

平成21年5月25日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560771
 研究課題名（和文） ピラー錯体による層状無機化合物の層空間修飾と酸化触媒反応への応用
 研究課題名（英文） Preparation of nano-structured catalysts by the intercalation of pillar complexes and their application to oxidation reaction
 研究代表者
 氏名（ローマ字）：島津省吾（SHIMAZU SHOGO）
 所属機関・部局・職：千葉大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：10178957

研究成果の概要：

本研究ではパラジウム(Pd)–アルキルアミン(Ln; $n = 4, 8, 12, 16$ n :アルキル基の炭素数)型錯体を粘土鉱物層間に固定する新規な方法によりナノ構造触媒を創製し、分子状酸素を用いるアルコール酸化反応に応用した。さらに安定なパラウムPd(II)種の固定化を目指し、有機配位子を持たない $[Pd(OH)_4]^{2-}$ を層状無機アニオン交換体層間に固定化して、反応後もPd(II)を保持した再使用可能で安定なPd(II)触媒を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：ナノ構造触媒、パラジウム錯体、酸化反応、層状粘土鉱物、アルキルアミン配位子、アニオン交換体、インターカレーション、分子状酸素

1. 研究開始当初の背景

(1) 層間固定化錯体触媒について

均一系錯体を担体に固定化する研究は、R. H. Grubbsらによるチタノセンの有機高分子担持(JACS, 95, 2372-2375(1973))やT. J. Pinnavaiaらによる粘土鉱物層間への $[Rh(PPh_3)_{2-3}]^+$

の固定に始まり(JACS, 97, 3819-3820(1975))、その後多くの研究が行われてきた。これらは、活性種の分散による触媒安定性が主なる目的であり、分子認識性は元の錯体構造自信に起因し、固定化によりそれ以上の分子認識性

は期待出来ない。

われわれも、種々の金属錯体カチオンを粘土鉱物層間に簡便なイオン交換法で導入した層間固定化触媒を合成し、用途に応じた触媒を開発してきた(*Catalysis Today*, 6, 141-146(1989))。また、不斉 Rh 錯体を層間に固定化し、高不斉選択性を報告した(*J. Mol. Catal. A: Chemical*, 107, 297-303 (1996))。しかし、層間の反応場が狭いことから、十分な反応空間が得られず基質の活性部位への配位が律速となり、低活性であった。この問題点を改善するために、金属錯体の他に、スパーサーの役割を発揮するチューニングゲストを層間に導入した。すなわち、(1) 活性種の錯体と(2) 反応空間を任意のサイズに拡大するチューニングゲストの複数のゲストを同一層間に組み込んだ触媒を開発し、均一系触媒に匹敵する活性を得ることに成功した(*J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 137, 263-267(1999))。

さらに、より構造均質な反応場の構築を目的として、スパーサー機能と触媒活性種併せ持つ金属錯体(ピラー錯体)を合成し、反応空間サイズの制御と立体構造制御を行った(*Chem. Lett.*, 33, 208-209(2004))。具体的には、(1) ホスト-ゲスト間静電相互作用およびゲスト錯体同士の疎水相互作用による層間化合物の高次構造制御(ゲスト分子立体構造制御)、(2) 反応時のゲスト錯体の液相への流出抑制(触媒安定性の向上)を得ることに成功した。

すなわち、溶液中では立体構造制御の困難な長鎖アルキル鎖の立体配座を粘土鉱物層間では強固に直鎖状に固定することを見だし、粘土鉱物層間特有の性質を利用して新たなパラジウム・ナノ構造

触媒の合成を目指す。

(2) アルコール酸化反応について】

ピリジン存在下で酢酸パラジウムは、分子状酸素によりアルコールをアルデヒドおよびケトンに酸化することが知られている(植村ら *J. Org. Chem.*, 64, 6750(1999))。しかしながら、均一系での反応はパラジウム黒を生じるため、高いターンオーバー数が得られない。これを克服するためには、Pd 活性種を固体上に高分散させる必要がある。さらには、触媒に分子認識性を持たせるには、Pd 活性種の反応場を高次元に制御する必要がある。

われわれは、この2つの重要な機能を持たせるためには、粘土鉱物(スメクタイト、Ni-Zn 塩基性塩)に Pd ピラー錯体を組み込んだナノ構造体が最適であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、高電荷密度を持つ粘土鉱物特有の性質を利用して、**パラジウム-アルキルアミン型ピラー錯体**や**水酸化 Pd(II) 錯体**をスメクタイトやアニオン交換性 Ni-Zn 塩基性塩の層間に固定する新規な方法により**ナノ構造触媒**を創製し、酸素雰囲気下でアルコール酸化反応に活性な**高効率酸化触媒の開発**を行う。具体的な項目は以下の通りである。

(1) パラジウム-アルキルアミン錯体の合成

(2) 触媒合成

① パラジウム-アルキルアミン錯体を粘土鉱物層間に組み込んだ触媒の合成

② 水酸化 Pd(II) 錯体を Ni-Zn 塩基性塩に組み込んだ触媒の合成

(3) 層間サイズと基質形状選択性の検討

(4) 多価アルコールの酸化反応における**部分酸化**および**位置選択性**の検討

(5) 触媒活性種の液相流出の抑制とリサイクルシステムの構築

3. 研究の方法

(1) 構造チューニング機能を有する金属錯体(ピラー錯体)の合成

① 炭素数 C4 から C16 までの直鎖アルキル基を 1 本持つモノアルキルジメチルアミン (*Cndmam*) および 2 本持つジアルキルアミン (*2Cnam*) 配位子の合成

② パラジウム-アルキルアミン型ピラー錯体 (*Pd-Cndmam*, *Pd-2Cnam*) の合成

(2) ピラー錯体を層状化合物にインターカレートしたナノ構造 Pd 触媒の合成

(3) 固体 NMR、FT-IR、粉末 XRD、比表面積、細孔分布測定によるナノ構造体の構造分析

(4) ナノ構造体の触媒作用

① 酸素雰囲気下でのアルコール酸化反応

② 種々の分子形状を有するアルコール酸化の形状選択性評価

(5) 触媒反応中におけるナノ構造体触媒中の安定性およびリサイクル性能の検討

4. 研究成果

(1) Pd-Ln 型錯体およびそのナノ構造触媒の合成と触媒反応性

アルキルアミンと $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ から $\text{Pd}(\text{Ln})_2(\text{OAc})_2$ を合成し、これを触媒として用い空気を酸化剤としてベンジルアルコールの酸化反応を行った。すべての鎖長の触媒において30分で90%以上の転化率が得られ、炭素数12の触媒では $\text{TOF} = 96 \text{ h}^{-1}$ となり、既報告の同様な均一系Pd錯体と比較して最高の活性を示した。しかしながら、ナノ構造触媒の $\text{PdLn}/\text{TN}(0.2)$ (() 内の数値はPd担持量 (mmol g^{-1})) を用いて同条件で同反応を行ったところ、Pd種の凝集により均一系の反応に比べ活性の低下が見られた。担持量を1/10に下げた触媒では、錯体触媒の50%程度まで活

性が向上した。よって、これらPd錯体を粘土鉱物に組み込んだナノ構造触媒では活性種の安定性に課題が残された。そこで、計画を変更し、配位子をアルキルアミンから単純な水酸基 (OH^-) に変えた $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ をアニオン交換性層状化合物に変えた。

(2) アニオン交換性Ni-Zn塩基性塩固定化Pd(II)錯体触媒(Pd/NiZn)の合成と触媒反応性

アニオン交換性層状化合物であるNi-Zn複塩基性塩の層間内に水酸化Pd(II)錯体アニオン $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$ を固定化した新規不均一系触媒(Pd/NiZn)を合成し、分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の酸化反応を行った。反応後もPd(II)が安定に存在していることをXAFS測定により解明した。1級、2級、アリルアルコール、脂肪族アルコールに対しても、幾分反応性は低下するが反応活性を示した。

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 S. Shimazu, H. Zou, T. Hara and N. Ichikuni, Regioselective Ring Opening Reactions of Oxiranes with Acrylic Acid by Clay Supported Zirconium β -diketonate Catalysts, *Journal of Ion Exchange*, **18(4)**, 548-589 (2007). 査読有

② Y. Iwama, N. Ichikuni, K. Bando, and S. Shimazu, Effect of Co addition for carburizing process of Ti-oxide/SiO₂ into TiC/SiO₂, *Applied Catalysis, A: General*, **323**, 104-109 (2007). 査読有

③ S. Shimazu, T. Uehara, A. Asami, T. Hara, and N. Ichikuni, Highly Efficient Alcohol Oxidation Catalyzed by Palladium(II)-alkylamine Complexes Using Atmospheric Molecular

Oxygen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chem.*, 282, 28-33(2008). 査読有

- ④ S. Kodama, N. Ichikuni, K. Bando, T. Hara, and S. Shimazu, Preparation of supported NbC catalysts from peroxoniobic acid and in situ XAFS characterization: *Applied Catalysis A: General*, 343, 25-28 (2008). 査読有
- ⑤ T. Fukunaga, N. Ryumon, and S. Shimazu, The influence of metals and acidic oxide species on the steam reforming of dimethyl ether (DME): *Applied Catalysis A: General*, 348, 193-200 (2008). 査読有
- ⑥原孝佳、石川正和、一國伸之、島津省吾、新規アニオン交換性粘土-Pd(II)ナノ複合体触媒による空気を酸化剤とするアルコール酸化反応：触媒、50(6), 520-522(2008). 査読無
- ⑦Y. Wakai, T. Hara, K. K. Bando, N. Ichikuni, S. Shimazu, Promoting Effect of Iron for the Nitriding Process of Niobium Oxide into NbN Catalysts: *Topics in Catalysis*, In press. (2009). 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① M. Ishikawa, T. Hara, N. Ichikuni, and S. Shimazu, Preparation of Clay-Palladium Nanocomposite Catalyst and Application for Aerobic Alcohol Oxidation, *14th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC)*, Seoul, Republic of Korea, O9TH-7, p. 50, June 14, 2007.
- ② 原孝佳、石川正和、一國伸之、島津省吾、アニオン交換を利用した粘土-Pd ナノ複合体触媒によるアルコール酸化反応、第100回触媒討論会(北海道大学)、4F13、2007年9月20日。
- ③M. Ishikawa, T. Hara, N. Ichikuni, and S. Shimazu, Development of Novel Clay-Palladium Nanocomposites as an Aerobic

Alcohol Oxidation Catalyst, *The 4th International Conference on Ion Exchange ICIE '07 (Chiba University)*, P337, 2007年10月17日。

- ④ T. Hara, M. Ishikawa, N. Ichikuni, and S. Shimazu, Development of novel clay-palladium nanocomposite catalyst for aerobic alcohol oxidation, *the 14th International Conference on Catalysis (Seoul)*, PIII-53-40, 2008年7月17日。
- ⑤ T. Hara, M. Ishikawa, N. Ichikuni, and S. Shimazu, Development of Clay-Palladium(II) Nanocomposite Catalyst for Green Alcohol Oxidation, *5th International Conference on Environmental Catalysis, Belfast, UK*, 364, Aug. 31-Sep. 3, 2008.
- ⑥ T. Hara, M. Ishikawa, N. Ichikuni and S. Shimazu, Creation of Clay-Palladium(II) Nanocomposite Catalyst for Green Alcohol Oxidation, *3rd Indonesia-Japan Joint Scientific Symposium*, Chiba University, 201, Sep. 10, 2008.
- ⑦ 原孝佳、石川正和、一國伸之、島津省吾、層状アニオン交換性複塩基性塩固定化Pd(II)錯体触媒の合成とグリーンなアルコール酸化反応への応用、24回日本イオン交換研究発表会(上智大学)、I-106、2008年10月11日。

[図書] (計1件)

- ①原孝佳、島津省吾、図解 最先端イオン交換技術のすべて、第3章高度認識・分離技術編 3-15触媒、工業調査、pp. 190-193、2009年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島津 省吾

千葉大学・大学院工学研究科・教授・

1 0 1 7 8 9 5 7