

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 18 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420824

研究課題名(和文) アニオン交換性層状希土類水酸化物を基盤とした新規固体触媒の設計と協奏機能の開拓

研究課題名(英文) Creation of new heterogeneous catalysts based on the unique property of layered rare-earth hydroxides

研究代表者

原 孝佳 (Hara, Takayoshi)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60437358

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：層状希土類水酸化物(Layered Rare-earth Hydroxide; LRH)の特性，特にアニオン交換能に着目し，新規な不均一系塩基触媒の開発を行った．特に，イットリウム水酸化物で構成されるY-LRHは，ピラーゲストとして直鎖状のモノカルボン酸アニオンをインターカレーションすると，炭素鎖長に依存した層間距離の拡大が確認された．なかでも，酢酸アニオンを導入したCH<sub>3</sub>COO-/Y-LRH触媒は，水溶媒中でのシアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとのクネペナーゲル縮合反応に高い活性を示した．水分子が層間内に侵入し，特異的に層間距離が拡大し，反応活性が向上したと考えられる．

研究成果の概要(英文)：We have developed the new heterogeneous base catalysts using their unique properties, such as anion-exchange ability, of layered rare-earth hydroxide. Especially, interlayer space-controlled Y-LRH with alkyl carboxylate anions intercalated into the interlayer has been found to be an effective heterogeneous Bronsted base catalyst for Knoevenagel condensation in water. It can be concluded that the interlayer space of CH<sub>3</sub>COO-/Y-LRH catalyst expands by the insertion of water molecules, the steric crowding in interlayer decreases, the catalytic reaction proceeds efficiently.

研究分野：触媒化学

キーワード：層状希土類水酸化物 層状イットリウム水酸化物 アニオン交換 インターカレーション 水溶媒 クネペナーゲル縮合反応

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、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、物質とエネルギーの変換を掌るマエストロの役割を果たす重要なキーマテリアルであり、真のグリーン・イノベーションを創成するには、目的とする物質変換反応に応じて配位環境や電子状態等、触媒活性種近傍の構造や電子の状態を精密に制御し、目的生成物を選択的かつスマートに合成できる触媒の設計指針が必要不可欠である。近年、単なる均一系錯体触媒の固定化という設計の枠を超え、固体の特性を活かして触媒活性点構造を高度に規定する協奏機能触媒の設計法が新指針として認知され、様々な有機合成反応に応用されているが、金属酸化物やゼオライト、ポリマー等の担体の特徴・特性を利用する設計手法に留まっている。層状無機化合物のイオン交換特性を利用した触媒の精密設計が古くから行われているのは周知の事実であり、中でも層状 Mg-Al 複合水酸化物(Hydrotalcite)を用いた触媒設計が行われてきたが、酸・塩基性の制御や活性種の安定担持のため担体としての利用が主であった。そのため、新しい機能性材料を用いた斬新な触媒設計のアプローチが望まれている。

本申請研究では、層状希土類水酸化物(Layered Rare-earth Hydroxide; LRH),  $[RE_4(OH)_{10}(H_2O)_4]^{2+}_m \cdot (A^n)_{2m/n}$  (RE: 希土類元素, A: 層間アニオン), の構造的・化学的特性を駆使した固体触媒の精密設計を行う。LRH の基本層は、 $RE(OH)_6(H_2O)$  および  $RE(OH)_7(H_2O)$  ユニットによる平面状の希土類水酸化物シート,  $[RE_4(OH)_{10}(H_2O)_4]^{2+}_m$ , で形成され、基本層の余剰正電荷を補償するため、層間内にアニオン分子を取り込み層状構造となる(図 1)。

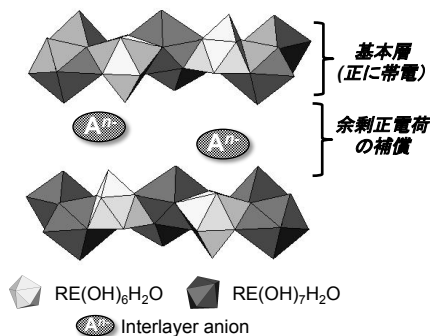


図 1. LRH の構造模式図

基本層の希土類元素(RE)は、f-ブロック元素特有の高配位数をとることが可能である

ため、配位不飽和な触媒活性点(Lewis 酸点)として機能し得る無機結晶性マトリックスと捉えられる。層間内のアニオンは容易に他のアニオン種へと交換可能であり、基本層を構成する RE の種類をも変えた多種多様な LRH が報告されているが、機能性材料としての応用は RE 成分由来の光学素子関連分野に限定され、触媒材料としての応用は殆どなされていない。

2. 研究の目的

アニオン交換能を有する層状希土類水酸化物の化学的・構造的特性を巧みに利用し、水酸化物特有のブロンステッド塩基点を効果的に使用する新規不均一系塩基触媒を設計する。アニオン交換能を利用し、ピラー導入することで層間距離を精密にコントロールし、反応空間の精密設計した有機-無機ハイブリッド型のナノ構造触媒の合成に焦点を絞り、層状希土類水酸化物を基盤とした新規触媒機能の開拓を目指す。

3. 研究の方法

i) 基本層構成元素の異なる NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/RE-LRH の合成 (RE = Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, or Yb<sup>3+</sup>)

層間アニオンのみならず基本層の触媒作用をも協奏的に利用するには、Lewis 酸点として機能し得る RE で構成された基本層を選択し、尚且つ層間アニオンを安定に保持するため、基本層の電荷密度の高い LRH を用いる必要がある。一般に、金属カチオンのイオン半径が小さい程、その Lewis 酸性は大きくなる。RE<sup>3+</sup>のイオン半径は、ランタニド収縮により RE の原子番号に反比例して減少し、LRH 基本層の電荷密度は RE の原子番号に比例して増大する。また、水酸化物表面の塩基性は、金属カチオンの電気陰性度に依存することが知られている (K. Tanaka *et al.* *J. Catal.* (1967)). 以上のことから、3 種類 (Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, or Yb<sup>3+</sup>) の LRH を合成し、触媒としての機能を開拓する。

ii) ピラーゲスト導入による反応空間の精密制御

一般に不均一系触媒反応では触媒活性点への基質拡散が反応律速になる場合が多く、層状化合物を触媒材料として用いる場合、層間内という3次元的に構造が制限された反応空間が触媒活性低下の原因となり得る。一方、層間内を反応場とする触媒設計は、層間隔を精密制御できるため基質サイズ選択的な触媒反応が可能となり、極めて魅力的である。LRHは、層間内のゲストアニオ

ン分子サイズにより層間隔が柔軟に変化する特性を持つ (A. M. Fogg *et al. Chem. Mater.* (2008)). そこで、アニオン交換反応を駆使して精密制御された層間スペースを創成するため、反応に最適な層間隔を検討する。分子サイズの大きなアニオン種が候補として挙げられるが、本申請研究では、アニオン種の層間内での立体的な混み合いを避けるため、長鎖アルキル基を有するモノカルボン酸アニオン、 $C_{n-1}H_{2n-1}COO^-$  ( $n=1-10$ ), をターゲットとする。得られた3種類の触媒を水中Knoevenagel反応(式4)に応用し、触媒活性と層間隔との相関を調べる。

#### 4. 研究成果

3 種類 ( $RE = Y^{3+}, Gd^{3+}, \text{ or } Yb^{3+}$ ) の  $NO_3^-/RE-LRH$  は、各種希土類金属硝酸塩水溶液と pH 調整した  $NaNO_3$  水溶液とを混合し、水熱処理することにより得られた。層間内アニオンの交換反応は、モノカルボン酸ナトリウム水溶液中で攪拌することにより行った。図 2 に、 $C_{n-1}H_{2n-1}COO^-/Y-LRH$  ( $n=1-10$ ) の XRD 測定結果から算出した層間距離と炭素鎖数とをプロットした結果を示す。

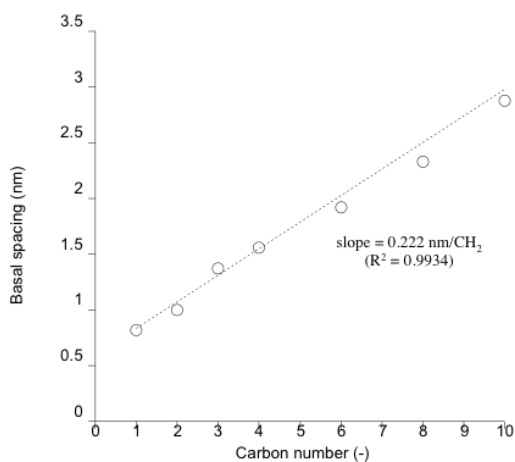


図 2. The relation between interlayer distance and carbon number of alkyl groups in the carboxylate anion of  $C_{n-1}H_{2n-1}COO^-/Y-LRH$  catalysts.

層間距離は炭素鎖数に比例し、1 炭素原子増加につき 0.22 nm 増加した。分子サイズを考慮すると、層間内でモノアルキルカルボン酸アニオンは 2 分子層を形成し、層に対して約  $65^\circ$  傾いていると考えられる。

得られた Y-LRH 触媒を用い、様々な溶媒中にてクネベナーゲル縮合反応を行った結果を Table 1 に示す。  $NO_3^-/Y-LRH$  触媒の活性は低く、層間距離の小さな  $HCOO^-/Y-LRH$  触媒の活性も低かった。反応空間となる層間スペースへの反応基質の拡散が律速になったものと考えられる。一方、 $CH_3COO^-/Y-LRH$

触媒の活性は高く、90%収率で対応する生成物が得られた。また、層間距離の大きな触媒も活性はそれなりに発現したが、 $CH_3COO^-/Y-LRH$  触媒の活性が最も高かった。また、 $CH_3COO^-/Y-LRH$  触媒は、活性・選択性の低下なく再使用可能であった。一方、前駆体である  $Y(NO_3)_3$  では触媒活性が低かったことから、層状水酸化物の構造が触媒機能の鍵となることが示唆された。様々な溶媒中にて反応を行ったところ、水溶媒中でのみ高収率で生成物が得られた。

Table 1. Effect of catalyst and solvent on Knoevenagel reaction<sup>a</sup>

entry	catalyst	b. s. (nm) <sup>b</sup>	solvent	Yield (%) <sup>c</sup>	TON (-) <sup>d</sup>
1	$NO_3^-/Y-LRH$	0.92	$H_2O$	33	1.2
2	$HCOO^-/Y-LRH$	0.82	$H_2O$	41	1.3
3	$CH_3COO^-/Y-LRH$	1.00	$H_2O$	90	3.1
4 <sup>e</sup>	$CH_3COO^-/Y-LRH$	1.00	$H_2O$	89	3.1
5	$C_2H_5COO^-/Y-LRH$	1.42	$H_2O$	75	2.7
6	$C_3H_7COO^-/Y-LRH$	1.59	$H_2O$	74	2.7
7	$C_5H_{11}COO^-/Y-LRH$	1.99	$H_2O$	73	2.9
8	$C_7H_{15}COO^-/Y-LRH$	2.42	$H_2O$	76	3.2
9	$C_9H_{19}COO^-/Y-LRH$	3.03	$H_2O$	71	3.2
10 <sup>f</sup>	$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$	-	$H_2O$	11	0.4
11	blank	-	$H_2O$	<i>n.d.</i>	-
12	$CH_3COO^-/Y-LRH$	1.00	DMF	44	1.5
13	$CH_3COO^-/Y-LRH$	1.00	<i>n</i> -hexane	43	1.5
14	$CH_3COO^-/Y-LRH$	1.00	toluene	35	1.2
15	$CH_3COO^-/Y-LRH$	1.00	$CH_3CN$	16	0.6
16	$CH_3COO^-/Y-LRH$	1.00	DMSO	<i>trace</i>	-

<sup>a</sup> Catalyst (0.05 g), **1** (1.5 mmol), **2** (1 mmol), solvent (5 mL), 50 °C, 1 h. <sup>b</sup> Basal spacing, calculated from XRD data. <sup>c</sup> Determined by GC using an internal standard technique. <sup>d</sup> Based on the amount of  $Y^{3+}$  cation. <sup>e</sup> Reuse experiment. <sup>f</sup>  $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  (0.1 g) was used as a catalyst.

水溶媒中での特異的な触媒作用を明らかにするため、種々の溶媒で触媒を湿潤させ、XRD 測定を行った。結果を図 3 に示す。

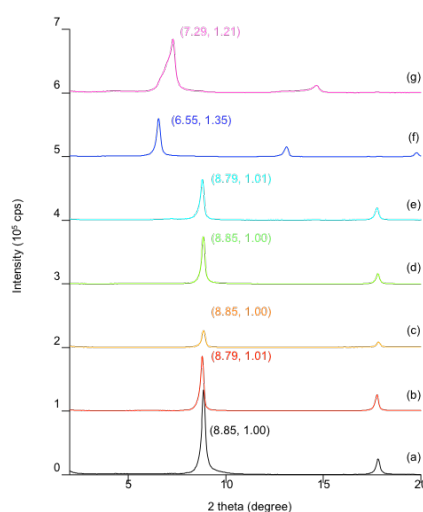
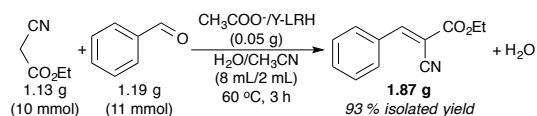


図 3. XRD profiles of  $CH_3COO^-/Y-LRH$  catalyst humidified with various solvents: (a) dry, (b) DMF, (c) DMSO, (d) MeCN, (e) toluene, (f) water, and (g) *n*-hexane. Values in parentheses is (peak position / degree, basal spacing / nm)

水で湿潤した結果のみ層間距離は 1.00 nm から 6.55 nm へと拡大した。このことから、水分子が層間へと侵入することで層間スペースが拡張し、高い触媒活性が得られたものと考えられる。

本触媒は、グラムスケールでの反応においても良好な性能を示した。例えば、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドの縮合反応は温和な条件下で効率よく進行し、3 時間後に対応する生成物が高収率で得られた。

Scheme 1. Gram-scale reaction



3 種類の CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>/RE-LRH 触媒を用いて反応を行ったところ、触媒活性の序列は Gd-LRH > Yb-LRH > Y-LRH となった。金属カチオンの電気陰性度χ<sub>i</sub>で考えると、Yb-LRH (Yb<sup>3+</sup>: 7.42) > Gd-LRH (Gd<sup>3+</sup>: 7.77) = Y-LRH (Y<sup>3+</sup>: 7.77)となるため、希土類カチオンの種類を選択することで、ブロンステッド塩基性も制御できることがわかった。

#### 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 7 件)

- 1) T. Hara, N. Fujita, N. Ichikuni, K. Wilson, A. F. Lee, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有, **6**, 863-868 (2016). DOI: 10.1039/C5CY01139F
- 2) T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有, **5**, 578-583 (2015). DOI: 10.1039/C4CY01063A
- 3) T. Hara, N. Fujita, N. Ichikuni, K. Wilson, A. F. Lee, S. Shimazu, *ACS Catal.*, 査読有, **4**, 4040-4046 (2014). DOI: 10.1021/cs501267h

[学会発表] (計 13 件)

- 1) 原孝佳, 複塩基性塩層間に遷移金属水酸化物錯体を導入した Intercalation Catalyst の開発, 平成 27 年度触媒学会西日本支部触媒技術セミナー(2), 2015 年 10 月 30 日, 九州大学(福岡県春日市).
- 2) 原孝佳, 複塩基性塩層間に導入した遷移金属水酸化物錯体触媒による有機合成反応, 平成 27 年度触媒学会ファインケミカルズ合成触媒セミナー, 2015 年 5 月 22 日, 京都大学(京都府京都市).

[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

原 孝佳 (Takayoshi Hara)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60437358

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

##### (3) 連携研究者

島津 省吾 (Shogo Shimazu)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10178957