

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760626

研究課題名（和文）新規有機反応開拓を指向した多機能集積型固体酸触媒の開発

研究課題名（英文）Development of multifunctionalized solid acid catalysts for novel and efficient organic 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（和文）：本研究の開始以前、研究代表者は固体酸の表面に有機塩基を導入した多機能触媒の開発を行ってきた。本研究課題では、これまでの研究をベースに、触媒表面の酸・塩基点の性質を変化させることで、これまでにない触媒反応の達成を目指した。具体的には、酸・塩基点距離の制御による高効率マイケル反応・4級アンモニウム塩の導入による常圧二酸化炭素変換反応・酸点のケイ素カチオンへの変換による高効率アリルシリル化反応を達成した。

研究成果の概要（英文）：Solid acid and base catalysts having tunable acidity and acid-base interactions were developed. Solid acid-supported organic amine catalysts showed high activity for Michael reactions using nitroalkanes and thiols. Furthermore, transformation reactions of atmospheric pressure of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates were achieved using heterogeneous catalysts having both acid site and aminopyridinium halides. Solid acid catalysts possessing silyl cation were found to be an excellent catalyst for allylsilylations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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

固体表面に相反する性質を有する物質、例えば酸と塩基、の両方を固定することで、両者がお互いの性質を打ち消すことなく、目的の触媒反応に関与することができる。研究代表者らのこれまでの論文発表を含め、いくつかの研究例が紹介されたため、この概念は定着してきた。しかしながら、固体表面における酸・塩基相互作用を精密に制御した報告はれておらず、さらに有用な触媒反応への応用

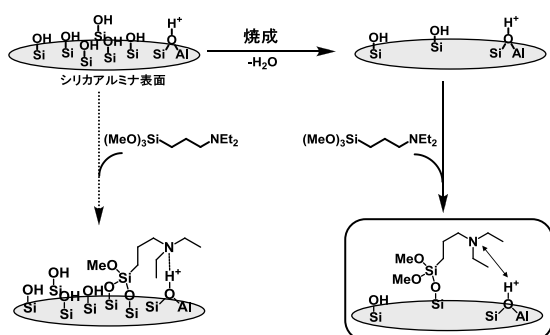
例は少なかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、固体酸を基盤として、そこへ塩基点もしくは特殊なカチオン種を導入することで、新たな触媒作用に基づく、新規触媒反応の開発を目的とした。さらに、固体表面の活性種の状態を種々の分光学的手法を用いて解析し、新たな触媒開発への指針とした。

### 3. 研究の方法

固体酸シリカアルミナの表面へ、塩基性アミノ基をシランカップリング反応によって導入することで、酸点と塩基点の両方を有する触媒表面を調製することができる。アミノ基はシリカアルミナ表面のシラノール基 (Si-OH) との反応によって固定化されていると考えられる。そのため、シリカアルミナを高温で焼成し、Si-OH の密度を変化させてやることができれば、アミノ基の固定化量および酸点とアミノ基との相互作用を変化させることができると予想した (Scheme 1)。酸点と塩基点との中和的相互作用が抑えられることによって、目的の触媒反応の活性向上を試みた。さらに、動的 NMR 測定を応用することで、固体表面での酸塩基相互作用の変化を測定した。



**Scheme 1.** 担体の焼成による酸点とアミノ基との相互作用の変化

二酸化炭素とエポキシドからの環状カーボネート合成は酸点と塩基点の両方が存在するときに効率よく進行することが知られている。アミノ基に代えて、4 級アンモニウム塩を固体酸表面に導入することで、この二酸化炭素変換反応に高い活性を示す酸・塩基両機能触媒を調製した。この触媒による、常圧二酸化炭素の変換反応を試みた。

さらに、シランカップリング反応について調査している過程で、アリルシランを用いると固体酸表面に活性シリル種が形成されることを見出した。この活性シリル種はルイス酸性を有していると考えられるため、アリルシランを用いる種々の触媒反応への応用を試みた。

### 4. 研究成果

シリカアルミナを 500°C で焼成した後、アミノ基を固定化した触媒は、120°C で焼成を行ったサンプルと比べて、ニトロマイケル反応の活性が向上した (Table 1)。これらの触媒は、特に不安定なメチルビニルケトンへのニトロマイケル反応に効果的であった。この反応をナトリウムエトキシド等の強塩基を

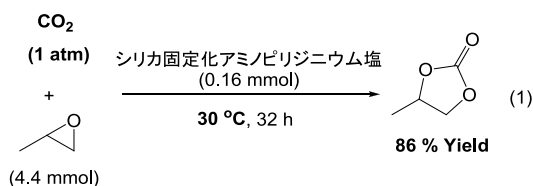
用いて行くと、副反応の進行によって、目的の生成物はほとんど得られない。一方、均一系のアミンでは、表面酸点による基質分子活性化のアシストが無いため、反応自体がほとんど進行しない。酸塩基両機能触媒では、アミノ基に由来する塩基点は塩基性が低いため副反応を進行させることはないが、酸点による基質分子活性化のアシストを受けることで、目的のマイケル反応のみを効率よく進行させることが可能であるといえる。

**Table 1.** マイケル反応における触媒活性

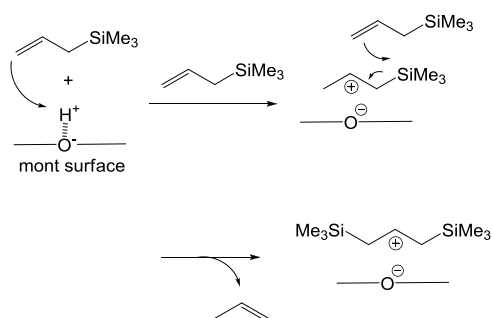
Catalyst (Calcination temp. / °C)	Amine Loading (mmol/g)	Conv. (%)	Yield (%)
SA(500)-NEt <sub>2</sub>	0.56	99	86
SA(400)-NEt <sub>2</sub>	0.56	99	82
SA(200)-NEt <sub>2</sub>	0.74	99	80
SA(120)-NEt <sub>2</sub>	0.89	99	74
SA(500) 担体のみ	-	22	0
アミン前駆体	-	8	8
トリエチルアミン	-	16	2
SA(500) + トリエチルアミン	-	99	28
NaOEt	-	99	1
none	-	0	0

調製した触媒の固体 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 測定において、コンタクト時間を種々変化した測定を行ったところ、高温で焼成した触媒の NMR シグナル強度は、低温で前処理したものと比べて、よりコンタクト時間の長いときに増加した。この結果は、高温で焼成した触媒のアミノ基の運動性が向上していることを示しており、表面酸点とアミノ基との酸塩基相互作用が減少したことを示している。これによって、触媒表面の活性点が反応分子と効率よく接触できるようになり、活性が向上したといえる。

次に、より有用な反応へ固体表面での酸・塩基両機能触媒作用を応用した。アミノ基の代わりにヨウ化アミノピリジニウム塩を固定化した触媒を用いると、常圧二酸化炭素とエポキシドからの環状カーボネート合成が可能であることを見出した。アミノピリジニウム塩のみでは活性は低かった。さらに、ヨウ素アニオンを臭素アニオンや塩素アニオンに変化させると、活性は低下した。これらの結果から、この反応にはシリカ表面の弱酸点とアミノピリジニウム塩由来のヨウ素アニオンのルイス塩基性が効いているといえる。この触媒を用いると、ほぼ常温・常圧条件でもプロピレンオキシドの反応が進行し、プロピレンカーボネートを収率 86% で得ることができた (式 1)。



さらに、アリルシランと固体酸の表面H<sup>+</sup>サイトとの反応によって、固体表面に活性なシリルカチオンが形成されることを見出した (Scheme 2)。たとえば、モンモリロナイト表面で形成されるシリルカチオンはアルケンのアリルシリル化反応に高い活性を示した。固体 NMR 測定および、種々の反応実験から、表面に形成されるジシリルカチオンが反応の活性種であることがわかった。シリカアルミナ表面にもシリルカチオンが形成されることを見出し、これが活性種となって環状アセタールの開環アリル化反応が進行することがわかった。これは、環状アセタールの開環アリル化を触媒によって達成した初めての例である。



**Scheme 2.** 固体酸表面でのシリルカチオンの生成経路

以上の研究成果を元に、研究期間内に論文発表 9 件、学会発表 14 件を行った。

#### 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 9 件)

① 本倉健 “常圧二酸化炭素とエポキシドからの環状カーボネート合成におけるシリカ固定化アミノピリジニウム塩の触媒作用” *触媒*, **2010**, *52*, 521-525. (査読無)

② Ken Motokura, Hirokazu Yoneda, Akimitsu Miyaji, and Toshihide Baba “Catalytic Ring-Opening Allylation of Cyclic Acetals with Allylsilanes Using Silica-Alumina” *Green Chemistry*, **2010**, *12*, 1373-1375. (査読有)

③ Ken Motokura, Shigekazu Matsunaga, Akimitsu Miyaji, Yasuharu Sakamoto, and Toshihide Baba “Heterogeneous Allylsilylation of Aromatic and Aliphatic Alkenes Catalyzed by Proton-Exchanged Montmorillonite” *Organic Letters*, **2010**,

*12*, 1508-1511. (査読有)

④ Ken Motokura, Satoka Tanaka, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa “Bifunctional Heterogeneous Catalysis of Silica-Alumina-Supported Tertiary Amines with Controlled Acid-Base Interactions for Efficient 1,4-Addition Reactions” *Chemistry - A European Journal*, **2009**, *15*, 10871-10879. (査読有)

⑤ Ken Motokura, Shintaro Itagaki, Yasuhiro Iwasawa, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba “Silica-Supported Aminopyridinium Halides for Catalytic Transformations of Epoxides to Cyclic Carbonates under Atmospheric Pressure of Carbon Dioxide” *Green Chemistry*, **2009**, *11*, 1876-1880. (査読有)

⑥ 本倉健・岩澤康裕 “プロトン交換モンモリロナイト層間での酸塩基両機能創出と連続触媒反応への応用” *粘土科学*, **2009**, *48*, 58-63. (査読無)

⑦ Ken Motokura, Mitsuru Tomita, Mizuki Tada, Yasuhiro Iwasawa “Michael Reactions Catalyzed by Basic Alkylamines and Dialkylaminopyridine Immobilized on Acidic Silica-Alumina Surfaces” *Topics in Catalysis*, **2009**, *52*, 579-585. (査読有)

⑧ Ken Motokura, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa “Organofunctionalized Catalyst Surfaces Highly Active and Selective for Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions” *Catalysis Today*, **2009**, *147*, 203-210. (査読有)

⑨ Ken Motokura, Mizuki Tada, Yasuhiro Iwasawa “Layered Materials with Coexisting Acidic and Basic Sites for Catalytic One-Pot Reaction Sequences” *Journal of the American Chemical Society*, **2009**, *131*, 7944-7945. (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

① 松永繁和・本倉健・宮地輝光・馬場俊秀 “プロトン交換モンモリロナイト触媒を用いた多重結合部へのシリル基付加を経由するアルキンおよびアルケンの変換反応” 第 91 回日本化学会春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川

② 中山浩平・本倉健・宮地輝光・馬場俊秀 “[Rh(OH)(cod)]<sub>2</sub> を触媒前駆体とするオレ

フィンの異性化反応” 第 91 回日本化学会春季年会 2011 年 3 月 26-29 日神奈川

③本倉健 “シリカアルミナ固定化有機アミンの酸・塩基両機能触媒作用” 第 91 回日本化学会春季年会, 2011 年 3 月 26-29 日, 神奈川

④ Ken Motokura, Shigekazu Matsunaga, Hirokazu Yoneda, Akimitsu Miyaji, and Toshihide Baba “Catalytic transformations of allylsilanes as allylsilylating reagents for alkenes, alkynes, and cyclic acetals over solid acids” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem) 15-20 December, 2010 Honolulu

⑤本倉健・米田裕和・宮地輝光・馬場俊秀 “シリカアルミナ触媒を用いる環状アセタールの開環アリル化反応と加水分解反応を経由するホモアリルオキシアルコール合成” 第 106 回触媒討論会, 2010 年 9 月 15-18 日, 甲府

⑥本倉健・米田裕和・宮地輝光・馬場俊秀 “シリカアルミナによる環状アセタールの開環アリル化反応を経由する触媒的ホモアリルオキシアルコール合成” 日本化学会第 4 回関東支部大会, 2010 年 8 月 30-31 日, 筑波

⑦本倉健 “固体酸表面で形成される活性シリル種を用いたアリル化反応” 第 292 回触媒化学研究センターコロキウム, 2010 年 2 月 28 日, 札幌

⑧本倉健・板垣真太朗・岩澤康裕・宮地輝光・馬場俊秀 “シリカ固定化ヨウ化アルキルアミノピリジニウム塩触媒を用いる常圧二酸化炭素雰囲気での環状カーボネート合成” 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月 27~30 日, 宮崎

⑨松永繁和・本倉健・宮地輝光・馬場俊秀 “プロトン交換モンモリロナイトを触媒とするアルケンのアリルシリル化反応” 第 104 回触媒討論会, 2009 年 9 月 27~30 日, 宮崎

⑩Ken Motokura, Shigekazu Matsunaga, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba “Allylsilylation of Aromatic and Aliphatic Alkenes with Allyltrimethylsilane over H<sup>+</sup>-Montmorillonite as a Solid Acid Catalyst” International Symposium on Relations be

tween Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC XIV) 13-18 September 2009, Stockholm Sweden

⑪本倉健・岩澤康裕 “プロトン交換モンモリロナイト層間での酸塩基両機能創出と連続触媒反応への応用” 第 53 回粘土科学討論会 2009 年 9 月 10 日, 盛岡 (岩手大学)

⑫松永繁和・本倉健・宮地輝光・馬場俊秀 “不均一系触媒としてプロトン交換モンモリロナイトを用いるアルケンのアリルシリル化反応” 日本化学会 第 3 回関東支部大会 2009 年 9 月 4~5 日, 東京

⑬本倉健 “酸・塩基両機能触媒を用いる不均一系有機反応” 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」2009 年 5 月 30 日, 東京 (東京大学)

⑭本倉健 “多機能集積型固体触媒を用いる液相有機反応” 第 20 回フレッシュマンゼミナール 2009 年 5 月 23 日 東京 (東京工業大学)

## 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