

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04182

研究課題名(和文) 固体表面における協同触媒作用概念に基づく不活性結合と不活性分子の活性化

研究課題名(英文) Concerted catalysis on surfaces for activation of inert chemical bonds and transformation of stable molecules

研究代表者

本倉 健 (Motokura, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：90444067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,410,000円

研究成果の概要(和文)：近年の、資源・エネルギー問題を受けて、よりシンプルな合成経路によるファインケミカル・機能性化学品の合成が強く望まれており、それを可能とする新しい触媒作用、具体的には不活性結合あるいは不活性小分子を活性化し、目的生成物への変換を可能とする触媒・触媒反応の開発が切望されていた。本研究では、これまでの研究によって蓄積された固体表面において発現する協同触媒作用を利用することで、不活性結合・不活性分子の活性化を実現することを目的とした。具体的には、C-H結合・C-O結合の活性化を経由する反応や、二酸化炭素を目的化合物へと効率よく変換する触媒の開発に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：Design of simple reaction pathway toward fine chemicals and functionalized products are desired due to the efficient usefulness of chemical resources and energy. Development of novel catalysts and catalytic reaction enables such simple reaction pathways through the activation of inert chemical bonds, such as C-H and C-O bonds, and transformation of stable molecules, such as CO₂.

In this research, we focus on "concerted catalysis on surface" for the efficient transformation reactions. Metal complex and organic functionalities immobilized on same solid surface enabled several organic reactions. In addition, simple fluoride salts were found to be active catalysts for hydrosilylation of CO₂. Detailed structure of catalysts and catalytic reaction mechanism were investigated by spectroscopic techniques, such as XAFS, NMR, and XPS.

研究分野：触媒化学

キーワード：協奏的触媒作用 固定化触媒 金属錯体 有機分子 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

化学反応を制御し、望みの化合物を合成するうえで、触媒は必要不可欠な物質である。近年の、資源・エネルギー問題を受けて、よりシンプルな合成経路によるファインケミカル・機能性化学品の合成が強く望まれており、それを可能とする新しい触媒作用、具体的には不活性結合あるいは不活性小分子を活性化し、目的生成物への変換を可能とする触媒・触媒反応の開発が切望されていた。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らのこれまでの研究によって蓄積された固体表面において発現する協同触媒作用を利用することで、不活性結合・不活性分子の活性化を実現することを目的とした。具体的には、C-H結合・C-O結合の活性化を経由する反応や、二酸化炭素を目的化合物へと効率よく変換する触媒の開発に取り組んだ。

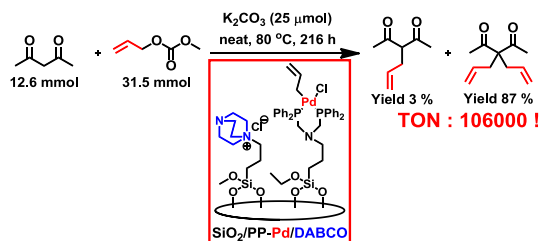
3. 研究の方法

不均一系触媒開発においては、固体表面に金属錯体と有機分子の両者を固定することで、固体表面における協同触媒作用の発現を狙った。金属錯体としてはPd錯体およびRh錯体を用い、有機分子としては電子供与性によって基質分子の活性化が可能なアミン系の有機分子を固定した。

二酸化炭素の変換反応には、二酸化炭素と反応するケイ素系の還元剤の活性化を狙って、フッ化物塩を中心に検討を行った。

4. 研究成果

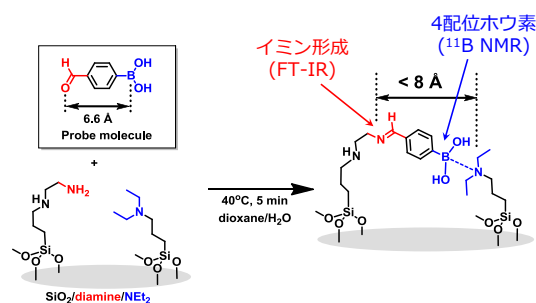
Pd錯体と有機塩基を固定した触媒を用いることで、有機塩基による求核剤のC-H結合活性化が効率よく進行し、Pd錯体によるアリル化剤の活性化との協奏効果によって、種々の求核剤のアリル化反応が極めて迅速に進行することを見出した。アリル化剤をアリルメチルカーボネートとしたとき、触媒回転数は最高で100000回に達した。求核剤のアリル化反応では、事前に求核剤のプロトンを量論量の塩基によって引き抜いておくことが多いが、本系では有機塩基による求核剤の活性化を利用することで、事前のプロトン引き抜きを必要としない、シンプルかつ高効率な反応を達成することができた。¹⁾



アリルメチルカーボネートや酢酸アリルは反応性の高いアリル化剤として多用されるが、反応後、脱離基に由来する当量の副生

成物が生成する。アリル化剤をアリルアルコールとすることで、水のみを副生成物とする環境調和型の反応系を構築することができる。種々のメソポーラスシリカを担体とした固定化Pd錯体を用いた反応を検討したところ、担体表面のシラノール基によってアリルアルコールの水酸基の脱離が促進され(C-O結合活性化)、アリル化反応が良好に進行することを見出した。固定化触媒の活性は、前駆体のPd錯体と比較して9倍程度まで向上した。²⁾

固体表面に存在する複数の活性点の協奏効果を解明するには、表面上の異なる活性点の距離・配向を理解する必要がある。シリカ表面に固定した金属錯体の配位子と、有機塩基との間隔を解明するため、プローブ分子を用いる直接観測法を開発した。すなわち、配位子のジアミン部位とイミン形成が可能なホルミル基と、有機塩基部位が配位可能なB(OH)₂基を分子内にもつp-formylboronic acidをプローブ分子とした。イミン形成をFT-IRにて、B原子へのアミンの配位を¹¹B MAS NMRにて観測したところ、高活性を示す触媒前駆体では、錯体と有機塩基が近接して配置されていることが明らかになった。³⁾



二酸化炭素の変換反応のための触媒として、フッ化物塩が高活性を示すことを見出した。フッ化セシウム等の1価の対カチオンをもつフッ化物塩をヒドロシランと二酸化炭素との反応に作用させると、対応するシリルホルメートおよびギ酸が80%以上の収率で得られることがわかった。この反応は、従来、金属錯体や複雑な構造の有機分子触媒によって行われており、シンプルな塩が触媒として機能する点で、本報告は極めて興味深い。反応機構研究において、反応中に生成するギ酸塩が真の触媒活性種である可能性が高いことも合わせて報告した。⁴⁾

<参考文献>

- 1) K. Motokura et al. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5380;
- 2) K. Motokura et al. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2924;
- 3) K. Motokura et al. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5113;
- 4) K. Motokura et al. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1217.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計13件)

- ① Ken Motokura, Masaki Naijo, Sho Yamaguchi,

Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba “Reductive Transformation of CO₂ with Hydrosilanes Catalyzed by Simple Fluoride and Carbonate Salts” *Chemistry Letters*, **2015**, *44*, 1217-1219. (doi:10.1246/cl.150510) (査読有)

② Ken Motokura, Masaki Naijo, Sho Yamaguchi, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba “Silicone Wastes as Reducing Agents for Carbon Dioxide Transformation: Fluoride-Catalyzed Formic Acid Synthesis from CO₂, H₂O, and Disilanes” *Chemistry Letters*, **2015**, *44*, 1464-1466. (doi: 10.1246/cl.150654) (査読有)

③ Ken Motokura, Koki Saitoh, Hiroto Noda, Yohei Uemura, Wang-Jae Chun, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba “Co-immobilization of a Palladium-bisphosphine Complex and Strong Organic Base on a Silica Surface for Heterogeneous Synergistic Catalysis” *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 331-335 (doi: 10.1002/cctc.201501178). (査読有)

④ Hiroto Noda, Ken Motokura, Yusuke Wakabayashi, Kaori Sasaki, Hiroo Tajiri, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba “Direct Estimation of the Surface Location of Immobilized Functional Groups for Concerted Catalysis Using a Probe Molecule” *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 5113-5117. (10.1002/chem.201600263). (査読有)

⑤ Ken Motokura, Koki Saitoh, Hiroto Noda, Wang-Jae Chun, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba “A Pd-Bisphosphine Complex and Organic Functionalities Immobilized on the Same SiO₂ Surface: Detailed Characterization and Its Use as an Efficient Catalyst for Allylation” *Catalysis Science & Technology*, **2016**, *6*, 5380-5388. (DOI: 10.1039/C6CY00593D). (査読有)

⑥ Ken Motokura “Development of Multi-Active Site Catalysts for Surface Concerted Catalysis Aimed at One-Pot Synthesis” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2017**, *90*, 137-147. (doi:10.1246/bcsj.201602911) (査読有)

⑦ Ken Motokura, Masaki Naijo, Sho Yamaguchi, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba “Reductive Transformation of CO₂: Fluoride-Catalyzed Reactions with Waste Silicon-Based Reducing Agents” *Chinese Journal of Catalysis*, **2017**, *38*, 434-439. (DOI: 10.1016/S1872-2067(17)62800

-6) (査読有)

⑧ Ken Motokura, Marika Ikeda, Masayuki Nambo, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Nakajima, Shinji Tanaka “Concerted Catalysis in Tight Spaces: Palladium-Catalyzed Allylation Reactions Accelerated by Accumulated Active Sites in Mesoporous Silica” *ChemCatChem*, **2017**, *9*, 2924-2929.

(DOI: 10.1002/cctc.201700439) (査読有)

⑨ Sho Yamaguchi, Ken Motokura, Kan Tanaka, Sousuke Imamura “Catalytic Processes for Utilizing Carbohydrates derived from Algal Biomass” *Catalysts*, **2017**, *7*, 163.

(doi:10.3390/catal7050163) (査読有)

⑩ Ken Motokura, Kyogo Maeda, Wang-Jae Chun “SiO₂-Supported Rh Catalyst for Efficient Hydrosilylation of Olefins Improved by Simultaneously Immobilized Tertiary Amines” *ACS Catalysis*, **2017**, *7*, 4637-4641.

(DOI: 10.1021/acscatal.7b01523) (査読有)

⑪ 本倉健

“銅錯体およびフッ化物触媒によるケイ素系還元剤を用いた二酸化炭素の高効率変換反応” 触媒 “触媒研究の最先端〜とびたて若き研究者たち〜” **2016**, *58*, 147-150. (査読無)

⑫ 本倉健

“固体表面における協奏的触媒作用：金属錯体・金属カチオン・有機分子の集積による有機反応の促進” *有機合成化学協会誌*, **2017**, *75*, 200-208. (査読有)

⑬ 本倉健

“固定化Pd錯体-有機分子触媒のXAFSによる構造解析とアリル化反応機構の解明” *九州シンクロトロン光研究センター年報* **2015**, 2017年3月発行, p11. (査読無)

[学会発表] (計44件)

1. Ken Motokura, Hiroto Noda, Wang-Jae Chun, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba “Rh Complex and Tertiary Amine Immobilized on a Same SiO₂ Surface: Heterogeneous Double-Activation Catalysis and Estimation of Active Site Distance Using a Probe Molecule” Pre-symposium of 16th International Congress on Catalysis and 2rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, Japan, June 30th - July 1st, 2016

2. Ken Motokura, Hiroto Noda, Koki Saitoh, Wang-Jae Chun, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba “Heterogeneous Concerted Catalysis: Metal Complex and Organic Base on a Same Silica Surface for Allylation and Addition Reactions” The 16th International Congress on Catalysis, Beijing, China, July 3-8, 2016.
3. Ken Motokura, Koki Saitoh, Hiroto Noda, Wang-Jae Chun, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba “Heterogeneous Synergistic Catalysis: Silica-Supported Palladium-bisphosphine Complex and Strong Organic Base for Allylation Reactions” (Oral) 27th International Conference on Organometallic Chemistry, Melbourne, Australia, 17-22 July 2016
4. Ken Motokura “Multi-Active Site Catalysts for Heterogeneous and Homogeneous Concerted Catalysis Aimed at Efficient Organic Reactions” (Invited) The 66th JSCC Symposium, Challenges for dream catalysis - Design of catalytically active centers from the concept of coordination, Fukuoka, Japan, 10-12 September 2016.
5. Ken Motokura “Concerted Catalysis between Metal Complex and Organic Function Immobilized on Same SiO₂ Surface” (Invited) International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC2016), Taipei, 10-14 November 2016.
6. Ken Motokura, Koki Saitoh, Hiroto Noda, Wang-Jae Chun, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba “Highly Efficient Allylation of Nucleophiles Catalyzed by Pd-Bisphosphine Complex and Organic Base Immobilized on a Same SiO₂ Surface” 7th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-7), Mumbai, India, 17-21 January 2017.
7. Ken Motokura, Marika Ikeda, Masayuki Nambo, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Nakajima, Shinji Tanaka “Concerted Catalysis in Mesoporous Silica: Palladium-Catalyzed Allylation Accelerated by co-Immobilized Tertiary Amine” 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, 15-17 May 2017.
8. Ken Motokura, Marika Ikeda, Masayuki Nambo, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Nakajima, Shinji Tanaka “Concerted Catalysis by Pd Complex on Mesoporous Silica for Allylation Reactions with Allylic Alcohol” 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, 15-17 May 2017.
9. Ken Motokura, Kyogo Maeda, Wang-Jae Chun “Concerted Catalysis by Immobilized Rh Complex and Tertiary Amine on SiO₂ Surface for Hydrosilylation of Olefins” 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, Sapporo, 15-17 May 2017.
10. Ken Motokura “Supported Palladium Complex Catalyst for Allylation Reaction Accelerated by Tertiary Amine in Mesopore” The International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, Ho Chi Minh City, 8-10, June 2017. (Invited)
11. Ken Motokura, Marika Ikeda, Masayuki Nambo, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Nakajima, Shinji Tanaka “Concerted Catalysis in Tight Spaces: Mesoporous Silica-supported Palladium Complex and Tertiary Amine for Allylation of Nucleophiles” 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT2017), Florence, Italy, 27-31, August, 2017.
12. Ken Motokura, Marika Ikeda, Masayuki Nambo, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Nakajima, Shinji Tanaka “Mesoporous Silica-supported Pd Complex for Allylation Reactions with Allylic Alcohol” 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT2017), Florence, Italy, 27-31, August, 2017.
13. Ken Motokura, Kyogo Maeda, Wang-Jae Chun “Concerted Catalysis by Immobilized Rh Complex and Tertiary Amine on a Same Silica Surface for Efficient Hydrosilylation of Olefins” 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT2017), Florence, Italy, 27-31, August, 2017.
14. Ken Motokura, Kyogo Maeda, Marika Ikeda, Masayuki Nambo, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Nakajima, Shinji Tanaka “Concerted Catalysis

between Metal Complexes and Organic Amines on Surface for Significant Acceleration of Organic Synthesis” International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, Tokyo, Japan, 28-30, October, 2017.

15. Ken Motokura, Kyogo Maeda, Wang-Jae Chun “Immobilized Rh Complex and Tertiary Amine on a Same Silica Surface: Characterization and its Use as a Catalyst for Hydrosilylation” International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, Tokyo, Japan, 28-30, October, 2017.

16. Kyogo Maeda, Ken Motokura “Immobilized Rh Complex and Tertiary Amine on a Same Silica Surface: Characterization and Catalysis for Efficient Hydrosilylation of Olefins” International CLS Forum on Photo and Catalytic Science for Sustainable Society, Tokyo, Japan, 3-4, March, 2018.

17. 野田寛人・本倉健・田旺帝・宮地輝光・山口渉・馬場俊秀「アリアルホウ酸のシクロヘキセノンへの1,4-付加反応におけるシリカ表面でのRh錯体と3級アミンの協同触媒作用」第116回触媒討論会、津、2015年9月16-18日

18. 本倉健・内城将紀・山口渉・宮地輝光・馬場俊秀「フッ化物塩および炭酸塩を触媒とする二酸化炭素のヒドロシリル化反応」第116回触媒討論会、津、2015年9月16-18日

19. 内城将紀・本倉健・山口渉・宮地輝光・馬場俊秀「フッ化物を触媒とするジシラン及びH₂Oを用いたCO₂のギ酸への還元反応」第5回CSJ化学フェスタ、船堀、2015年10月13-15日

20. 本倉健・野田寛人・斎藤功紀・田旺帝・宮地輝光・山口渉・馬場俊秀「シリカ固定化金属錯体-有機塩基の協同触媒作用と活性点間距離の観測」第117回触媒討論会(討論会B)、大阪、2016年3月21-22日

21. 本倉健「ワンポット合成に向けた表面協奏効果を発現する活性点集積型触媒の開発」(進歩賞受賞講演)日本化学会第96春季年会、京都、2016年3月24-27日

22. 野田寛人・本倉健・宮地輝光・山口渉・馬場俊秀「協同触媒作用を発現する固定化有機分子間距離のプローブ分子を用いた測定」日本化学会第96春季年会、京都、2016年3月24-27日

23. 斎藤功紀・本倉健・野田寛人・田旺帝・宮地輝光・山口渉・馬場俊秀「シリカ表面に固定したPd-ホスフィン錯体と有機塩基の協同触媒作用による高効率アリル化反応」日本化学会第96春季年会、京都、2016年3月24-27日

24. 内城将紀・本倉健・山口渉・宮地輝光・馬場俊秀「フッ化物触媒によるジシランを還元剤とする二酸化炭素のギ酸への変換反応」日本化学会第96春季年会、京都、2016年3月24-27日

25. 本倉健・内城将紀・山口渉・宮地輝光・馬場俊秀「フッ化物触媒による二酸化炭素とヒドロシランからのシリルホルメートおよびホルムアミド合成」日本化学会第96春季年会、京都、2016年3月24-27日

26. 本倉健「固定化錯体触媒のXAFSによる構造解析と協同触媒作用の解明」(依頼講演)第10回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会、鳥栖、2016年8月3日

27. 本倉健「活性点集積型触媒による高効率有機反応」(招待講演)第1回東日本キャタリシスセミナー、福島、2016年9月15-17日

28. 本倉健・斎藤功紀・野田寛人・田旺帝・宮地輝光・山口渉・馬場俊秀「シリカ表面に固定したPdホスフィン錯体と有機塩基による協同触媒作用機構」第118回触媒討論会、盛岡、2016年9月21-23日

29. 本倉健「固体表面への触媒活性点集積による協奏効果の発現」(招待講演)第8回岩澤コンファレンス「サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」、名古屋、2016年12月5-6日

30. 本倉健・前田恭吾・田旺帝「ヒドロシリル化反応に高活性を示すRh錯体-第三級アミン固定化触媒の構造解析」物性研究所短期研究会 原子層上の活性サイトで発現する局所機能物性、千葉 柏、2016年12月20-21日

31. 本倉健「固体表面での協奏的触媒作用を

指向した活性点集積型反応場の構築」(依頼講演) 新学術領域研究「精密制御反応場」第2回公開シンポジウム、名古屋、2017年1月25-26日

32. 本倉 健・前田 恭吾・田 旺帝「シリカ表面への Rh 錯体と第三級アミンの同時固定によるヒドロシリル化反応における協奏的触媒作用」日本化学会 第 97 春季年会、神奈川、2017年3月16-19日

33. 本倉 健・池田 まりか・南保 雅之・田 旺帝・中島 清隆「メソポーラスシリカ固定化 Pd 錯体の協奏的触媒作用による高効率アリル化反応」日本化学会 第 97 春季年会、神奈川、2017年3月16-19日

34. 本倉 健・内城 将紀・山口 渉・宮地 輝光・馬場 俊秀「フッ化物触媒によるケイ素系化合物を還元剤とした二酸化炭素の変換反応」第119回触媒討論会、東京、2017年3月21-22日

35. 本倉 健「金属錯体・有機官能基の固体表面集積による協奏的触媒作用の発現」(招待講演) 首都大学東京 化学コースコロキウム、東京、2017年6月30日

36. 本倉健・池田まりか・南保雅之・田旺帝・中島清隆・田中真司「Pd 錯体と第三級アミンのメソポーラスシリカ内部での協奏的触媒作用」第120回触媒討論会、松山、2017年9月12-14日

37. 本倉 健・池田 まりか・南保 雅之・田 旺帝・中島 清隆・田中 真司「メソポーラスシリカ固定化 Pd 錯体の協奏的触媒作用によるアリルアルコールを用いたアリル化反応」第120回触媒討論会、松山、2017年9月12-14日

38. 本倉 健・前田 恭吾・田 旺帝「シリカ表面に Rh 錯体および第三級アミンを固定した触媒を用いた高効率ヒドロシリル化反応」第120回触媒討論会、松山、2017年9月12-14日

39. 本倉健「固体表面での協奏的触媒作用を利用した高効率有機合成反応の開発」(依頼講演) 第3回 JACI/JST 交流セミナー「革新的触媒」(さきがけ) & 「先導的物質変換領域」(ACT-C) 研究者との集い、東京、2018年3月8日

40. 福田拓磨・本倉健・上村洋平・松村大樹・池田まりか・南保雅之・田旺帝「シリカ固定化 Pd 錯体の温度可変 XAFS による構造解析と鈴木・宮浦カップリング反応における触媒活性」日本化学会第98春季年会、船橋、2018年3月20-23日

41. 池田まりか・本倉健・南保雅之・田旺帝・中島清隆・田中真司「固定化 Pd 錯体とシラノール基の協奏的触媒作用によるアリルアルコールを用いたアリル化反応の促進」日本化学会第98春季年会、船橋、2018年3月20-23日

42. 前田恭吾・本倉健・上村洋平・松村大樹・田旺帝「オレフィンのヒドロシリル化反応に高活性を発現する Rh 錯体と第三級アミンのシリカ表面への共存固定法」日本化学会第98春季年会、船橋、2018年3月20-23日

43. 本倉 健「Concerted Catalysis of Metal Complex on Solid Surface for Efficient Organic Reaction」(依頼講演) 日本化学会第98春季年会 アジア国際シンポジウム、船橋、2018年3月20-23日

44. 本倉健・池田まりか・南保雅之・田旺帝・中島清隆・田中真司「メソポーラスシリカ細孔内での Pd 錯体の協奏的触媒作用によるアリル化反応の促進」(注目発表) 第121回触媒討論会、東京、2018年3月22-23日

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: アリル化反応用触媒

発明者: 田中真司, 田村正則, 佐藤一彦, 本倉健, 南保雅之, 池田まりか

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願2017-39618

出願年月日: 平成29年3月2日

国内外の別: 国内

[その他]

本倉・真中研究室ホームページ

<https://www.motokura.org/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本倉 健 (MOTOKURA, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号: 30593008