

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：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24686092

研究課題名(和文) 固体表面におけるケイ素カチオンと有機塩基の協同触媒作用を利用した新反応の開拓

研究課題名(英文) Synergistic Catalysis of Cationic Si Species and Organic Amines Immobilized on Solid Surface for Novel Reactions

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) 20,400,000円

研究成果の概要(和文)：プロトン交換モンモリロナイトの表面で形成されるケイ素カチオンを触媒活性種とするアルケンのアリルシリル化反応では、わずかな量の水の添加によって反応速度が飛躍的に向上することを見出した。この触媒を用いると、ニトロメタンをシアノ基源とするアルケンのシアノ化反応が進行することも明らかにした。

固体表面に金属錯体と有機アミンを固定化した触媒系では、錯体とアミンの協同作用によって、アリル化反応や1,4-付加反応が促進されることが分かった。さらに、ヒドロシラン・銅塩・ジホスフィン配位子から形成される銅ヒドリド錯体を触媒とすると、二酸化炭素の還元的変換反応が効率よく進行することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Montmorillonite-supported cationic Si was found to be an active catalyst for allylsilylation of alkenes. The catalytic activity significantly enhanced by the addition of a small amount of water to the reaction mixture. The montmorillonite catalyst was also effective for the cyanation of alkenes using nitromethane as a CN source.

Bifunctional catalytic surface containing metal complex and organic amine was prepared by silane-coupling reaction. The Pd-complex-tertiary amine catalyst showed higher activity for the allylation of nucleophiles compared with only Pd complex-immobilized catalyst. Additionally, CuH-bisphosphine complex catalyst was prepared from hydrosilane, Cu salt, and bisphosphine ligand. The CuH complex exhibited excellent catalytic performances for reductive transformation of CO₂.

研究分野：触媒化学

キーワード：カチオン性ケイ素種 固体酸 金属錯体 有機塩基 アリルシリル化反応 二酸化炭素 パラジウム
銅

1. 研究開始当初の背景

官能基による修飾を経ずに、原料を直接目的の分子へと変換する新反応の開発が望まれている。例えば、有機分子の骨格形成において極めて重要な炭素-炭素結合形成反応において、求核剤と反応する求電子剤としてはハロゲン化アルキル等が使用されるのが一般的である。この反応を塩基を用いて行くと、量論量の塩が副生するため、副生成物の生成を回避し、且つ、量論試剤ではなく触媒を用いる環境調和型の新反応開発が切望されていた。

これまでの筆者らの研究において、固体酸表面で有機ケイ素化合物から形成される特殊な構造をもつケイ素カチオンが、不活性なアルケン分子を触媒的に活性化し、ハロゲンによる修飾を経ない炭素-炭素結合形成反応を可能とすることを見出していた。

2. 研究の目的

本研究では、固体表面にて形成されるケイ素カチオンを触媒として利用し、環境調和型の高効率触媒反応・新規有機反応を開発することを目的とした。さらに、有機ケイ素化合物の特長を利用し、これを有機アミンや金属錯体の触媒作用と組み合わせることで、固体表面における新たな触媒作用の創出や二酸化炭素等の不活性分子の変換反応への展開を目指した。

3. 研究の方法

触媒担体としてはモンモリロナイトやシリカアルミナといったプロトン酸点をもつ無機化合物を用い、有機ケイ素化合物との反応によって活性化ケイ素種の形成を試みた。一方で、有機分子を修飾可能なシリカを用いた検討では、シランカップリング反応によって有機ケイ素化合物、有機アミン、さらには金属錯体の導入を試み、これらの活性種を複数共存させることで、新しく発現する触媒作用について調査した。

還元剤として有機ケイ素化合物を用いる検討では、ビスホスフィン配位子の存在下、銅塩とヒドロシランから形成される銅ヒドリド錯体が二酸化炭素の還元的変換反応における触媒となると予想し、触媒反応の検討を行った。

4. 研究成果

プロトン交換モンモリロナイトとアリルシランの反応によって固体表面に形成されるケイ素種は、アルケン・アルキンを直接活性化し、アリルシリル化反応・アリールシリル化反応等を効率よく進行させる触媒となる。モンモリロナイトが含有する吸着水がこの反応へ与える影響を検討したところ、わずかな量の水を外から添加することで、触媒活性が大幅に向上することを見出した(図1)。触媒表面において形成される複数のケイ素原子からなる活性種が、水によって安定化される反応経路を提案した。

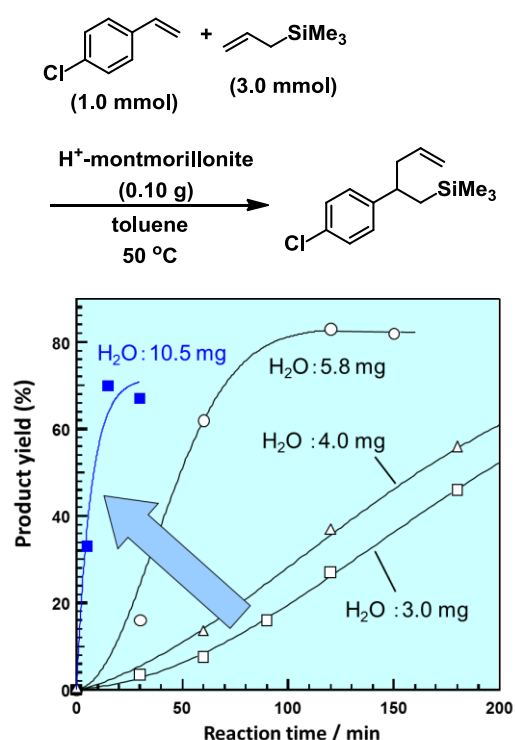


図1. アリルシリル化反応式と水の添加による触媒活性の向上

続いて、モンモリロナイト表面において形成される活性種を用いる新反応の開発を試みた。様々な反応を検討している段階で、モンモリロナイトによってニトロメタンを活性化し、ニトロメタンをシアノ基へ変換し、種々のアルケンへ導入可能であることを見出した(図2)。シアノ基の求電子剤としての導入はあまり報告例がなく、ニトロメタンをシアノ基源とするシンプルなアルケンのシアノ化反応を初めて見出すことができた。反応中間体のNMR測定等より、アリルシランとプロトン交換モンモリロナ

イトから生成するケイ素カチオンがニトロメタンと反応し、反応系内で生成したシリルカルボニトリルオキシドがアルケンと反応することでシアノ基が導入される反応経路が示唆された。

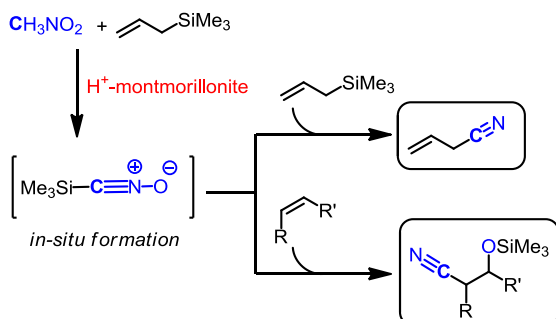


図 2. ニトロメタンをシアノ基源とするアルケンのシアノ化反応

反応を効率よく進行させるための新たな触媒作用の創出に向けて、有機ケイ素化合物による固体表面への官能基の導入を応用し、有機アミンや金属錯体といった、複数の触媒活性種を集積した表面の開発を試みた。例えば、Pd ジアミン錯体と第 3 級アミノ基を同一表面にもつシリカの開発に成功し、この触媒が求核剤のアリル化反応 (Tsuji-Trost 反応) に高活性を示す不均一系触媒となることを見出した (図 3)。Pd 錯体とアミンの両方をもつ触媒ではほぼ定量的に生成物が得られたのに対して、Pd 錯体のみでは収率は 26% に留まった。アリル化剤を Pd 錯体が、求核剤を第 3 級アミンが活性化する協同触媒作用によっては反応が促進されていると思われる。

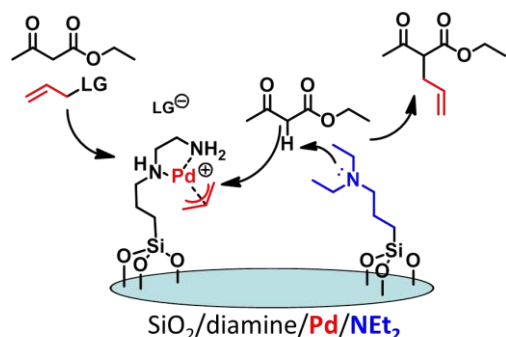


図 3. Pd 錯体と第 3 級アミノ基を固定したシリカによる求核剤のアリル化反応

Pd 錯体に代えて、Rh 錯体を用いた場合も、第 3 級アミンとの協同的な触媒作用が

発現することを見出した。Rh 錯体と第 3 級アミンを固定化した触媒の構造を図 4 に示す。フェニルホウ酸の 1,4-付加反応にこの触媒を用いると、Rh 錯体のみを固定化した触媒と比べて生成物収率が 3 倍程度向上した。表面に存在する Rh 錯体とアミンの密度を増加させると、Rh 当たりの触媒活性も向上したため、アミノ基と Rh 錯体が同時に基質分子に作用し、触媒反応を促進していると思われる。アミノ基がフェニルホウ酸に配位することで、1,4-付加反応の律速過程である Rh によるトランスメタリ化を促進していると思われる。

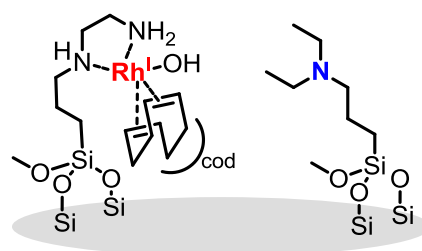


図 4. シリカ固定化 Rh 錯体-第 3 級アミン触媒の表面構造

有機ケイ素化合物のうち、ヒドロシランは還元剤として機能することが知られている。より環境調和型の反応を実現するために、二酸化炭素の再資源化を目指した反応とそのための触媒開発を試みた。検討過程で、ジホスフィン配位子と銅塩、ヒドロシランから形成される銅ヒドリド錯体が、二酸化炭素の還元で極めて高活性を示す触媒となることを見出した (図 5)。

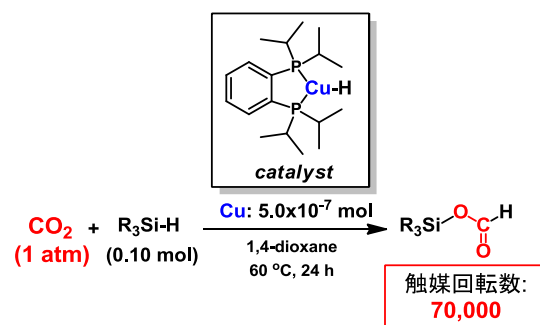


図 5. 銅ヒドリド錯体による二酸化炭素のヒドロシリル化反応

配位子の構造最適化を行ったところ、二酸化炭素 1 atm という極めて穏やかな条件にもかかわらず、Cu の触媒回転数は最高で

70000 回に達した。この値は、これまで報告されているヒドロシリル化反応系と比較して、最も高い値となった。

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 17 件)

(1) Hiroto Noda, Ken Motokura, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Heterogeneous Synergistic Catalysis of a Pd Complex and an Amine on a Silica Surface for Acceleration of the Tsuji-Trost Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 8017-8020. (査読有)

DOI: 10.1002/anie.201203066

(2) Ken Motokura, Daiki Kashiwame, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Copper-Catalyzed Formic Acid Synthesis from CO₂ with Hydrosilanes and H₂O, *Organic Letters*, **2012**, *14*, 2642-2645. (査読有)

DOI: 10.1021/ol301034j

(3) Ken Motokura, Shigekazu Matsunaga, Hiroto Noda, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Water-Accelerated Allylsilylation of Alkenes Using a Proton-Exchanged Montmorillonite Catalyst, *ACS Catalysis*, **2012**, *2*, 1942-1946. (査読有)

DOI: 10.1021/cs300261b

(4) Hiroto Noda, Ken Motokura, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Efficient Allylation of Nucleophiles Catalyzed by a Bifunctional Heterogeneous Palladium Complex-Tertiary Amine System, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2013**, *355*, 973-980. (査読有)

DOI: 10.1002/adsc.201300063

(5) Ken Motokura, Daiki Kashiwame, Naoki Takahashi, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Highly Active and Selective Catalysis of Copper-Diphosphine Complexes for Transformation of Carbon Dioxide to Silyl Formate, *Chemistry – A European Journal*, **2013**, *19*, 10030-10037. (査読有)

DOI: 10.1002/chem.201300935

(6) Ken Motokura, Naoki Takahashi, Daiki Kashiwame, Sho Yamaguchi, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Copper-diphosphine complex

catalysts for *N*-formylation of amines under 1 atm of carbon dioxide with polymethylhydrosiloxane, *Catalysis Science & Technology*, **2013**, *3*, 2392-2396. (査読有)

DOI: 10.1039/C3CY00375B

(7) Ken Motokura, Shintaro Itagaki, Yasuhiro Iwasawa, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Zinc-Accelerated Cycloaddition of Carbon Dioxide to Styrene Oxide Catalyzed by Pyrrolidinopyridinium Iodides, *Topics in Catalysis*, **2014**, *57*, 953-959. (査読有)

DOI: 10.1007/s11244-014-0257-9

(8) Ken Motokura, Shigekazu Matsunaga, Hiroto Noda, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Allylsilylation of alkenes catalyzed by H⁺-exchanged montmorillonite with water, *Catalysis Today*, **2014**, *226*, 141-149. (査読有)

DOI: 10.1016/j.cattod.2013.09.058

(9) 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

(10) Ken Motokura, Naoki Takahashi; Akimitsu Miyaji, Yasuharu Sakamoto, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba, Mechanistic Studies on the *N*-Formylation of Amines with CO₂ and Hydrosilane Catalyzed by a Cu-Diphosphine Complex, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 6951-6956. (査読有)

DOI: 10.1016/j.tet.2014.07.089

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

DOI: 10.1002/cctc.201402585

(12) Ken Motokura, Kenta Matsunaga, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba, A method for the cyanation of alkenes using nitromethane as a source of cyano group mediated by proton-exchanged montmorillonite, *Tetrahedron Letters*, **2014**, *55*, 7034-7038. (査読有)

DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.10.127

(13) Hiroto Noda, Ken Motokura, Wang-Jae Chun, Akimitsu Miyaji, Sho Yamaguchi, Toshihide Baba, Heterogeneous Double-Activation Catalysis: Rh Complex and

Tertiary Amine on Same Solid Surface for the 1,4-Addition Reaction of Aryl- and Alkylboronic Acids, *Catalysis Science & Technology*, **2015**, 5, 2714-2727. (査読有)

DOI: 10.1039/C5CY00133A

(14) 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. (査読有)

DOI:10.1246/cl.150510

(15) 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. (査読有)

DOI: 10.1246/cl.150654

(16) 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. (査読有)

DOI: 10.1002/chem.201600263

(17) 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 22 件)

(1) Ken Motokura, Shigekazu Matsunaga, Hirokazu Yoneda, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Structure and catalytic activity of organosilicon species on solid acid surface, International Association of Colloid and Interface Scientists Conference, Sendai, May 13-18, 2012.

(2) Ken Motokura, Daiki Kashiwame, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Copper-Catalyzed Transformation of Carbon Dioxide to Formic Acid in the Presence of Hydrosilanes (Invited), 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), October 15-17,

2012 at the Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia.

(3) Ken Motokura, Shigekazu Matsunaga, Hiroto Noda, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Water-Accelerated Allylsilylation of Alkenes Using a Proton-Exchanged Montmorillonite as a Solid Acid Catalyst, 7th International Symposium on Acid-Base Catalysis, May 12-15, 2013, Tokyo, Japan.

(4) Ken Motokura, Hiroto Noda, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Synergistic Catalysis of a Pd Complex and Organic Base on Silica Surface for the Tsuji-Trost Reaction, 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, July 1-3, 2013, Nagoya, Japan.

(5) Ken Motokura, Daiki Kashiwame, Naoki Takahashi, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Transformation of Carbon Dioxide to Silyl Formate Catalyzed by Copper-Diphosphine Complexes, The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Sapporo, Japan, August 4-9, 2013.

(6) Ken Motokura, Hiroto Noda, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Pd Complex-Organic Base Synergistic Catalysis on a SiO₂ Surface for the Tsuji-Trost Reaction” (Invited), International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2013 (C&FC2013, December 1-5, 2013) in Beijing, China.

(7) Ken Motokura, Naoki Takahashi, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, N-Formylation of Amines under 1 atm of CO₂ Catalyzed by Copper-Diphosphine Complexes with Hydrosilanes, XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014), Sapporo, Japan, July 13-18, 2014.

(8) Ken Motokura, Naoki Takahashi, Akimitsu Miyaji, Toshihide Baba, Scope and Mechanism of N-Formylation of Amines under 1 atm of CO₂ Catalyzed by Copper-Diphosphine Complexes with Hydrosilanes (Invited), Vietnam Malaysia International Chemical Congress, Hanoi, Vietnam, November 8-10, 2014.

(9) 本倉健・野田寛人・宮地輝光・馬場俊秀, Tsuji-Trost 反応における表面固定化 Pd 錯体と 3 級アミンの協同触媒作用, 第 111

回触媒討論会 (B)、関西大学 大阪、2013年3月25-26日

(10) 本倉健・柏女大樹・高橋直樹・宮地輝光・馬場俊秀, 二酸化炭素のヒドロシリル化反応における銅ジホスフィン錯体の触媒作用, 第112回触媒討論会 討論会A、秋田大学、秋田、2013年9月18-20日

(11) 本倉健・柏女大樹・高橋直樹・宮地輝光・馬場俊秀, 銅ジホスフィン錯体触媒を用いる二酸化炭素のヒドロシリル化反応, 第43回石油・石油化学討論会、北九州、2013年11月14-16日

(12) 本倉健・松永繁和・野田寛人・宮地輝光・馬場俊秀, プロトン交換モンモリロナイト表面の吸着水によるアルケンのアリルシリル化反応の促進, 第29回ゼオライト研究発表会、仙台、2013年11月27-28日

(13) 本倉健, NMRによる触媒材料の構造・触媒反応機構の解明 (依頼講演), よこはまNMR構造生物学研究会 第48回ワークショップ:「材料のNMR」2014年1月10日、横浜

(14) 本倉健, 無機酸化物表面への有機官能基固定化による協同触媒作用の創出 (依頼講演), 触媒学会西日本支部 近畿地区講演会「有機無機ハイブリッド系触媒材料の新展開」2014年1月20日、大阪

(15) 本倉健・高橋直樹・柏女大樹・宮地輝光・馬場俊秀, 銅ジホスフィン錯体を触媒とする二酸化炭素からのシリルホルメートおよびホルムアミド合成, 第113回触媒討論会 2014年3月26-27日、豊橋

(16) 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

(17) 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25-27日、広島

(18) 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

(19) 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 (招待講演), 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, 2015年2月6日、つくば

(20) 本倉健・松永賢太・宮地輝光・馬場俊秀, プロトン交換モンモリロナイトによるニトロメタンをシアノ基源とするアルケンのシアノ化反応, 日本化学会第95春季年会、船橋、2015年3月28日

(21) 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

(22) 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

[図書] (計2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.

(2) 本倉健・馬場俊秀, 第3節 “シリカ表面への有機官能基の配置による協同触媒作用の発現” 触媒の設計・反応制御 事例集 (技術情報協会) **2013**, p 138-146.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.titech.ac.jp/news/2013/024210.html>

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