

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630362

研究課題名(和文) 固体表面を利用した金属錯体と強配位性官能基の共存による新規触媒活性点構造の創出

研究課題名(英文) Coexistence of Metal Complex and Organic Functions with Strongly Coordinating Ability on Same Solid Surface for Design of Novel Catalytic Structure

研究代表者

本倉 健 (Motokura, Ken)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・講師

研究者番号：90444067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：Pdビスフォスフィン錯体と有機塩基DABCOを固定したシリカを調製した。XAFS, XPS, 固体NMRを用いてPd錯体とDABCOの局所構造を解析したところ、いずれも構造を保った状態で固定されていることが分かった。調製したPd固定化触媒を用いて辻-トロスト反応を行ったところ、DABCOの存在によって触媒活性が飛躍的に向上することがわかった。この現象は、均一系前駆体では確認されず、固体表面でのみ発現する協同触媒作用である。加えて、インジウムカチオンと塩基性アミンを固定した触媒を調製し、インジウムカチオンがアルデヒドを、アミンがシアノ化剤をそれぞれ活性化する高効率シアノ化反応を実現した。

研究成果の概要(英文)：Both Pd-bisphosphine complex and DABCO were immobilized on a same SiO<sub>2</sub> surface. The prepared catalyst was characterized by XAFS, XPS, and solid-state NMR measurements. The Tsuji-Trost reaction was examined using the prepared Pd catalyst. Product yield and selectivity significantly increased by DABCO on the same surface as an active site for nucleophiles. On the other hand, the enhancement effect was not observed in the case of homogeneous Pd-catalyzed reaction with DABCO. Additionally, the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst containing both In<sup>3+</sup> cation and tertiary amine was prepared by ion-exchange and silane-coupling reaction. The prepared catalyst synergistically activates aldehyde and cyanide source by In cation and tertiary amine, respectively, affording an excellent yield of cyanoethoxycarbonylation product.

研究分野：触媒化学

キーワード：Pd錯体 DABCO シリカ 不均一系触媒 In アミン アリル化反応 シアノ化反応

## 1. 研究開始当初の背景

相反する性質を有する官能基、たとえば酸と塩基は、溶液中では互いの性質を打ち消しあうために共存することはできない。しかし、同一固体表面に両者を固定することで相互作用を弱め、性質の相反する官能基は共存が可能となる。たとえば、同一固体表面に存在する酸性のスルホ基と塩基性のアミノ基は共存でき、一つの触媒反応に協奏的に作用することで、スルホ基のみ、もしくはアミノ基のみを用いた場合よりも大幅に活性が向上することが報告されている。

実施者の研究グループでは、上述した「同一固体表面での相反する性質の官能基の共存」を応用した、金属錯体と塩基性有機官能基の同一固体表面での共存による協同触媒作用の発現を報告した。すなわち、シリカ表面に固定した Pd 錯体と 3 級アミンは互いの性質を打ち消しあうことなく共存でき、辻トロスト反応において Pd 錯体がアリル化剤を、3 級アミンが求核剤をそれぞれ活性化することにより、反応を大幅に促進できることを見出した。一方、Pd 錯体に固定していない 3 級アミンを加えると、逆に反応活性は低下した。

## 2. 研究の目的

従来の均一系では共存が不可能な金属錯体・金属カチオンと強配位性官能基の両者を、固体表面の適切な距離に固定することにより共存させる。金属錯体・金属カチオンと強配位性官能基は、それぞれ強い電子吸引力および供与性を有している。そこで、共存した金属錯体・金属カチオンと強配位性官能基を協奏的に機能させることによって、高効率触媒反応、特に求核付加を実現させる。

## 3. 研究の方法

既に報告している触媒は、Pd 錯体と 3 級アミンの共存を可能としたものである。この触媒は辻トロスト反応に、Pd 錯体のみを固定したものと比べて、非常に高い活性を示す。しかしながら、塩基性の低い 3 級

アミンでは、適応可能な基質分子の種類は限られていた。そこで、本研究では、3 級アミンよりもより電気供与性が高く、様々な基質分子を強力に活性化可能な強配位性官能基の固体表面への導入を試みた。加えて、触媒反応の汎用性を拡大するために、様々な金属錯体・金属カチオンによる協同触媒作用発現の可能性についても検討した。

## 4. 研究成果

シリカ表面に Pd ジホスフィン錯体と強塩基 DABCO を固定化した触媒の調製に成功した (図 1. SiO<sub>2</sub>/DABCO/PP-Pd)。得られた触媒の構造を、固体 NMR, Pd K 殻 XAFS, XPS, および元素分析によって解析したところ、Pd 錯体と DBACO はそれらの局所構造を保ったまま、同一表面に固定化されていることがわかった。DABCO の有無による触媒活性の変化を比較するために、Pd 錯体のみを固定したシリカも併せて調製した (図 1. SiO<sub>2</sub>/PP-Pd)。XAFS 測定の結果、DABCO の有無によらず、Pd 錯体の局所構造に大きな変化がないことを確認した。

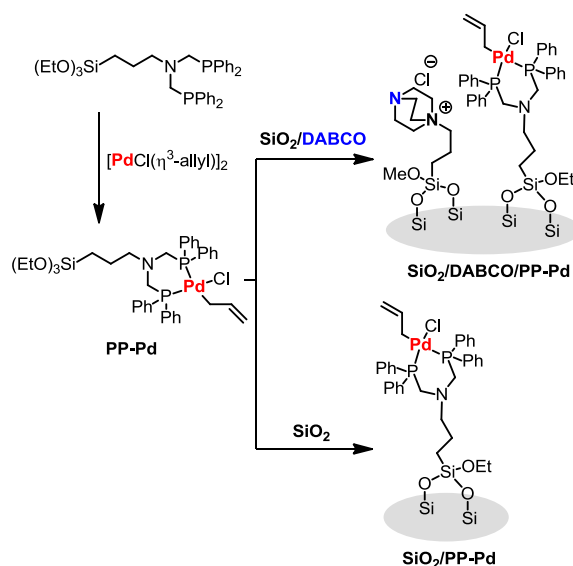


図 1. SiO<sub>2</sub>/DABCO/PP-Pd および SiO<sub>2</sub>/PP-Pd の調製スキーム

得られた Pd 固定化触媒を用いてニトロエタンのアリルメチルカーボネートによる辻トロスト反応を行った。結果を図 2 にまとめる。Pd 錯体と DABCO を共存させた触媒を用いるとほぼ 100% の選択率でアリル基が 2 個導入された生成物が得られたのに対して、Pd 錯体のみを固定化した触媒におけ

る選択率は 55%程度であった。全体の収率も同様に DABCO が存在することによって向上した。この結果は、DABCO の塩基性によって求核剤 (ニトロエタン) のプロトン引き抜きが促進される機構を支持している。興味深いことに、均一系の Pd 錯体よりも固定化錯体は高い活性を示した。同一表面に Pd 錯体と DABCO を共存させることで、両者が協同的に基質分子を活性化可能な配置に存在することができるためと考えられる。

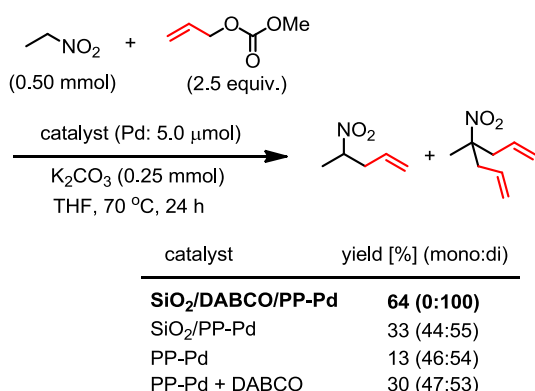


図 2. Pd 触媒を用いるニトロエタンの辻トロス反応

続いて、固体表面において複数の活性種が共存する現象を応用し、原料である基質分子 (求電子剤) の配位・活性化が容易な金属カチオンと求核剤活性化のための有機アミンの共存した触媒構造の構築を試みた。具体的には、シリカアルミナ表面のプロトン酸点 (H<sup>+</sup>) とのカチオン交換によって In<sup>3+</sup>を導入するとともに、表面シラノール基とのシランカップリング反応によって 3 級アミノ基を導入した触媒を調製した (図 3)。表面に導入した In 種の化学状態は XPS 測定によって、アミノ基の構造と担体との結合状態は固体 NMR 測定によって明らかにした。これら構造解析の結果、In 種は (InO)<sup>+</sup>の状態を導入されており、アミノ基は表面シラノール基と共有結合をつくり、炭素骨格の基本構造を保ったまま固体表面へ導入されていることが分かった。さらに、<sup>27</sup>Al MQ MAS NMR 測定によって、In 種がプロトン発現サイトの近傍に位置する 4 配位 Al 種に近接した位置へと導入されていることがわかった。

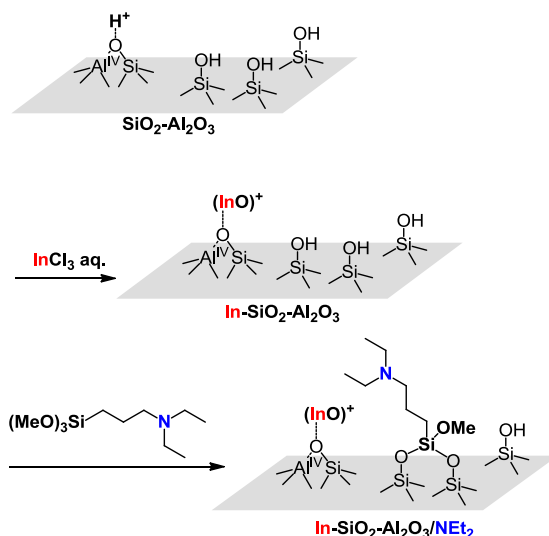
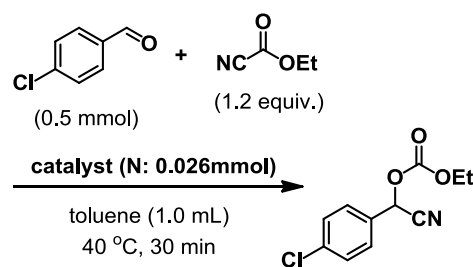


図 3. シリカアルミナ表面への In 種および 3 級アミノ基の導入

調製した触媒を用いて *p*-chlorobenzaldehyde のシアノエトキシカルボニル化反応を行った。結果を表 1 にまとめる。In とアミンの両方をもつ触媒が最も高活性を示した。In を導入しないと活性は低下し、In のみ、もしくはアミンのみでは反応はほとんど進行しなかった。これらの結果より、In 種とアミノ基の固体表面における協同触媒作用によって反応が促進されることが明らかになった。

表 1 種々の触媒を用いるシアノエトキシカルボニル化反応



Catalyst	Conv. of aldehyde [%]	Yield [%]
In-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NEt <sub>2</sub>	95	95
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NEt <sub>2</sub>	80	80
In-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1	<1
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1	<1
Triethylamine	<1	<1

## 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 5 件)

(1) Ken Motokura, Synergistic Catalysis by Multifunctionalized Solid Surfaces for Nucleophilic Addition Reactions, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **2014**, 57, 95-108. (査読有)

DOI: 10.1627/jpi.57.95

(2) Ken Motokura, Yasuhiro Ito, Hiroto Noda, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba, Surface Functionalization for Synergistic Catalysis: Silica-Alumina-Supported Cationic Indium and Organic Base for Cyanoethoxycarbonylation, *ChemPlusChem*, **2014**, 79, 1053-1058. (査読有)

DOI: 10.1002/cplu.201402004

(3) Ken Motokura, Multifunctional Solid Surfaces for Enhanced Catalysis, *ChemCatChem*, **2014**, 6, 3067-3068. (査読有)

DOI: 10.1002/cctc.201402585

(4) 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(査読有)

DOI: 10.1002/cctc.201501178

(5) 本倉健, 固体表面での協同触媒作用の創出と有機反応の促進, *化学と工業 “飛翔する若手研究者”*, **2014**, 67, 1070-1071. (査読無)

[学会発表] (計 7 件)

(1) 本倉健, 固体表面での協同触媒作用の創出と有機合成反応への展開, 日本化学会第 94 春季年会 若い世代の特別講演会 2014 年 3 月 27-30 日、名古屋

(2) 本倉健, 有機ケイ素化合物を用いる触媒活性点構造の構築と有機合成反応への応用 (奨励賞受賞講演), 第 114 回触媒討論会 2014 年 9 月 25 日(木)~27 日(土)、広島

(3) 本倉健・伊藤康洋・野田寛人・宮地輝光・馬場俊秀, シリカアルミナ表面におけ

るインジウムカチオンと 3 級アミンの協同触媒作用, 第 114 回触媒討論会 2014 年 9 月 25 日(木)~27 日(土)、広島

(4) 本倉健, 有機合成反応のための不均一系触媒作用の創出 (依頼講演), 平成 26 年度「触媒学会・触媒工業協会交流サロン」若手研究者による話題提供 2014 年 12 月 12 日、東京

(5) 本倉健, 固体表面で構築される触媒活性点構造を利用した有機反応の促進, 第 17 回 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター講演会, つくば, 2015 年 2 月 6 日, 招待講演.

(6) 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

(7) 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

[図書] (計 1 件)

(1) Ken Motokura, Toshihide Baba, Yasuhiro Iwasawa, Acid-Base Cooperative Catalysis for Organic Reactions by Designed Solid Surfaces with Organofunctional Groups, Bridging Heterogeneous and Homogeneous Catalysis, Ed. Can Li & Yan Liu, (Wiley) **2014**, p1-20.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

[http://search.star.titech.ac.jp/titech-ss/pursuer.act?event=outside&key\\_t2r2Rid=CTT100566039&lang=jp](http://search.star.titech.ac.jp/titech-ss/pursuer.act?event=outside&key_t2r2Rid=CTT100566039&lang=jp)

## 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