

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05558

研究課題名(和文) 層空間拡張機能を付与した新規インターカレーション型触媒の創成

研究課題名(英文) Design of brand-new "Intercalation Catalysts" with specific lift-up function of Interlayer space

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：陰イオン交換能を有する層状イットリウム水酸化物の機能を駆使し、水溶媒中で固体ブレンステッド塩基触媒として応用することに成功した。放射光X線を用いたミリ秒オーダーでの時間分解測定により、水による層空間のリフトアップ過程を直接観測した。この結果から、クネベナーゲル縮合反応が水中で加速される要因が、触媒の周囲に多量に存在する水分子が層間内の酢酸イオンと複合体を形成し、ナノサイズの反応空間を特異的に「リフトアップ(拡張)」することであることを世界で初めて突き止めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状イットリウム水酸化物の層間内に酢酸イオンを導入したときに、水中で特異的に層間隔が拡張する「リフトアップ現象」を見出した。SPring-8内の粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2でサブ秒オーダーでの放射光X線回折実験にて拡張過程を追跡したところ、水による層空間のリフトアップは数秒以内で完了していた。酢酸イオンと多量に存在する水分子とが層間内で複合体を形成することで基本層を持ち上げ、反応空間を拡張していると考えられる。この結果から、層状無機水酸化物の層空間を反応場として自由自在にデザインし、目的とする化学反応に適した反応空間を仕立て上げるように設計する方法論が確立できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Acetate-intercalated layered yttrium hydroxides C2/Y-LRH was synthesized by a simple anion exchange method using Cl-/Y-LRH as a parent material. The anion exchange from chloride into acetate (C2) proceeded rapidly, as confirmed by the time resolved synchrotron-radiation X-ray diffraction (t-SXRD) analysis. In water solvent, the basal spacing of the C2/Y-LRH catalyst based on the (001) plane increased from 1.00 nm under dry conditions to 1.35 nm, and this lifted up layered structure was generated immediately (within 5 seconds). By use of the C2/Y-LRH catalyst, a wide range of substrates were converted into the corresponding  $\alpha$ -unsaturated nitriles in water via Knoevenagel condensation. Our synthesized heterogeneous catalyst acted as a Bronsted base for this organic transformation, and it was reusable without any loss of its catalytic activity and selectivity.

研究分野：触媒化学

キーワード：アニオン交換 層状無機水酸化物 層空間拡張 固体塩基触媒 水溶媒 クネベナーゲル縮合反応

### 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り、「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る。学理を追求し、パワフルなモノづくりを先導する真のグリーン・イノベーションを創造するには、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、局所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活性種の設計に加え、別の反応促進要素を効果的に累加する触媒指針が必要不可欠である。

これまでの層状無機水酸化物の層間を舞台とする触媒設計では、アニオン交換という簡便な手法を駆使することで、触媒活性種として機能するアニオン性金属錯体を導入できることに加え、複数の機能を同一空間内に集積できることを示してきた。この特性を利用すると、溶液中で調製した不安定なアニオン溶存種の構造を保持したまま静電相互作用により安定担持できるのみならず、反応に必要な要素を組み合わせた触媒が自在にデザインできる。そのため、汎用担体を用いる通常の調製法では困難な活性種が創成でき、より実用的な不均一系触媒の設計が可能となる。一方で、層間隔はゲストアニオンの分子サイズによって制御しうるが、反応空間として捉えた場合、実反応条件下にて迅速に拡張させることができれば、基質の拡散がより有利になり、反応活性を向上させることができると期待される。層状無機化合物の膨潤現象やイオン交換特性に関する知見は数多く報告されているが、固体触媒としての機能付与の他に、実反応条件下での反応空間制御をもインテグレートして高活性を発現させる材料設計の試みは極めて稀である。このような新しい機能性材料を用いた斬新な触媒機能の開拓は、トータル効率に優れたモノづくりを牽引するものである。

### 2. 研究の目的

本研究は、層状無機水酸化物のアニオン交換能を機軸として、反応に有効な複数機能要素を層間に集積した新規インターカレーション型触媒の設計をさらに発展させ、反応系中に意図的に添加した第三成分による層構造変化を起因とする反応空間制御を施した新規不均一系触媒を開発するものである。本申請研究で注目する層状無機水酸化物は、層状イットリウム水酸化物 (Y-LRH),  $[Y_4(OH)_{10}(H_2O)_4]^{12+}_m \cdot (A^n-)_{2m/n}$  ( $A^n-$ : 層間アニオン), である。Y-LRH の特性や特異な層空間拡張効果を駆使し、目的とする反応に応じて触媒反応場となる空間を自在にデザインした新しいタイプの不均一系触媒を設計することを目的とする。放射光 X 線回折測定による動的構造解析により、機能発現の起源と機序を原子レベルで解明し、二次元的に制約されたナノ空間を三次元的に自在に拡張し、高活性な不均一系触媒の設計指針を確立することを目指した。

### 3. 研究の方法

層間内でのゲスト帯電種あるいは溶媒分子 SPring-8 BL02B2 の高輝度・大強度の X 線、高い角度分解能と広いダイナミックレンジ、ミリ秒の時間分解能を有する半導体検出器多連装型粉末回折計を用い、ミリ秒オーダーで取得した S/N 比の大きな時間分解 SXR D 回折データから、LRH の層間隔拡張過程を追跡した。

### 4. 研究成果

塩化物イオン内包型 Y-LRH ( $Cl^-/Y-LRH$ ,  $Y_2(OH)_5Cl \cdot 1.43H_2O$ ) は、Sasaki らの報告したアルカリ共沈法にて合成した。

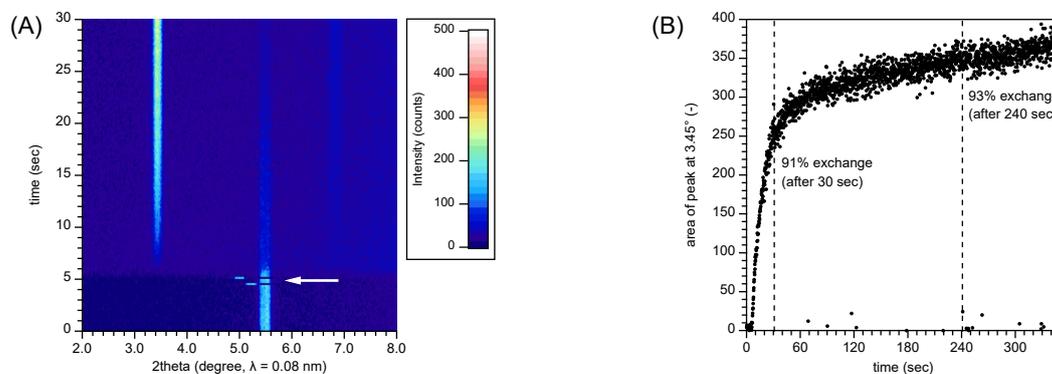


Figure 1 (A) Y-LRH における  $Cl^-$  から  $CH_3COO^-$  へのイオン交換過程の  $t$ -SXRD, (B)  $3.45^\circ$  のピーク面積の経時変化

$Cl^-$  と種々のアルキルカルボン酸アニオン ( $C_{n-1}H_{2n-1}COO^-/Y-LRH$ ,  $n = 1-10$ ) とのアニオン交換は、

対応するアニオンのナトリウム塩水溶液中で  $\text{Cl}^-/\text{Y-LRH}$  を処理することで行った。時間分解放射光 X 線粉末回折測定 ( $t\text{-SXR}$ D, 波長 0.08 nm; 15.5 keV)により、 $\text{Cl}^-$ から  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ へのアニオン交換過程を追跡した結果を Figure 1 に示す。このアニオン交換は極めて迅速に進行し、 $5.51^\circ$ に見られる  $\text{Cl}^-/\text{Y-LRH}$  の  $d_{001}$  ピークは  $3.45^\circ$ へとシフトしたことから、層間隔は 0.85 nm から 1.33 nm へと拡張した。  $3.45^\circ$ に新たに現れるピークの面積と時間の関係をプロットしたところ、明らかに 2 段階の過程が存在することがわかった。陰イオンクロマトグラフィーによりアニオン交換率を算出すると、30 秒後には 91%、240 秒後に 93%であったことから、アニオン種の層間内への迅速な拡散の後、層空間内での分子配向性が徐々に整っていく様子が観測されたと考えられる。

合成した  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  の層間隔は、乾燥させると 1.00 nm へと収縮することが XRD で明らかになった。この  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  の水中での膨潤過程を  $t\text{-SXR}$ D を用いて同様の手法で追跡した (Figure 2)。

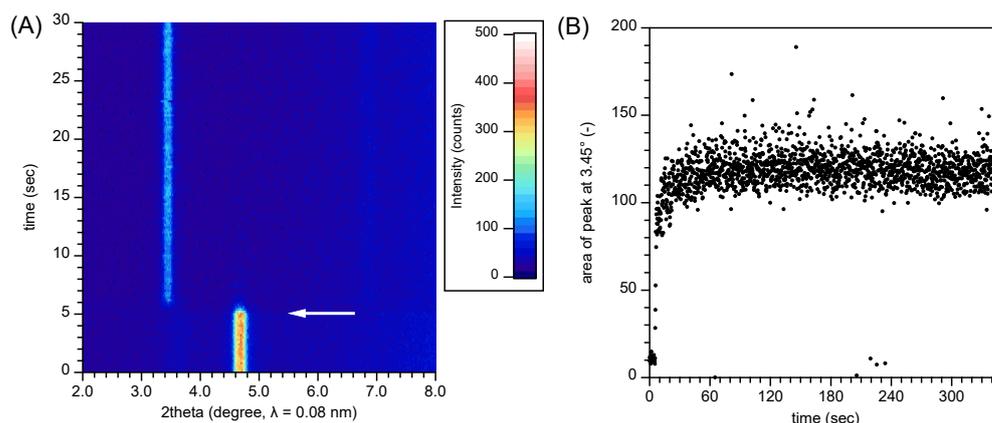


Figure 2 (A)  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  のリフトアップ過程を追跡した  $t\text{-SXR}$ D, (B)  $3.45^\circ$ のピーク面積の経時変化

乾燥状態の  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  は  $4.70^\circ$ にピークがあるが (層間距離 1.00 nm), 水を添加すると  $3.47^\circ$  (層間距離 1.32 nm)にピークがシフトした。このような層間のリフトアップ効果は、他のアニオン導入型 Y-LRH では見られない特異的なものであった。Y-LRH の層間内において、酢酸アニオンと水分子とが水素結合により複合体を形成することで層空間を拡張したものと考えられる (Figure 3)。



Figure 3 層空間リフトアップ過程の模式図。水分子と酢酸イオンの複合体が基本層を持ち上げていると考えられる

本  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒は、水溶媒中での Knoevenagel 縮合反応を効果的に進行させることができ、医薬中間体として有用な  $\alpha,\beta$ -不飽和ニトリル化合物を高収率で合成することができた (Figure 4A)。速度論的考察から、 $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒ではこれまでに報告されてきた他の触媒の約半分の活性化エネルギーで反応を進行させることができた。さらに、 $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒は粉末状態で機能するため、反応後の固体と液体の懸濁液から遠心分離やろ過によって簡単に分離でき、触媒活性や反応選択性を維持したまま再使用することもできた (Figure 4B)。

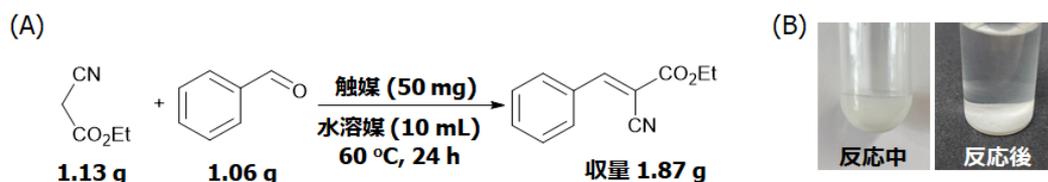


Figure 4 (A) シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの Knoevenagel 縮合反応結果, (B) 触媒反応中と反応後の写真. 液相と固相とを完全に分離可能.

$\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒の層間内酢酸イオンと同量のシアノ酢酸エチル (**1**) を水溶媒中にて反応させたところ, 55%の**1**が触媒マトリックス内に取り込まれた. 他の有機溶媒で  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒を用いて同様の実験を行ったところ, **1**の取り込み量は少なかった. 層空間を他のアルキルカルボン酸アニオンで拡張した  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒 (層間距離 1.39 nm)あるいは  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒 (層間距離 1.96 nm)を用いて水溶媒中で同様の実験を行っても **1**の取り込み量は少なかった (Table 1). この結果から,  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$  触媒の層間内で特異的に生成した水-酢酸イオン複合体が容易にイオン交換を起こし, 反応中間体である **1**由来のカルボアニオン種を安定に取り込むことで反応が加速し, 反応全体の活性化エネルギーを下げたものと考えられる.

本研究成果は, 英国化学会が出版する *Catalysis Science & Technology* 誌に掲載され, 表紙を飾るカバーアートに選出された.

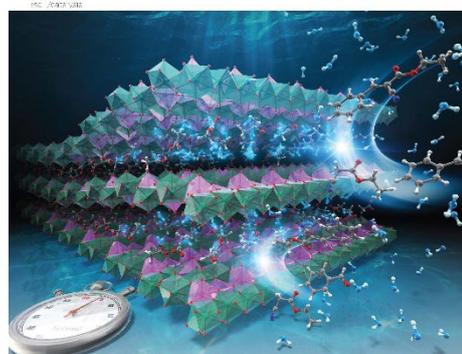
Table 1 シアノ酢酸エチル (**1**)の取り込み実験<sup>a</sup>

Entry	Catalyst	Solvent	Initial $d_{001}$ in solvent (nm) <sup>b</sup>	Incorporated <b>1</b> ( $10^{-3}$ mmol) <sup>c</sup>
1	$\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$	$\text{H}_2\text{O}$	1.30	55
2		DMF	1.00	10
3		toluene	1.00	19
4		acetonitrile	1.01	<i>n.d.</i>
5		DMSO	1.01	<i>n.d.</i>
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$	$\text{H}_2\text{O}$	1.39	39
7	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-/\text{Y-LRH}$	$\text{H}_2\text{O}$	1.96	33

<sup>a</sup> Y-LRH catalyst (interlayer anion: 0.1 mmol), **1** (0.1 mmol), solvent (5 mL), 323 K, 1 h. <sup>b</sup> Calculated from XRD data.

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

Catalysis  
Science &  
Technology



ROYAL SOCIETY  
OF CHEMISTRY

PAPER  
DOI: 10.1039/C5CY00000A  
Catalysis Science & Technology  
View Article Online  
DOI: 10.1039/C5CY00000A

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hara, Takayoshi	4. 巻 27
2. 論文標題 Catalyst design with Ni-Zn layered hydroxyl double salt by use of its anion-exchange ability	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ournal of the Society of Inorganic Materials, Japan	6. 最初と最後の頁 128-132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 原 孝佳	4. 巻 -
2. 論文標題 Ni-Zn層状複塩基性塩を基盤とする触媒開発 アニオン交換反応を駆使する設計指針	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 無機マテリアル	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hara, T.; Habe, M.; Nakanishi, H.; Fujimura, T.; Sasai, R.; Moriyoshi, C.; Kawaguchi, S.; Ichikuni, N.; Shimazu, S.	4. 巻 12
2. 論文標題 Specific lift-up behaviour of acetate-intercalated layered yttrium hydroxide interlayer in water: application for heterogeneous Bronsted base catalysts toward Knoevenagel reactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 2061-2070
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CY02328D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 原 孝佳	4. 巻 33
2. 論文標題 アニオン交換性層状無機水酸化物の特性を駆使した新規インターカレーション型触媒の設計	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5182/jaie.33.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurniawan, E.; Hara, T.; Permana, Y.; Kojima, T.; Ichikuni, N.; Shimazu, S.	4. 巻 95
2. 論文標題 Creation of Highly Reducible CuO Species by High-Temperature Calcination of a Cu-Al Layered Double Hydroxide: Selective Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol with Formic Acid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 121-128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210379	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kurniawan, E.; Hara, T.; Permana, Y.; Ichikuni, N.; Shimazu, S.	4. 巻 51
2. 論文標題 In Situ Generation of Catalytically Active CuO Species Derived from Cu-Al Layered Double Hydroxides for Acceptorless Alcohol Dehydrogenation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 334-337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210743	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 伊熊哲平・原孝佳・一國伸之・島津省吾
2. 発表標題 アニオン交換性層状イットリウム水酸化物触媒の加熱処理による層間内の脱水および再水和挙動
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takayoshi Hara, Hikaru Nakanishi, Nobuyuki Ichikuni, Shogo Shimazu
2. 発表標題 Design of water-extended reaction space by use of acetate-intercalated layered yttrium hydroxide catalyst
3. 学会等名 PACRIM13
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 原孝佳, 波部眞生子, 一國伸之, 島津省吾
2. 発表標題 水添加により層間隔が拡張する層状イットリウム水酸化物触媒の開発
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 原孝佳, 中西輝, 一國伸之, 島津省吾
2. 発表標題 水の添加で層空間が拡張する層状イットリウム水酸化物触媒の開発
3. 学会等名 第34回日本イオン交換研究発表会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 中西輝, 原孝佳, 一國伸之, 島津省吾
2. 発表標題 水により層間隔が拡張する層状イットリウム水酸化物触媒の開発および固体塩基としての応用
3. 学会等名 化学工学会横浜大会
4. 発表年 2019年～2020年

1. 発表者名 伊熊哲平, 原孝佳, 一國伸之, 島津省吾
2. 発表標題 アニオン交換性層状イットリウム水酸化物の加熱処理によるルイス酸性の向上: CO <sub>2</sub> とエポキシドからの環状カーボネート合成への応用
3. 学会等名 第35回日本イオン交換研究発表会
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 固体塩基性化合物含有触媒及びその製造方法、並びに該触媒を用いた不飽和化合物及びエポキシ化合物の製造方法	発明者 原孝佳 他7名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-028522	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 Method for decomposing organohalogen compounds using platinum group element catalysts	発明者 Sugo, T.; Hara, T. et al.	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、JP 2018-105516	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------