

令和元年6月20日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06852

研究課題名(和文) 層状無機水酸化物を基盤とする Intercalation Catalysts の創成

研究課題名(英文) Creation of intercalation catalysts by use of the unique properties of layered inorganic hydroxides

研究代表者

原 孝佳 (Hara, Takayoshi)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60437358

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：希土類元素のなかで、Y(III)カチオンからなる層状水酸化物(Y-LRH)を合成し、長鎖アルキルカルボン酸アニオンをピラーゲストとして導入し、層間隔の精密制御を施した触媒を設計した。層間隔を制御した触媒を用いて水溶媒中でのクネベナーゲル縮合反応を行ったところ、酢酸アニオンを導入したY-LRH触媒(C2/Y-LRH)が特異的に高い触媒活性を示し、有効な固体塩基触媒として機能した。時分解放射光粉末X線回折(SXRD)結果より、高活性が発現した要因は反応溶媒により極めて迅速な層間隔の拡張であると考えられる。得られた触媒は、高い活性を保持したまま再使用が可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状無機水酸化物の規制された層間内を制御可能なナノサイズの反応場と捉え、触媒活性種および基質活性化能を集積するのみならず、基本層をも反応活性点として自在に操る協奏機能型触媒の設計は、従来の活性種固定化法とは一線を画した極めて独創的なものである。特に、触媒材料として殆ど利用されていない層状無機水酸化物を基盤とし、且つアニオン交換反応を駆使した触媒設計およびその機能を開拓したことにより、機能創成という科学技術的な成果のみならず、実工業プロセス触媒への応用展開という観点からも極めてインパクトが大きいものである。

研究成果の概要(英文)：We have developed the high-performance heterogeneous catalysts, "Intercalation Catalysts", by use of the unique characteristics of layered inorganic hydroxides such as their acid-base and ion-exchange properties. In the case of layered rare-earth hydroxide including Y(III) cation (Y-LRH), fine-tuning of interlayer distance of layered structure has been achieved by the intercalation of alkylcarboxylate anions into its interlayer. Our developed acetate-intercalated Y-LRH (C2/Y-LRH) catalyst acted as an effective heterogeneous catalyst for Knoevenagel condensation reaction in water solvent. It might be said that rapid interlayer-expanding behavior by water molecule lead to its high catalytic activity, confirmed by the time-resolved synchrotron XRD analysis. The reaction rate was not determined by the Lewis acidity and Bronsted basicity but the incorporation of carboanion species as an intermediate, compared with the other Y-, Gd-, or Yb-LRH catalysts.

研究分野：触媒化学

キーワード：アニオン交換反応 層状無機水酸化物 インターカレーション 不均一系触媒

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

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的状态を精密に制御し、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。

本申請研究で注目する層状無機水酸化物は、層状複塩基性塩(図 1a, HDS), $M_{OH}^{2+_{1-x}} M_{Td}^{2+_{2x}} A^{n-}_{2x/n}(OH)_2 \cdot mH_2O$ ($0.15 < x < 0.25$; A^{n-} : 層間アニオン), あるいは層状希土類水酸化物(図 1b, LRH), $[RE_4(OH)_{10}(H_2O)_4]^{2+m} \cdot (A^{n-})_{2m/n}$ (RE : 希土類元素, A^{n-} : 層間アニオン), である。HDS, LRH ともに結晶性が高く、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が、触媒としての応用は殆どなされていない。本申請研究では、これらの構造的・化学的特性を駆使した固体触媒の精密設計を行うことを目的とした。

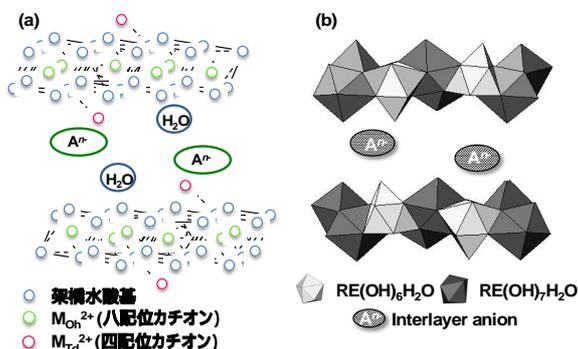


図 1 構造模式図: (a) HDS および (b) LRH.

申請者はこれまで $M_{OH}^{2+} = Ni^{2+}$ および $M_{Td}^{2+} = Zn^{2+}$ で構成される NiZn HDS を利用した新規不均一系触媒の開発を世界に先駆けて行い、アニオン交換反応を駆使し層間を舞台とした触媒設計手法を確立してきた。溶液中に存在する不安定なアニオン種を、その構造を保持したまま層間に取り込み、強い静電相互作用により安定化された触媒活性種として利用できることが触媒設計の鍵である。中でも、触媒活性種のみならず、反応基質の活性化能を有するアニオン種を同時に反応場となる層間内へ導入することにより新規機能集積型不均一系触媒を調製し、“Intercalation Catalysts”として *Catal. Sci. Technol.* 誌の Hot Article に選出され、アニオン交換性層状化合物を利用する新しい触媒設計指針として広く認知された。申請者が行ってきた上述の研究では、NiZn 層間内に触媒活性種としての遷移金属水酸化物アニオン錯体を導入したものであった。これらのアニオン性水酸化物錯体は、強塩基性水溶液中でのみ生成する不安定なものであり、触媒活性種として機能させた初の例である。また、長鎖アルキルカルボン酸アニオン等の有機アニオンも層間内にゲストとして導入すると、ゲスト分子サイズに依存した層間隔制御が可能であり、反応空間を精密制御した固体塩基触媒として機能することも見出した。いずれのケースにおいても、容易な層間のアニオン交換反応が触媒設計の鍵である。そこで、アニオン交換反応を駆使することで、ピラーゲストや複数の反応活性点を集積するのみならず、基本層の化学的特性を利用できれば、基本層および層間内を協奏的に利用する新しいタイプの固体触媒の設計が期待できると考え、研究に着手した。

2. 研究の目的

アニオン交換能を有する HDS あるいは LRH の化学的・構造的特性を巧みに利用し、水酸化物特有のプ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ことを目的とした。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、アニオン交換性層状無機水酸化物を基盤とした新規触媒機能の開拓を目指した。

3. 研究の方法

本申請研究は、HDS や LRH の化学的・構造的特性を巧みに利用して設計した Intercalation Catalyst を設計し、高付加価値生成物合成へと展開するため、以下の計画・方法に従い遂行する。

i) アニオン性遷移金属錯体を導入した HDS または LRH 触媒の合成

HDS または LRH の高いアニオン交換能を利用すれば、溶液中に生成させた不安定なアニオン性化学種の構造を保持したまま容易に層間内にインターカレートし、孤立触媒活性点として利用することができると考えた。申請者はこれまで、NiZn HDS の層間内に例えば $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ や $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ 等のアニオン性水酸化物錯体を導入した新規不均一系触媒を報告した。この手法を応用し、強塩基性水溶液中でのみ調製が可能で、触媒活性種として利用されていない $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 種 (J.V. Murray *et al.* *JACS* **1936**, 58, 2009)のインターカレーションを行った。また、基本層となる水酸化物層特有の Brønsted 塩基性や HDS 基本層中に存在する孤立 $\text{M}_{\text{Td}}^{2+}$ 、あるいは LRH 基本層の RE^{3+} を Lewis 酸点として協奏的に機能させることを目的とし、基本層を構成する金属カチオン種の種類を変える。NiZn HDS は水熱法により合成できるが、 $(\text{M}_{\text{Oh}}^{2+}, \text{M}_{\text{Td}}^{2+})$ の組み合わせが $(\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$ あるいは $(\text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$ の HDS も合成できることが知られているため (H. Tagaya *et al.* *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4211)、これを応用した。一方、LRH を構成する RE^{3+} の種類も変え、既報の Y-LRH (R.J. Davis *et al.* *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3888)および Yb-LRH (A.M. Fogg *et al.* *Chem. Mater.* **2008**, 20, 335)、Sm-LRH (S.-H. Byeon *et al.* *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 929) を合成し、触媒担体として用いた。

ii) ピラーとしてのアルキルカルボン酸アニオンの導入による層間隔の制御

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、ピラーゲスト導入により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。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した。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、 $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{COO}^-$ ($n=1-10$)、をターゲットとした。申請者は、長鎖アルキルカルボン酸アニオンを層間内にピラーゲストとして導入すると、分子サイズに依存して、約 0.8 nm から 2.8 nm まで層間隔制御が可能であることを報告した。この知見から、触媒活性種を層間に導入することに加え、反応に応じた空間制御ができると考えた。また、アルキル鎖長による層間内の親疎水性も制御でき、反応基質の濃縮効果による速度向上も期待した。

4. 研究成果

NiZn 複塩基性塩固定化 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 錯体触媒を用いたワンポット β -ケトニトリル合成反応

酢酸アニオン導入型 NiZn ($\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{NiZn}$)層間内への $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 種のインターカレーションは、 $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中でアニオン交換することで行い、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}/\text{NiZn}$ 触媒を合成した (Cu 担

持量: 0.1 mmol/g_{NiZn}). 合成した[CuCl₄]²⁻/NiZn 触媒の XRD パターンから, アニオン交換前後で NiZn 層構造は保持されており, 層間距離も変化しなかった. [CuCl₄]²⁻/NiZn 触媒を用い, KOH 存在下, DMSO 溶媒中にてベンジルアルコール (1) とアセトニトリル (2) との反応を行ったところ, 3-オキソ-3-フェニルプロパニトリル (3) が収率 91% で得られた (entry 1). 一方, Cu 種を担持していない CH₃COO⁻/NiZn 触媒および無触媒条件下では, 3 が全く得られなかったことから (entries 3 and 7), 層間に導入した[CuCl₄]²⁻種が触媒活性種として有効に機能したといえる. 一方, K₂CuCl₄·2H₂O および CuCl₂ を均一系触媒とした反応では, 3 は 70% しか得られなかった (entries 5 and 6). また, NiZn 層間に [Cu(OH)₄]²⁻種を導入した [Cu(OH)₄]²⁻/NiZn 触媒や OH⁻/NiZn 触媒を用いた場合も 3 が得られなかったことから (entries 2 and 4), 層間 Cu(II)種の配位環境を制御することが有効な触媒設計の鍵であると言える. また, 反応雰囲気を変えて反応を行ったところ, 空気雰囲気では収率 27% に留まり, 窒素雰囲気では反応が進行しなかったことから, 本反応には酸素分子が必須であることが示された. 担体効果について検討を行ったところ, アニオン交換体である CH₃COO⁻/NiZn, Y-LRH, ハイドロタルサイト, ヒドロキシアパタイトを用いた場合は, 3 が得られ中でも CH₃COO⁻/NiZn が最も高収率を示した. 一方, 単純な金属酸化物であるシリカやアルミナを用いた場合は反応が進行しなかった. パラ位に電子吸引性あるいは電子供与性の置換基を有するベンジルアルコール誘導体でも反応は効率良く進行し, 対応するβ-ケトニトリルが高収率で得られた. 本反応では, ベンジルアルコールの酸化的脱水素によるベンズアルデヒドの生成に続くベンズアルデヒドとアセトニトリルのカップリングにて反応が進行することが示唆された. 本[CuCl₄]²⁻/NiZn 触媒は, 高い触媒活性および選択性を保持したまま再使用可能であった.

水溶媒中で有効に機能する層状希土類水酸化物触媒の開発および固体塩基触媒としての応用

文献記載の方法で塩化物アニオン導入型 Y-LRH (Cl⁻/Y-LRH), 硝酸アニオン導入型 RE-LRH (NO₃⁻/RE-LRH; RE= Gd or Yb) を合成した. LRH 層間内への酢酸アニオンのインターカレーションは, 酢酸ナトリウム水溶液で行い, 各種 CH₃COO⁻/RE-LRH 触媒を合成した. 合成した各種 CH₃COO⁻/RE-LRH 触媒の XRD パターンから, アニオン交換前後で LRH 層構造は保持されており, 層間隔の拡大が見られた. また, 合成した触媒の FT-IR 測定より, 酢酸アニオンに由来する吸収ピークが観測されたことと併せて, アニオン交換により

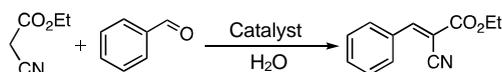
Table 1. Results of catalytic reaction^a

Entry	Catalyst	Atmosphere	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b
1	[CuCl ₄] ²⁻ /NiZn	O ₂	99	91
2	[CuCl ₄] ²⁻ /NiZn	Air	99	27
3	[CuCl ₄] ²⁻ /NiZn	N ₂	66	n.d.
4	[Cu(OH) ₄] ²⁻ /NiZn	O ₂	77	n.d.
5 ^c	CH ₃ COO ⁻ /NiZn	O ₂	61	n.d.
6 ^c	OH ⁻ /NiZn	O ₂	46	n.d.
7	K ₂ CuCl ₄	O ₂	91	70
8	CuCl ₂	O ₂	96	70
9	Cu(OH) ₂	O ₂	58	n.d.
10	-	O ₂	58	n.d.

^a Catalyst (Cu: 4 mol%), 1 (0.5 mmol), 2 (5 mmol), DMSO (2.5 mL), KOH (1.8 mmol), 4 h. ^b Determined by GC analysis using an internal standard technique.

^c 0.2 g of CH₃COO⁻/NiZn or OH⁻/NiZn was used as a catalyst.

Table 2. Results of catalytic reaction^a



Entry	Catalyst	<i>d</i> ₀₀₁ (nm) ^b	Yield (%) ^c
1	CH ₃ COO ⁻ /Y-LRH	1.00	90 (30) ^d
2	CH ₃ COO ⁻ /Gd-LRH	1.00	90 (44) ^d
3	CH ₃ COO ⁻ /Yb-LRH	1.00	89 (34) ^d
4	Cl ⁻ /Y-LRH	0.84	61
5	NO ₃ ⁻ /Gd-LRH	0.88	28
6	NO ₃ ⁻ /Yb-LRH	0.90	26
7 ^e	YCl ₃ ·6H ₂ O	-	4
8 ^e	Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	-	5
9 ^e	Yb(NO ₃) ₃ · <i>n</i> H ₂ O	-	4
10 ^f	CH ₃ COONa	-	12
11	blank	-	n.d.
12	C ₃ H ₇ COO ⁻ /NiZn	1.52	44

^a Catalyst (0.05 g), 1 (1.5 mmol), 2 (1 mmol), H₂O (5 mL), 50 °C, 1 h. ^b Calculated by XRD patterns. ^c Determined by GC analysis using an internal standard technique. ^d Catalyst (0.01 g), 30 °C, 15 min. ^e 0.1 g was used as a catalyst. ^f CH₃COONa (1.43 mmol).

触媒が合成できたといえる。合成した各種触媒を用い、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドの Knoevenagel 縮合反応を行なった (Table 2)。酢酸アニオン導入型 RE-LRH 触媒存在下では、水溶媒中で特異的に反応が進行し、生成物である (*E*)-2-cyano-3-phenylacrylate が高収率で得られた (entries 1-3)。一方、他のアニオン導入型 RE-LRH 触媒を用いた場合は低活性であった (entries 4-6)。また、無触媒条件下では反応が進行せず、 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Yb(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ や CH_3COONa を均一系触媒とした反応でも、生成物はほとんど得られなかった (entries 7-11)。同条件で $C_3H_7COO/NiZn$ 触媒を用いた場合、単位重量当たりの触媒活性が低かったことから、RE-LRH 触媒は NiZn 触媒よりも高機能であるといえる (entry 12)。各種 $CH_3COO/RE-LRH$ 触媒を水に湿潤させた状態で XRD 測定を行なったところ、(001)面由来の回折ピークが低角側にシフトし、層間隔が 1.30 nm へと拡張することがわかった (Fig. 1)。水による層空間拡張挙動を解明するため、膨潤の起こらない CH_3CN 溶媒中で $CH_3COO/Y-LRH$ 触媒を攪拌し、そこへ水を添加しながら放射光粉末 X 線回折測定 (Spring-8, BL02B2) を行なったところ、層空間はわずか数秒で迅速に拡張していることがわかった (Fig. 2)。 $Cl/Y-LRH$ 触媒や $NO_3/RE-LRH$ 触媒は、水を添加しても膨潤しなかったことから、酢酸アニオンを導入した RE-LRH 触媒のみ層空間に水分子を取り込むことで反応場が拡張し、高い触媒活性が発現したと考えられる。また、反応の初期活性の比較を行なったところ、予想されたブレンステッド塩基強度およびルイス酸強度の序列とは異なり、 $CH_3COO/Gd-LRH$ 触媒が最も高い活性を示した (Table 2, entries 1-3)。そこで、層間内でのカルボアニオン中間体の生成量を調べたところ、その序列は $Y-LRH > Gd-LRH > Yb-LRH$ であった。 $CH_3COO/Yb-LRH$ 触媒ではカルボアニオン中間体の生成量が少なく、また、 $CH_3COO/Y-LRH$ 触媒ではその生成量が多いため、アニオン交換により層空間の奥深い位置までカルボアニオン中間体が配置されてしまい、逐次的な求核付加反応の効率が低かったと考えられる。

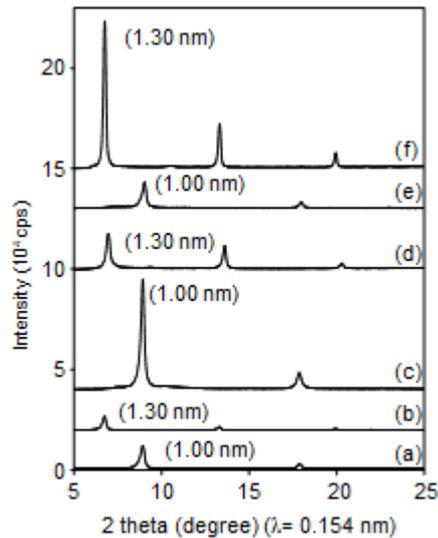


Figure 1. XRD patterns of various $CH_3COO/RE-LRHs$; (a) Y_dry, (b) Y_in water, (c) Gd_dry, (d) Gd_in water, (e) Yb_dry, and (f) Yb_in water. Values in parentheses were its d_{001} space.

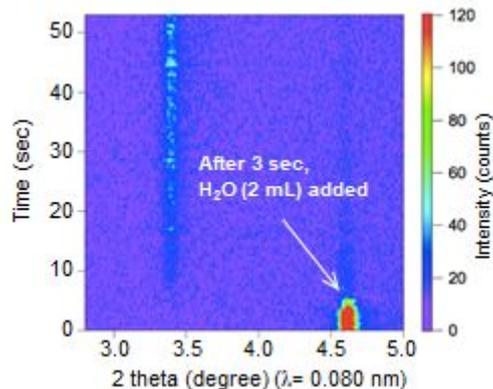


Figure 2. Time profile and peak intensity plot of Synchrotron XRD patterns.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

- 1) Rodiansono; A. M. Dewi, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, “One-pot selective conversion of C5-furan into 1,4-pentanediol over bulk Ni-Sn alloy catalysts in an ethanol/ H_2O solvent mixture”, *Green Chem.*, 査読有, Vol. 21, No. 9, 2019, 2307-2315. 10.1039/c8gc03938k

- 2) L. Saputra, T. Sato, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, "Preparation of a Highly Stable Pd-Perovskite Catalyst for Suzuki Couplings via a Low-Temperature Hydrothermal Treatment", *ACS Omega*, 査読有, Vol. 3, No. 12, 2018, 17528-17531. 10.1021/acsomega.8b02622
- 3) T. A. Natsir, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, "Kaolinite Catalyst for the Production of a Biodiesel-Based Compound from Biomass-Derived Furfuryl Alcohol", *ACS Appl. Ener. Mater.*, 査読有, Vol. 1, No. 6, 2018, 2460-2463. 10.1021/acsaem.8b00694
- 4) H. W. Wijaya, T. Kojima, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, "Synthesis of 1,5-Pentanediol by Hydrogenolysis of Furfuryl Alcohol over Ni-Y₂O₃ Composite Catalyst", *ChemCatChem*, 査読有, Vol. 9, No. 14, 2017, 2869-2874. 10.1002/cctc.201700066
- 5) T. Hara, "Development of "Intercalation catalysts" by use of layered hydroxy double salt as a catalyst support" *Shokubai* 査読無, Vol. 58, No. 4, 2016, 206-209. ISSN:0559-8958

〔学会発表〕(計 12 件)

- 1) 原 孝佳, "水存在下で有効に機能するアニオン交換性層状希土類水酸化物触媒の設計", 日本化学会第 99 春季年会 イオン性 2 次元ナノ材料の構造構築と機能化 (招待講演), (2019)
- 2) 原 孝佳, "アニオン交換性 Ni-Zn 層状複塩基性塩を用いたインターカレーション型触媒の開発と応用", 第 122 回触媒討論会 (招待講演), (2018)
- 3) 原 孝佳, "アニオン交換反応を駆使して調製した新規 Ni-Zn 層状複塩基性塩触媒の開発と応用", 2018 年度 触媒学会・触媒工業協会交流サロン (招待講演), (2018)
- 4) 原 孝佳, "層状 Ni-Zn 複塩基性塩の層間を舞台とするインターカレーション型触媒の開発", 新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会講演会 (招待講演), (2018)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6 . 研究組織

- (1)研究分担者
なし
- (2)研究協力者
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。