

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 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：2011～2012  
 課題番号：23760738  
 研究課題名（和文）層状複塩基性塩を基盤とする機能集積型ナノ触媒の精密設計に関する研究  
 研究課題名（英文）Study on Design of Multi-functionalized Heterogeneous Catalysts by Use of Layered Hydroxy Double Salt  
 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）：

アニオン交換性 Ni-Zn 層状複塩基性塩(NiZn)への複数機能の集積により、CO<sub>2</sub>を試剤とする効率的な環状カーボネート合成を行った。NiZn の基本層中に存在する孤立 Zn<sup>2+</sup>カチオンを Lewis 酸点として機能させ、Lewis 塩基として機能するエトキシドを層間内に導入すると Lewis 酸-Lewis 塩基複合触媒となり、1 気圧 CO<sub>2</sub> 雰囲気下での触媒反応が効率的に進行した。

## 研究成果の概要（英文）：

We have developed the multi-functionalized Ni-Zn hydroxyl double salt as a heterogeneous catalyst for CO<sub>2</sub> fixation reaction into epoxides. The isolated Zn<sup>2+</sup> cation located on Ni(OH)<sub>2</sub> brucite sheet can act as a Lewis acid site to activate epoxide molecule. Intercalation of ethoxide anion as a Lewis base into NiZn interlayer was also carried out. The obtained EtO<sup>-</sup>/NiZn can promote the above reaction effectively under 1 atm of CO<sub>2</sub>. It can be said that the EtO<sup>-</sup>/NiZn has two functions such as Lewis acidity and Lewis basicity on its matrix.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	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：触媒調製化学，グリーンケミストリー

## 1. 研究開始当初の背景

環境の世紀と謳われる 21 世紀の化学者の使命は、自然と共生した持続可能な循環型社会を構築するための新しい化学技術体系を創出することである。「触媒」は、いわば化学反応を掌るマエストロの役割を果たす重要な中核技術である。真のグリーン・イノベーションを創成するためには、ターゲットとする物質変換反応に応じて配位環境や電子状態など、触媒活性種近傍の構造や電子的状態を精密に制御し、その反応性を自由自在に操れる触媒設計指針が必要不可欠である。単なる均一系錯体触媒の固定化による触媒設計の枠を超え、固体表面の特性を活かして分子・原子レベルで触媒活性点構造を高度に規

定する触媒設計法が新しい指針として認知され、様々な有機合成反応へと応用されているが、金属酸化物やゼオライト、ポリマー等の機能性担体の特徴・特性を利用する設計手法にとどまり、新しい機能性材料を用いたユニークなアプローチが望まれている。

## 2. 研究の目的

Ni<sup>2+</sup>と Zn<sup>2+</sup>で構成されるボタラッカイト型 Ni-Zn 複塩基性塩 (NiZn, 図 1), Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>2x</sub>(OH)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2x</sub>·nH<sub>2</sub>O (0.15 < x < 0.25), は、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機能性無機材料である。

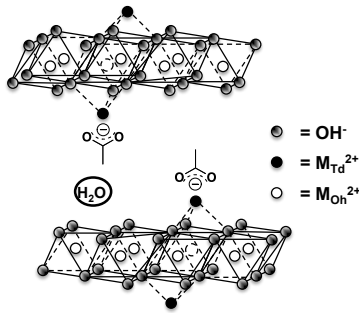


図 1 HDS の構造模式図

申請者はこれまで、層状複塩基性塩 (Hydroxy Double Salt: HDS) 孤立カチオン近傍に存在するアニオン交換サイトへの活性種導入について検討してきた。HDS とは、八面体配位構造を有する  $M_{Oh}^{2+}$  水酸化物基本層のカチオン欠損サイトの上下に孤立四面体配位構造の  $M_{Td}^{2+}$  が配置し、それらがアニオンを挟み込んで層状構造を成す結晶性無機化合物である(図 1)。HDS 特有の構造的な特徴と反応性をさらに利用すれば新規固体 Lewis 酸触媒としての設計も可能ではないか、との着想に至った。そこで本申請研究では HDS を基盤とした精密触媒設計をさらに発展させ、環境調和型物質変換反応に有効な機能集積型ナノ触媒を創成することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1)基本層の原子配列等の微細構造制御

これまでの層状複塩基性塩のケミストリーでは、基本層を形成する金属種  $M_{Oh}^{2+}$  と孤立カチオンを形成する金属種  $M_{Td}^{2+}$  の組み合わせとして、 $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  もしくは  $Cu^{2+}/Zn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}/Zn^{2+}$  が報告されている。そこで、 $M_{Oh}^{2+}$  および  $M_{Td}^{2+}$  の前駆体金属塩の組み合わせを 2 種類もしくは複数にして水熱合成することで、複数の金属種が混在した HDS の設計を行う。ここでターゲットとなる金属カチオンは、6 配位もしくは 4 配位の構造が可能な  $Co^{2+}$  である。これにより、同一マトリックス中に反応性の異なる Lewis 酸点の創成および異なる Lewis 酸中心への多点配位による反応基質の効果的な活性化を目指す。

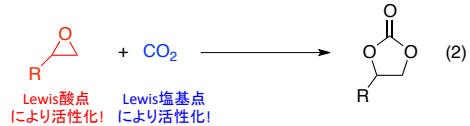
#### 2)CO<sub>2</sub>のエポキシドへの固定化反応による触媒活性の評価

環状カーボネート誘導体は、合成フィルムや透過ガラスなどのエンジニアリングプラスチックの原料として有用であり、種々の高付加価値生成物の前駆体として用いられる。例えば、エチレンカーボネートは、極性溶剤だけでなく、リチウムイオン二次電池の高誘電率電解液としても利用され、今後の需要増大が予想される。しかし現状では、メチルエチレングリコールと猛毒なホスゲンを用いる環状カーボネート製造プロセスが殆どであり

(式1)、塩酸を副生するため原子利用効率が低い。



一方、CO<sub>2</sub>とエポキシドからの触媒的環状カーボネート合成は、副生成物を廃出しないクリーンな反応である。この反応を効率良く行うためには、Lewis酸点によるエポキシドの活性化、およびLewis塩基点によるCO<sub>2</sub>の活性化を同時に行う必要がある(式2)。



本申請研究では、得られた新規HDSを、上述の反応に用い触媒活性の評価を行う。さらに効果的な触媒設計を目指すため、次の方法に従い触媒設計を行った。

#### ①層間内への多価アニオン導入

触媒反応場となる層間内への基質の拡散が律速になるのを防ぐため、HDSの層間内アニオンを多価アニオンとする事で孤立カチオン周辺の立体障害を軽減させ、Lewis酸点への基質のアクセスを容易にさせる。また、分子サイズの大きいゲストアニオンをピラー分子として層間内に導入することで層間隔を精密制御する。

#### ②Lewis塩基の層間内への導入

外部添加が必要なLewis塩基をアニオン化させ、HDS層間内へ導入することでエポキシドとCO<sub>2</sub>を同時に効率的に活性化させ、1気圧CO<sub>2</sub>雰囲気下における反応を可能とする触媒の開発を目指す。

### 4. 研究成果

#### (1)基本層の原子配列等の微細構造制御

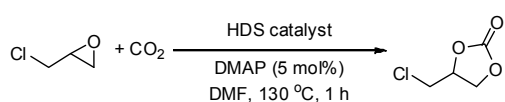
酢酸亜鉛水溶液中での酸化亜鉛の加水分解反応により、 $CH_3COO^-/ZnZn$ を合成し、アニオン交換することで $Cl^-/ZnZn$ を合成した。 $Cl^-/ZnNi$ および $Cl^-/ZnCo$ は、 $AcO^-/ZnZn$ を前駆体としたトポタクティック反応により合成した。 $Cl^-/CoNi$ は、塩化コバルトと塩化ニッケルを用いた共沈法により合成した。

合成した種々のHDSを触媒に用い、Lewis塩基である4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP)を触媒量添加し、epichlorohydrinへのCO<sub>2</sub>環化付加反応を行った(Table 1)。

$M_A^{2+}$ を $Zn^{2+}$ に統一し、孤立 $M_B^{2+}$ の種類を変化させたところ、触媒活性は $Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ の順に高くなった(entries 1-3)。このことから、 $M_B^{2+}$ のLewis酸性が大きいHDSが高い触媒活性を示したといえる。一方、 $Cl^-/CoNi$ を触媒とした場合、反応溶液中への金属の溶出が確認され、触媒活性が大きく低下した(entry

4).

**Table 1.** HDS-catalyzed CO<sub>2</sub> fixation into epichlorohydrin



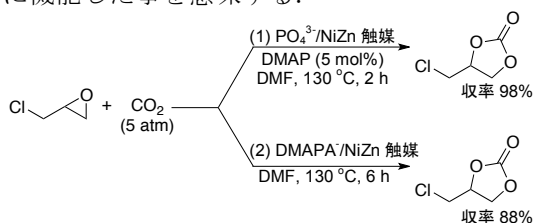
Entry	Cl/M <sub>A</sub> M <sub>B</sub> Catalyst		Conv. (%) <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>b</sup>
	M <sub>A</sub> <sup>2+</sup>	M <sub>B</sub> <sup>2+</sup>		
1	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	55	52
2	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	37	24
3	Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	20	10
4	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	31	15

<sup>a</sup> Epichlorohydrin (1 mmol), HDS catalyst (0.1 g), DMAP (0.05 mmol), DMF (5 mL), CO<sub>2</sub> (0.5 MPa), 130 °C, 1 h.

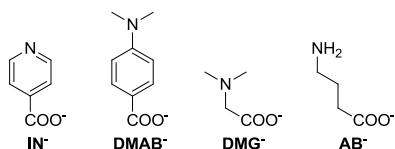
<sup>b</sup> Determined by GC using an internal standard technique.

## (2)①層間内への多価アニオン導入および②Lewis塩基の層間内への導入

水熱合成法により酢酸アニオン置換型 NiZn (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>/NiZn)を合成し、NiZnマトリクス中の孤立 Zn<sup>2+</sup>が Lewis酸点として機能するか実証試験を行ったところ、環状カーボネートは得られなかったが、多価アニオンである PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>を層間内にインターカレーションした PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/NiZn 触媒では、触媒量の Lewis塩基 (DMAP)存在下にて、CO<sub>2</sub>環化付加反応は良好に進行し、対応するカーボネートが高収率で得られた。さらに、4-(*N,N*-dimethylamino)phenethylalcohol (DMAPA)をアニオン化させ層間内に導入した DMAPA<sup>-</sup>/NiZn 触媒では、反応系に Lewis塩基を添加することなく環状カーボネートが得られた。このことは、層間内に導入した DMAPAが Lewis塩基として有効に機能した事を意味する。



その他の Lewis塩基アニオンとして、IN<sup>-</sup>や DMAB<sup>-</sup>、AB<sup>-</sup>や DMG<sup>-</sup>を NiZn 層間内にインターカレーションしたところ、環状カーボネートは得られなかった (Table 2, entries 1-4).



EtO<sup>-</sup>や MeO<sup>-</sup>等の単純なアルコキシドをインターカレーションした触媒では、反応は効率良く進行し、1気圧 CO<sub>2</sub>雰囲気下においても環状カーボネートが高収率で得られた (entries 7 and 8).

**Table 2.** Synthesis of Cyclic Carbonate from Epichlorohydrin and CO<sub>2</sub> Using Various NiZn Catalysts<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	CO <sub>2</sub> pressure (MPa)	Conv. (%) <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>b</sup>
1	IN <sup>-</sup> /NiZn	0.5	21	4
2	DMAB <sup>-</sup> /NiZn	0.5	15	7
3	AB <sup>-</sup> /NiZn	0.5	16	1
4	DMG <sup>-</sup> /NiZn	0.5	10	2
5	OH <sup>-</sup> /NiZn	0.5	22	11
6	EtO <sup>-</sup> /NiZn	0.5	88	83
7	EtO <sup>-</sup> /NiZn	0.1	77	76
8	MeO <sup>-</sup> /NiZn	0.1	54	36

<sup>a</sup> Epichlorohydrin (1 mmol), NiZn catalyst (0.1 g), DMF (5 mL), CO<sub>2</sub>, 130 °C. <sup>b</sup> Determined by GC using an internal standard technique.

EtO<sup>-</sup>/NiZn 触媒は、活性・選択性の低下なく再使用可能であった。

## 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 11 件)

- (1) I. B. Adilina, T. Hara, N. Ichikuni, N. Kumada, S. Shimazu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 86, 146-152 (2013)
- (2) Rodiansono, S. Khairi, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.*, 2, 2139-2145 (2012)
- (3) Rodiansono, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.*, 41, 769-771 (2012)
- (4) I. B. Adilina, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 361-362, 72-79 (2012)
- (5) T. Hara, Y. Takami, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.*, 41, 488-490 (2012)
- (6) T. Hara, M. Hatakeyama, A. Kim, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Green Chem.*, 13, 771-777 (2012)
- (7) T. Hara, J. Sawada, Y. Nakamura, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.*, 1, 1376-1382 (2011)
- (8) K. Motokura, N. Hashimoto, T. Hara, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Green Chem.*, 13, 2416-2422 (2011)
- (9) D. Tsukamoto, M. Ikeda, Y. Shiraishi, T. Hara, N. Ichikuni, S. Tanaka, T. Hirai, *Chem. Eur. J.*, 17, 9816-9824 (2011)
- (10) Y. Takahashi, N. Hashimoto, T. Hara, S. Shimazu, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Lett.*, 40, 405-407 (2011)
- (11) Y. Ogaki, Y. Shinozuka, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Today*, 164, 415-418 (2011)

〔学会発表〕(計 33 件)

(1) “Rh 水酸化物アニオン導入型層状 Ni-Zn 複塩基性塩触媒による炭素-炭素結合形成反応”

原孝佳・藤田希未・一國伸之・島津省吾, 日本化学会第 93 春季年会(草津), 2013 年 3 月.

(2) “アニオン交換型 Ni-Zn 複塩基性塩触媒による CO<sub>2</sub> のエポキシドへの環化付加反応”

原孝佳・中村宜央・一國伸之・島津省吾, 第 108 回触媒討論会(北見), 2011 年 9 月.

(3) “アニオン交換型 Ni-Zn 複塩基性塩触媒を用いた CO<sub>2</sub> とエポキシドからの環状カーボネート合成”

原孝佳・中村宜央・一國伸之・島津省吾, 第 27 回日本イオン交換研究発表会・第 30 回溶媒抽出討論会連合年会(宮崎), 2011 年 11 月.

(4) “反応空間を制御した層状 Ni-Zn 複塩基性塩触媒による 1,3-ジニトロ化合物のワンポット合成”

木澤大二郎・原孝佳・一國伸之・島津省吾, 第 27 回日本イオン交換研究発表会・第 30 回溶媒抽出討論会連合年会(宮崎), 2011 年 11 月.

## 6. 研究組織

### (1) 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