

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760540

研究課題名（和文）層状粘土化合物の層間を舞台とする新規固体不斉触媒の開発

研究課題名（英文）Development of novel heterogeneous chiral catalysts using layered clay materials

研究代表者

氏名（ローマ字）：原 孝佳 （Takayoshi HARA）

所属機関・部局・職：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：

本申請研究では、層状粘土化合物の層間を規制されたナノサイズの反応空間として捉え、分子認識が可能な固体不斉触媒を開発することを目的とした。不斉場を構築する配位子としてアミノ酸を用い、Pd との錯化を施すことにより、新規 Pd-アミノ酸錯体を合成し、アニオン交換性層状粘土化合物にインターカレーションすることにより、粘土固定化 Pd-アミノ酸錯体触媒を合成した。調製した触媒は、空気を酸化剤とするアルコールの酸化的脱水素反応にて極めて高い触媒活性を示したが、不斉選択性は発現しなかった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

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

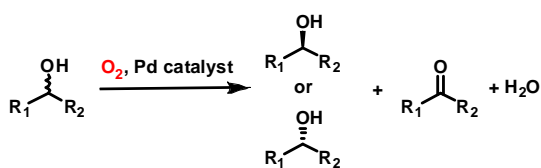
キーワード：層状粘土化合物・パラジウム触媒・アルコール酸化反応・グリーンケミストリー・不斉合成触媒・アミノ酸錯体

1. 研究開始当初の背景

本申請研究では、層状粘土化合物の層間を規制されたナノ空間として捉え、固体と分子間に働く相補的な相互作用(カチオンとアニオン、酸と塩基、電子受容体と電子供与体など)を自在に操り、活性種近傍でのエナンチオ選択性の発現のみならず、反応場の立体的制御による反応選択性の発現も目指し、高次の分子認識が可能な固体不斉触媒を開発することを目的とした。

二次元的に制限されている固体表面の設計では、i) 活性金属種と固体表面との強固な結合、ii) 反応の起点となる配位不飽和サイトを残したままの活性点近傍の立体的制御、という2つの相反する条件を満たす必要がある。このような背景から、本申請研究の基本戦略である層状粘土化合物の層間を反応場とする固定化キラル触媒の開発という着想に至った。特に層状粘土化合物は、熱的・化学的にも安定であり、反応条件にかかわらずその特異的な構造を保持できると考えられる。

ターゲット反応として、2級アルコール(ラセミ体)からの光学活性アルコールを得る速度論的光学分割を試みた。



加えて、環境調和型物質変換技術の確立という観点から、反応後に水のみを副生する分子状酸素を酸化剤として用いた。最近では、高効率・高選択性の両方をクリアする固体触媒も報告されているが、エナンチオ選択性が発現する固体触媒の報告例は皆無であった。

2. 研究の目的

本申請研究では、層状粘土化合物の規制された層間内を柔軟な反応場と捉え、触媒活性種の形態を反応場の制御と共に自在に操る設計を目指すものであり、従来の活性種固定化法とは一線を画した極めて新規なものであり、次に示す3つの柱を中心に触媒設計を行った。

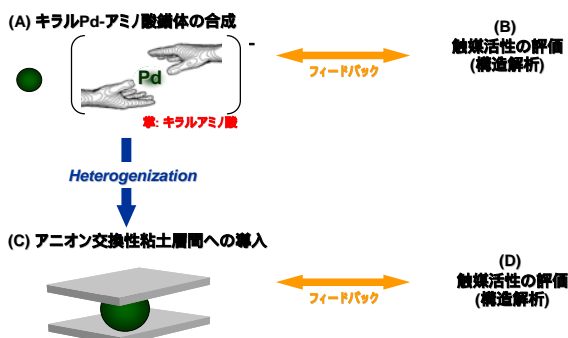
- (i) Pd-アミノ酸錯体の合成と触媒機能評価
- (ii) 粘土層間への Pd-アミノ酸錯体の導入(インターカレーション)
- (iii) 固体不斉触媒のキャラクタリゼーション

層状粘土化合物の特性を利用した新規な高機能化触媒材料が開発できれば、自然共生型物質変換プロセスの構築に大きく貢献し、学術的のみならず化学産業全体にも大きなインパクトを与え、社会に対する波及効果は極めて大きいと考えられた。

3. 研究の方法

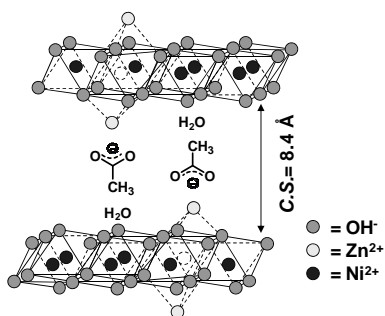
本申請研究では、以下に示す4つのセクションを相互的に連携させ、新規不均一系不斉触媒を開発し、クリーンな不斉合成反応系の構築を目指した。

- (A) Pd-アミノ酸錯体の合成
- (B) 触媒活性の評価
- (C) アニオン交換性粘土への導入
- (D) 分光学的手法による構造解析



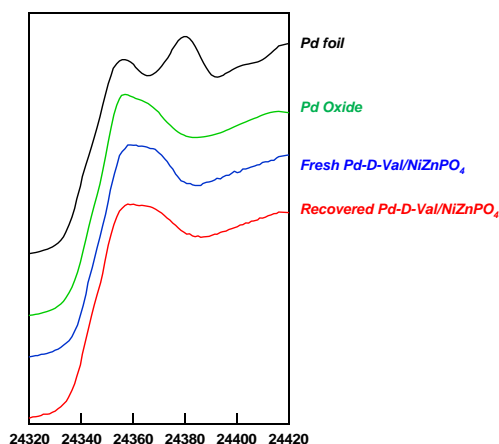
4. 研究成果

本申請研究では、触媒活性種として Pd-アミノ酸錯体を、触媒担体にアニオン交換性層状粘土化合物を用いた新規不均一系不斉触媒の設計を試みた。層状複塩基性塩には、ポタラッカイト型 Ni-Zn 複塩基性塩、 $Ni_{1-x}Zn_{2x}(OH)_2(OAc)_{2x} \cdot nH_2O$ ($0.15 < x < 0.25$; Ni-Zn) に注目した。本 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、NiZn 層間は、その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機能性無機材料である。



アミノ酸に D-Valine を用い、 K_2PdCl_4 との錯化を施すことにより、新規 Pd-Valine 錯体 (Pd-D-Val) を合成した。続いて、アニオン交換性層状粘土化合物である Ni-Zn 複塩基性塩 (NiZn) にインターカレーションすることにより、NiZn 固定化 Pd-Valine 錯体触媒 (Pd-D-Val/NiZn- PO_4) を合成した。

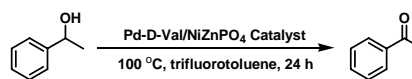
Pd K-edge XANES Spectra



高エネルギー加速器研究機構で放射光を利用した Pd K 殻 X 線吸収微細構造解析の結果から、本 Pd-D-Valine 触媒における Pd 種は、Pd と D-Valine が 1:1 で錯化した単核 Pd^{II} 種を含むアニオン錯体として NiZn 層間内に固定化されていることがわかった。

調製した触媒は、空気中の酸素分子を酸化剤とする 1-フェニルエタノールの酸化的脱水素反応にて極めて高い触媒活性を示し、Pd 基準のターンオーバー数 (TON) は 2,000 に達した。

Highly Efficient Aerobic Alcohol Oxidation



TON = 2000 TOF = 83 h⁻¹

Pd(II) Catalyst system	TON	TOF (h ⁻¹)	Reference
Pd-D-Val/NiZnPO₄	2000	83	This work
Pd(OAc) ₂ /py-dendron/NaOAc	1410	33	Y. Tsuji, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> (2004)
Pd(IIIP)(OAc) ₂ (H ₂ O)/NaOAc/MS3A	200	40	M. S. Sigman, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> (2003)
Pd(OAc) ₂ /PhenS ⁻ /NaOAc	180	18	R. A. Sheldon, <i>Science</i> (2000)
Pd(OAc) ₂ /biquinoline	160	7	B. P. Buffin, <i>J. Mol. Catal. A: Chem.</i> (2008)
Pd(OAc) ₂ (alkylamine) ₂	50	96	S. Shimazu, <i>J. Mol. Catal. A: Chem.</i> (2008)
Pd(OAc) ₂ /pyridine/MS3A	20	10	S. Uemura, <i>J. Org. Chem.</i> (1999)

これは単核 2 価の Pd 種を活性種とする触媒系の中でも極めて高い活性であるといえる。以上の結果から、環境にやさしい物質変換反応を可能とする高機能な不均一系触媒が設計できたといえる。

速度論的光学分割を起こす場合、反応中間体である Pd-アルコレート種からのβ-ヒドリド脱離の段階における反応性を制御する必要があるが、D-Val を配位子とした場合には立体制御が行えなかったため、ラセミ体の分割は達成できなかった。

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 6 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, *J. Ion Exchange* (査読あり), 18, 2007, 584-589.

2) Highly Efficient Alcohol Oxidation Catalyzed by Palladium(II)-Alkylamine Complexes Using Atmospheric Molecular Oxygen, S. Shimazu, T. Uehara, A. Asami, T. Hara and N. Ichikuni, *J. Mol. Catal. A: Chem.* (査読あり), 282, 2008, 28-33.

〔学会発表〕(計 47 件)

1) 原 孝佳, “アニオン交換を利用した層状 Ni-Zn 複塩基性塩固定化 Rh 触媒の合成と炭素-炭素結合形成反応への応用”, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月, 千葉.

2) 原 孝佳, “担持触媒の XAFS による構造解析-蛍光法と透過法の比較”, PF 研究会, 2009 年 3 月, つくば.

3) T. Hara, “Development of novel clay-palladium nanocomposite catalyst for aerobic alcohol oxidation”, The 14th International Congress on Catalysis, July, 2008, Seoul, Korea.

4) T. Hara, “Development of Clay- Palladium(II) Nanocomposite Catalyst for Green Alcohol Oxidation”, The 5th International Conference on Environmental Catalysis, September, 2008, Belfast, Ireland.

5) 原 孝佳, “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A, 2007年9月, 札幌.

6) 原 孝佳, “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”, 第 102 回触媒討論会 B, 2008 年 9 月, 名古屋.

7) 原 孝佳, “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”, 第24回日本イオン交換研究発表会, 2008年10月, 東京.

8) T. Hara, “Design of Clay-Palladium Nanocomposite Catalyst toward Aerobic Alcohol Oxidation”, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, June, 2007, Seoul, Korea.

〔図書〕(計 1 件)

原 孝佳, 島津 省吾, 工業調査会, “図解 最先端イオン交換技術のすべて”, 2009, 190-193

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称: エポキシケトン類を製造する方法

発明者: 島津省吾, 原孝佳, 栗原純

権利者: 千葉大学

種類: 特願 2008

番号: 177440 号

取得年月日: 平成 20 年 7 月 7 日

国内外の別: 国内

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 (Takayoshi HARA)

研究者番号: 60437358

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: