimazu, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Chem. Lett.* **39**, 832-834 (2010) (査読有り)

7) “Hemicellulose decomposition and saccharides production from various plant biomass by sulfonated allophane catalyst”, Y. Ogaki, Y. Shinozuka, T. Hara, N. Ichikuni and S. Shimazu, *Catal. Today* **164**, 415-418 (2011) (査読有り)

8) “Highly Efficient Pd/SiO<sub>2</sub>-Dimethyl Sulfoxide Catalyst System for Selective Semihydrogenation of Alkynes”, Y. Takahashi, N. Hashimoto, T. Hara, S. Shimazu, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Chem. Lett.* **40**, 405-407 (2011) (査読有り)

9) “Selective Photocatalytic Oxidation of Alcohols to Aldehydes in Water by TiO<sub>2</sub> Partially Coated with WO<sub>3</sub>”, D. Tsukamoto, M. Ikeda, Y. Shiraishi, T. Hara, N. Ichikuni, S. Tanaka and T. Hirai, *Chem. Eur. J.* in press. (査読有り)

10) “Rhodium-Grafted Hydrotalcite Catalyst for Heterogeneous 1,4-Addition Reaction of Organoboron Reagents to Electron Deficient

Olefins”, K. Motokura, N. Hashimoto, T. Hara, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa and K. Kaneda, *Green Chem.* in press. (査読有り)

[学会発表] (計 10 件)

1) 原 孝佳  
“アニオン交換性層状粘土鉱物を用いた新規不均一系触媒の設計”

第 20 回フレッシュマンゼミナール, 東京, 2009 年 5 月.

2) 原 孝佳・野澤 宗晴・一國 伸之・島津 省吾  
“アニオン交換性層状Ni-Zn複塩基性塩固定化Rh触媒の開発”

第105回触媒討論会A, 宮崎, 2009年9月

3) 原 孝佳・野澤 宗晴・一國 伸之・島津 省吾  
“層状複塩基性塩固定化アニオン性Rh水酸化物錯体触媒の開発”

第25回日本イオン交換研究発表会, 秋田, 2009年10月

4) 原 孝佳  
“Catalysis Park 開催報告 ー色素合成実験ー”  
キャット・ケム実験室ミニシンポジウム2010, 京都, 2010年3月

5) 原 孝佳・栗原 純・一國 伸之・島津 省吾  
“アニオン交換型層状 Ni-Zn 複塩基性を固体塩基触媒とする環境調和型有機合成反応”

日本化学会第 89 春季年会, 大阪, 2010 年 3 月

6) 原 孝佳・中村 宜央・澤田 純矢・一國 伸之・島津 省吾  
“粘土層間内での安定化Pd(II)錯体の合成とアルコール酸化触媒への応用”

第 43 回酸化反応討論会, 東京, 2010 年 11 月

7) 原 孝佳  
“アニオン交換型層状Ni-Zn複塩基性塩を固体塩基触媒とする水中炭素-炭素結合形成反応”  
水環境に関する若手セミナー, 北九州, 2011 年1月

8) T. Hara, J. Sawada, Y. Nakamura, M. Nozawa, N. Ichikuni and S. Shimazu

“Design of Novel Anion-Exchanged Hydroxy Double Salt Catalysts for Environmentally Benign Organic Transformation”

4<sup>th</sup> International Conference on Ion Exchange, Melbourne, Australia, June, 2010

9) T. Hara, J. Sawada, Y. Nakamura, N. Ichikuni and S. Shimazu

“Creation of Novel Pd(II)-Clay Nanocomposite Catalyst for Green Alcohol Oxidation”

9<sup>th</sup> Annual Symposium of the Southeastern Catalysis Society, September, 2010, Asheville, USA

10) T. Hara, J. Sawada, Y. Nakamura, N. Ichikuni and S. Shimazu

“Creation of Highly Stable Anionic Palladium(II) Complexes in Clay Interlayer: Application as Heterogeneous Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation”

Pacificchem2010, December, 2010, Honolulu, USA.

研究者番号：

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者：

千葉大学・大学院工学研究科・助教

原 孝佳 (Hara Takayoshi)

研究者番号：60437358

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )