

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760541
 研究課題名 (和文) 精密設計された酸塩基両機能固体表面の開発と
 高効率有機触媒反応への応用
 研究課題名 (英文) Development of acid-base bifunctional surfaces for efficient
 organocatalytic reactions
 研究代表者
 本倉 健 (MOTOKURA KEN)
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・講師
 研究者番号：90444067

研究成果の概要：

固体酸シリカアルミナに3級および1級アミノ基をシランカップリング反応によって固定化した触媒が、種々の有機合成反応に極めて高い活性を示すことを見出した。これらの反応は均一系のアミンや、担体のシリカアルミナのみではほとんど進行しない。固定化触媒のアミノ基に由来する塩基点とSA表面の酸点の両方が機能して反応が進行するメカニズムを、固体NMRおよびFT-IRによって明らかにした。これらの知見を元に、より高活性を示す触媒の開発にも成功した。

交付額

(金額単位：円)

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

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：触媒反応、不均一系触媒

1. 研究開始当初の背景

廃棄物を最小限に抑え、有害試薬を使用せずに資源を有効利用する「環境にやさしいモノづくり」の実現には、不均一系触媒の開発が効果的である。液相有機合成においても、さまざまな不均一系触媒が開発されている。

不均一系遷移金属触媒の担体としては、シリカやアルミナ、マグネシアなど酸・塩基性を有する酸化物がしばしば用いられる。遷移金属触媒の研究者は遷移金属のみを、酸・塩基触媒の研究者は酸化物のみに注目して研究を進めており、表面固定化種と担体そのものの触媒特性を同時に利用しようとする取り組みは少なかった。

2. 研究の目的

固体表面に集積されたすべての触媒活性種を利用することで、不均一系触媒の可能性を広げることができる。本研究では、担体そのものの触媒的特性と、表面に導入された金属種・有機官能基の特性を活かすことで、高効率触媒反応を達成することを目的とする。特に、有機分子は活性中心の精密な設計ができ、遷移金属と比べて環境への害が小さいなど、利点を有している。また、本研究では固体表面での有機分子の新たな解析手法の確立も目標とする。固体NMR等を活かして固定化有機分子の挙動を測定し、更なる高機能触媒の開発へフィードバックする。

3. 研究の方法

酸触媒を求電子剤に、塩基触媒を求核剤に作用させると、二分子間の求核付加反応が効率よく進行すると考えられる。しかしながら、酸と塩基は同時に存在すると、それら同士で反応し、触媒活性を失ってしまう。

そこで、酸点と塩基点の両者を、適切な距離に保ったまま固体表面に固定化することができれば、酸・塩基相互作用による失活がおこらず、かつ目的の触媒反応に作用させることができるのではないかと考えた。

具体的には、固体酸シリカアルミナの表面に有機アミンをシランカップリング反応によって固定化することで、酸・塩基両機能を有する固体触媒を調製した(図1)。この触媒を用いて種々の有機合成反応を行い、通常の酸や塩基との活性を比較した。

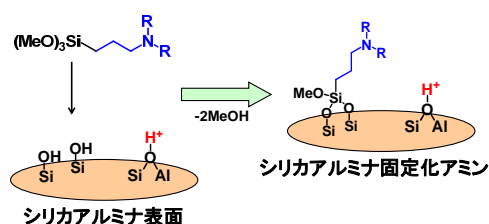


図1. シリカアルミナ表面へのアミノ基の固定化

調製した触媒は固体 NMR や FT-IR を用いて構造解析を行った。さらに、酸点とアミンとの相互作用や、基質分子と触媒との相互作用を測定することで反応機構を明らかにし、更なる高機能触媒開発へとフィードバックした。

4. 研究成果

シリカアルミナ固定化有機アミン触媒は、シアノエトキシカルボニル化反応・マイケル反応・ニトロアルドール反応に極めて高い活性を示した。これらの反応はシリカアルミナのみや有機アミンのみではほとんど進行しなかった。さらに、シリカアルミナと均一系アミンを混合したものは、アミンをシリカアルミナに固定化したものと比べて低活性であった(表1、2)。固定化触媒はろ過によって容易に分離でき、活性の低下無く再使用できた。特に、不均一系触媒によるシアノエトキシカルボニル化反応は初めての報告である。

これらの求核付加反応において、シリカアルミナ固定化アミン触媒がシリカアルミナのみやアミンのみよりも高い活性を示した理由は、シリカアルミナ表面の酸点と塩基点の両方が基質分子に作用したためと考えられる。例えばシアノエトキシカルボニル化反応では酸点がアルデヒドのカルボニル基を、

塩基点がシアノエステルを活性化することで、二つの分子の間で効率よく付加反応が進行したと思われる(図2)。

表1. シアノエトキシカルボニル化反応における活性比較

Catalyst	Yield (%)
シリカアルミナ固定化3級アミン	95
トリエチルアミン + シリカアルミナ	70
トリエチルアミン	1
3級アミン前駆体(シランカップリング剤)	<1
シリカアルミナ	<1

表2. マイケル反応における活性比較

Catalyst	Yield (%)
シリカアルミナ固定化3級アミン	94
シリカ固定化3級アミン	9
トリエチルアミン + シリカアルミナ	5
トリエチルアミン	3
シリカアルミナ	1

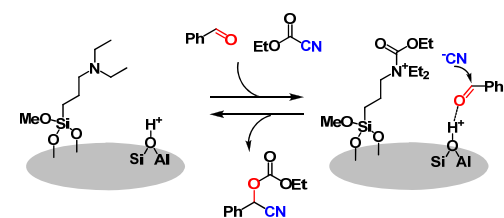


図2. シリカアルミナ固定化アミン触媒によるシアノエトキシカルボニル化反応のメカニズム

シリカアルミナの酸点とアミノ基の塩基点との相互作用はFT-IR および固体 NMR によって解析した。通常のアミンをシリカアルミナに吸着させた場合、FT-IR 測定によって $\nu(\text{N-H})$ の吸収が確認できた。一方、アミノ基をシランカップリング反応によってシリカアルミナに固定化すると、この吸収はほとんど確認できなくなった。さらに、固体 ^{13}C MAS NMR 測定からアミノ基の末端炭素のシグナルが、アミンをシリカアルミナに吸着させた場合、固定化したときよりも大きく高磁場側にシフトすることがわかった。これらの結果から、アミノ基とシリカアルミナ表面のプロトン酸点との相互作用は、固定化によって減少していると考えられる。相互作用が減少した酸点と塩基点は、より効果的に触媒反応に関与できるようになり、目的反応の活性が向上したといえる。

アミノ基は加熱還流条件でシリカアルミナ表面に固定化しているが、室温でシリカ

ルミナとアルコキシシリル基を有するアミンを数分混合したのみでも、シリカアルミナ表面へのアミンの吸着が確認された。この固体の ^{13}C および ^{29}Si MAS NMR 測定から、アミノ基と酸点との相互作用はやや強く、表面と一つの Si-O-Si 結合を介して存在していることがわかった。この結果から、アミノ基は酸点と相互作用しながら固定化されているといえる (図 3)。これによって、アミノ基は酸点の近傍に存在できる。さらに、固定化の際の構造変化から、酸塩基相互作用が減少すると思われる。

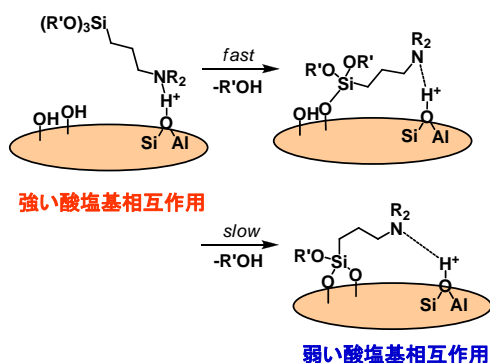
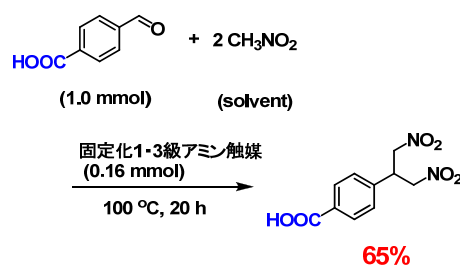


図 3. シリカアルミナ表面へのアミノ基の固定化メカニズム

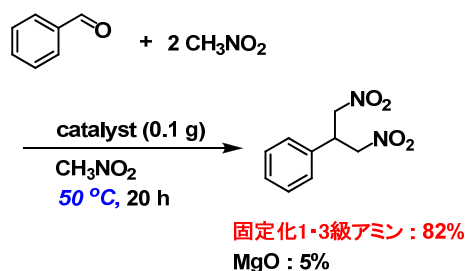
酸塩基両機能触媒に関する研究を進めていく過程で、1級アミンはカルボニル化合物の脱水縮合反応に、3級アミンは電子不足オレフィンへの求核付加反応に活性を示すことがわかった。そこで、1級および3級アミンの両方を有するシリカアルミナ表面を調製し、ニトロメタンとアルデヒドからのジニトロアルカン誘導体の合成を行った。このジニトロアルカン誘導体はアルドール縮合反応とオレフィンへの付加反応であるマイケル反応を経由して得られる。この反応に1・3級アミンの両者を固定化した触媒は高い活性を示したが、1級アミンのみ、3級アミンのみ、およびそれらの混合物では活性は低かった。二つのアミノ基はそれぞれの反応を進行させるだけでなく、アルドール縮合反応において協働作用を示していることが、固体 NMR 測定から示唆された。

注目すべきことに、アミノ基はそれ自身の塩基性は低いため、酸性のカルボキシル基を有するアルデヒドでも反応が進行した (式 1)。さらに、1,3-ジニトロアルカン合成には通常 100 度程度の高温が必要であるが、本触媒を用いると 50 度でも効率よく反応が進行した (式 2)。代表的な固体塩基の MgO を同条件で触媒として用いると、ほとんど目的生成物は得られなかった。固定化 1・3 級アミンは、ジニトロアルカン合成における非常に汎用性の高い触媒であるといえる。

式 1. カルボキシル基を有するアルデヒドからの 1,3-ジニトロアルカン合成



式 2. 50 度での 1,3-ジニトロアルカン合成



以上、本研究では種々の有機合成反応を効率よく進行させる酸塩基両機能触媒の調製に成功した。加えて、固体 NMR をはじめとする分光学的手法を用いて、触媒表面の構造や反応のメカニズムを明らかにし、さらなる高機能触媒を開発することができた。

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 10 件)

① Ken Motokura, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa, “Heterogeneous Organic Base-Catalyzed Reactions Enhanced by Acid Supports” *Journal of the American Chemical Society*, 129, 9540-9541 (2007). (査読有)

② 本倉健・岩澤康裕, “シリカアルミナ固定化有機アミンを酸・塩基両機能触媒として用いる不均一系炭素—炭素結合形成反応”, *触媒*, 49, 423-425 (2007). (査読無)

③ Ken Motokura, Mitsuru Tomita, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa, “Acid-Base Bifunctional Catalysis of Silica-Alumina-Supported Organic Amines for Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions” *Chemistry – A European Journal*, 14, 4017-4027 (2008). (査読有)

④ Ken Motokura, Mizuki Tada, and Yasuhiro

Iwasawa, "Acid-Base Bifunctional Catalytic Surfaces for Nucleophilic Addition Reactions", *Chemistry- An Asian Journal*, 3, 1230-1236 (2008). (査読有)

⑤ Mizuki Tada, Ken Motokura, and Yasuhiro Iwasawa, "Conceptual Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalyses", *Topics in Catalysis*, 48, 32-40 (2008). (査読有)

⑥ Ken Motokura, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa, "Cooperative Catalysis of Primary and Tertiary Amines on Oxide Support Surface for One-Pot C-C Bond Forming Reactions", *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9230-9235 (2008). (査読有)

⑦ Kiyotomi Kaneda, Ken Motokura, Nobuaki Nakagiri, Tomoo Mizugaki, and Koichiro Jitsukawa, "Recyclable Indium Catalysts for Additions of 1,3-Dicarbonyl Compounds to Unactivated Alkynes Affected by Structure and Acid Strength of Solid Supports", *Green Chemistry*, 10, 1231-1234 (2008). (査読有)

⑧ Mizuki Tada, Yusaku Akatsuka, Yong Yang, Takehiko Sasaki, Mutsuo Kinoshita, Ken Motokura, and Yasuhiro Iwasawa, "Photo-Induced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ru Complexes Supported on SiO₂", *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9252-9255 (2008). (査読有)

⑨ 本倉健・岩澤康裕, "無機酸化物表面の有機官能基化による高効率有機合成触媒の創出". *表面*, 46, 495-507 (2008). (査読無)

⑩ 本倉健・岩澤康裕, "固体表面における酸・塩基協同触媒作用を利用した高効率 One-Pot 炭素-炭素結合生成反応 —ニトロアルカン類の 1,4-および 1,2-付加反応—", *触媒*, 50, 541-543 (2008). (査読無)

[学会発表] (計 13 件)

① 本倉健・岩澤康裕, "固体表面における酸・塩基協同触媒作用を利用した高効率 One-Pot 炭素-炭素結合生成反応 , —ニトロアルカ

ン類の 1,4-および 1,2-付加反応—", 第 102 回触媒討論会 討論会 B、名古屋、2008 年 9 月 23-26 日

② 富田満・本倉健・唯美津木・岩澤康裕, "Michael 反応のための有機塩基固定化固体酸触媒の開発", 第 102 回触媒討論会 討論会 A、名古屋、2008 年 9 月 23-26 日

③ Ken Motokura, Satoka Tanaka, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa, "1,4-Addition Reactions of Nitroalkanes and Thiols Catalyzed by Tunable Bifunctional Silica-Alumina Surfaces Immobilized with Tertiary Amines", 14th International Congress on Catalysis, July, 13-18, 2008, Seoul, Korea.

④ Ken Motokura, Satoka Tanaka, Mitsuru Tomita, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa, "Bifunctional Catalyses of Primary and Tertiary Amine-Immobilized Silica-Alumina for Nucleophilic Addition Reactions of Nitriles and Nitroalkanes", International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis (a Pre-Symposium of 14th International Congress on Catalysis (ICC 14)) as the celebration of 50th anniversary of the Catalysis Society of Japan, July, 8-12, 2008, Kyoto, Japan.

⑤ 本倉健・田中里佳・富田満・唯美津木・岩澤康裕, "ニトロアルカンの付加反応におけるシリカアルミナ固定化 1 級および 3 級 アミンの新規協同触媒作用", 日本化学会第 88 回春季年会、東京、2008 年 3 月 26-30 日

⑥ 本倉健・田中里佳・富田満・唯美津木・岩澤康裕, "新規固定化有機アミン触媒の表面協同効果を利用した 1,3-ジニトロプロパン類の高効率一段階合成", 日本化学会第 88 回春季年会、東京、2008 年 3 月 26-30 日

⑦ Ken Motokura, "Multifunctional Heterogeneous Catalyses of Organic Amines Immobilized on Silica-Alumina Surfaces for Efficient Nucleophilic Addition Reactions" (**Invited**), 4th International Symposium of BK21 Chemistry & Molecular Engineering Division and 16th International Symposium of SNU-UT-NTU Chemistry Departments, February,

1, 2008, Seoul, Korea.

⑧ 本倉 健・岩澤 康裕, “シリカアルミナ固定化有機アミンを酸・塩基両機能触媒として用いる不均一系炭素—炭素結合形成反応”, 第100回触媒討論会 討論会B、札幌、2007年9月17-20日

⑨ 水垣共雄・本倉 健・中桐伸明・満留敬人・實川浩一郎・金田清臣, “モンモリロナイトを固体酸触媒とする 1,3-ジカルボニル化合物のオレフィンへの付加反応”, 第100回触媒討論会、札幌、2007年9月17-20日

⑩ Ken Motokura, Mizuki Tada, Satoka Tanaka, Mitsuru Tomita, and Yasuhiro Iwasawa, “Organic Syntheses with Use of Silica-Alumina-Supported Tertiary and Primary Amines as Heterogeneous Bifunctional Catalysts”, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2007 (C&FC2007), December, 16-21, 2007, Singapore.

⑪ Ken Motokura, Mizuki Tada, Satoka Tanaka, Mitsuru Tomita, and Yasuhiro Iwasawa, “Highly Efficient 1,3-Dinitroalkane Synthesis with Use of Primary and Tertiary Amine Immobilized Solid Catalysts”, Singapore International Chemistry Conference 5 (SICC5), December, 16-19, 2007, Singapore.

⑫ Ken Motokura, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa, “Silica-Alumina-Supported Amines as Heterogeneous Acid-Base Bifunctional Catalysts for Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions”, 12th Asian Chemical Congress (12ACC), August, 23-25, 2007, Kuala Lumpur, Malaysia.

⑬ Ken Motokura, Nagabhatla Viswanadham, Gudimella Murali Dhar, and Yasuhiro Iwasawa, “Creation of Acid-Base Bifunctional Catalysis for Efficient Cyanation and Alkylation Reactions by Amines Immobilization on SiO₂ and Nano-H-ZSM-5”, 18th National Symposium & Inso-US Seminar on Catalysis, April, 16-18, 2007, India, Deradun.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本倉 健 (MOTOKURA KEN)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・講師
研究者番号：90444067

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし