

Accounts of Materials & Surface Research

Active-site accumulation on solid surface for organic reactions

Ken Motokura ^{a,b,*}

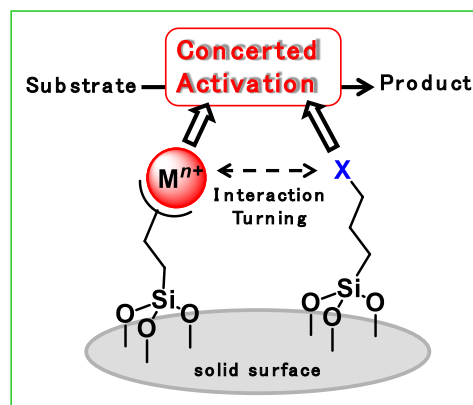
^a Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, 226-8502, Japan

^b PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST),

4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

motokura.k.ab@m.titech.ac.jp

Metal complexes and organic functionalities are co-immobilized on SiO₂ surface for efficient organic syntheses. SiO₂-supported both palladium complex and tertiary amine catalysts show high performances for allylation of nucleophiles. The Pd complex and organic base activate allylating agents and nucleophiles, respectively. A physical mixture of SiO₂ with the Pd complex and other SiO₂ particles with tertiary amine does not enhance the reaction, indicating the concerted acceleration on same solid surface. Accumulation of both functionalities into silica mesopore significantly enhances the catalytic performance: the Pd complex and tertiary amine located close proximity in a small pore. In addition, the use of allylic alcohol as an allylating agent was achieved by the use of mesoporous silica-supported Pd complex. Hydrogen bonding between allylic alcohol and surface Si-OH promotes C-O cleavage to form a π-allylpalladium intermediate. The combination of Rh complex and organic groups on silica surface was found to be active for hydrosilylation of olefins. The highest turnover number of 1900000 was obtained with 97% yield of the corresponding organosilicon product. Acceleration mechanism of Rh complex is discussed based on the spectroscopic analysis results. Modification of the Rh catalyst with alkylammonium iodide catalyzes one-pot synthesis of silyl carbonate from olefins, hydrosilanes, and carbon dioxide.



Keyword: immobilized catalyst, metal complex, bifunctional surface, allylation, hydrosilylation

Ken Motokura received his B.Sc. (2002), M.Sc. (2003), and Ph.D. (2006) degrees from Osaka University. Subsequently, he moved to the University of Tokyo as an Assistant Professor. In 2008, he joined the Tokyo Institute of Technology as a Lecturer. In 2017, he was promoted to an Associate Professor. He has received Young Scientist Award of the Catalysis Society of Japan (2014), the Chemical Society of Japan Award for Young Chemists (2016), the Challenging Research Award, Tokyo Institute of Technology (2016), the Commendation for Science and Technology by the Minister of Education, Culture, Sports, Science and Technology, the Young Scientists' Prize (2019), and JACI GSC Award for Young Scientist (2020). His research interests include precise designing of multiactive sites on a catalyst surface for organic reactions, detailed characterization of active site environments using spectroscopic techniques, and development of novel catalyst systems for CO₂ conversion reactions. His research target also includes selective activation of C-H bonds in simple alkanes for dehydrogenative coupling reactions.



固体表面への触媒機能集積による有機反応加速

本倉 健^{a,b*}

^a 東京工業大学 物質理工学院、^b JST さきがけ

1. 緒言

選択的かつ高性能な触媒開発は合成反応の効率化に必須である。有機合成反応に適した様々な分子触媒(均一系触媒)の開発に加えて、それらの分離・回収・再使用を意図した固定化触媒(不均一系触媒)への展開がなされてきた。分子触媒を担体表面へ固定すると、表面の立体障害や不均一性によって触媒活性・選択性が低下すると一般的に認識されており、高性能を維持した状態での固定は難しいと考えられてきた。一方で、不均一系触媒として用いられる金属酸化物・高分子等の担体表面は、酸塩基性・親疎水性をもつ独自の特性が存在し、適切なカップリング反応で構造の明確に規定された活性種を固定化・集積することのできる触媒反応場として捉えることができる。これらの特長を活用することによって、固体表面での不斉反応誘起¹⁾・位置選択性制御²⁾・表面への基質分子の選択的集積³⁾・特異的活性点構造の構築⁴⁾・基質分子の協働活性化⁵⁾など、様々な興味深い現象が報告されている。

表面反応場の特長として、性質の相反する活性点の共存を挙げることができる。固体表面に存在する活性種はそれらの直接的な相互作用が抑制されるため、溶液中では共存できない活性種を同時に発現させ、同時に触媒反応に関与させることが可能である⁶⁾。筆者らはシリカ-アルミナ等の固体酸表面に塩基性のアミノ基を固定することで($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NEt}_2$)、表面の酸点とアミノ基由来の塩基点が協奏的に機能し、炭素-炭素結合形成反応が加速することを見出した (Figure 1)⁷⁾。固体酸あるいはアミンのみでは反応はほとんど進行しない。酸点の近接位置にアミノ基を固定することが重要であり、酸点へ直接アミンを吸着させると、中和反応によって触媒活性は失われてしまう。複数の活性点を固定

することで、活性点同士の相互作用を抑えつつ、目的の触媒反応へと協奏的に作用させることが可能となる。

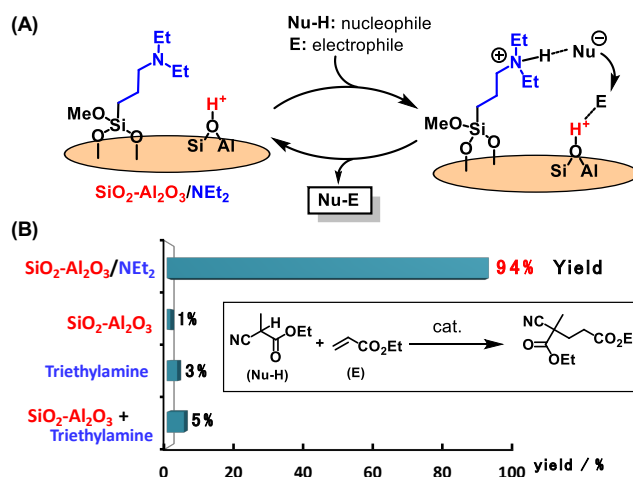


Figure 1. (A) Concerted activation mechanism of acid-base bifunctional surface and (B) catalysis for a nucleophilic addition reaction.

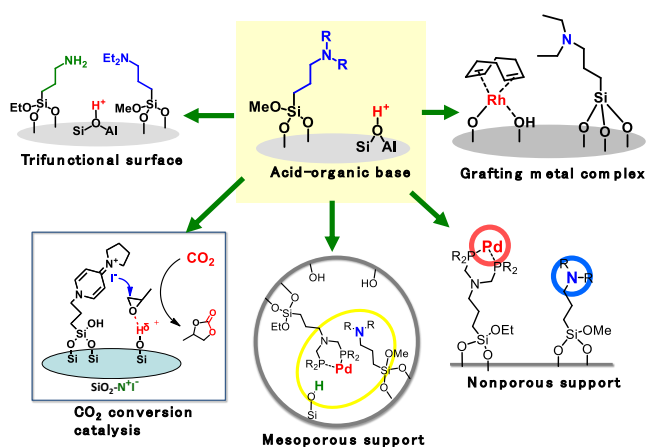


Figure 2. Concept expansion of multifunctional catalytic surface

筆者らは固体表面で発現するこの協奏的触媒作用が、酸・塩基の組み合わせだけでなく、種々の金属錯体や有機分子触媒の組み合わせへ展開可能であると着想し、様々な触媒活性

種へと展開した (Figure 2)。本稿では、固定化 Pd 錯体および Rh 錯体を活性中心とし、種々の表面官能基と組み合わせることで、高効率な合成反応を達成した成果についてまとめる。加えて、表面に存在する活性種による反応加速機構について解説する。

2. Pd 錯体と有機塩基による求核剤のアリル化反応

Pd 触媒による重要な有機反応の一つに求核剤のアリル化反応 (辻トロスト反応) が挙げられる。この反応は、Pd 種とアリル化剤との反応によって生成した π -アリルパラジウム中間体へ求核剤が付加することで進行する。この際、求核剤を塩基によって活性化すると、容易に付加反応が進行することが知られている。我々は、Pd-ジアミン錯体と第三級アミンの両方をシリカ表面に固定した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_3$) を調製し、求核剤のアリル化反応の加速を試みた⁸⁾。

Figure 3 に示す通り、 $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_3$ を用いるとほぼ定量的に目的のアリル化生成物が得られたのに対して、Pd 錯体のみを固定した $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}$ では収率は 26% まで低下した。さらに、Pd 錯体とアミノ基を別々の担体に固定すると収率はほとんど向上しなかった。これらの結果は、同一表面に存在する Pd 錯体と有機塩基が協同的に働き、アリル化反応を加速する反応機構を示している (Figure 3)。さらにより活性の高いビスホスフィン配位子をもつ Pd 錯体を用いることで、触媒回転数は最高で 105000 に達することを見出した⁹⁾。

次に、金属錯体と有機塩基の機能をさらに向上させるべく、それら活性種のメソポーラスシリカ (MS) 細孔内への集積を試みた (Figure 4)¹⁰⁾。種々の細孔径をもつ MS を調製し、Pd 錯体と第三級アミンを固定してアリル化反応を行ったところ、細孔をもたない SiO_2 を担体とした時と比べて大幅に活性が向上した。特に、比較的小さい 16 Å の細孔を持つ MS を担体としたとき最も高い触媒活性が発現した (Figure 5)。細孔内で Pd 錯体とアミノ基が集積されることで、両者が協同的に作用できる確率が向上し、反応が加速されていると思われる。この触媒はビスフェノ

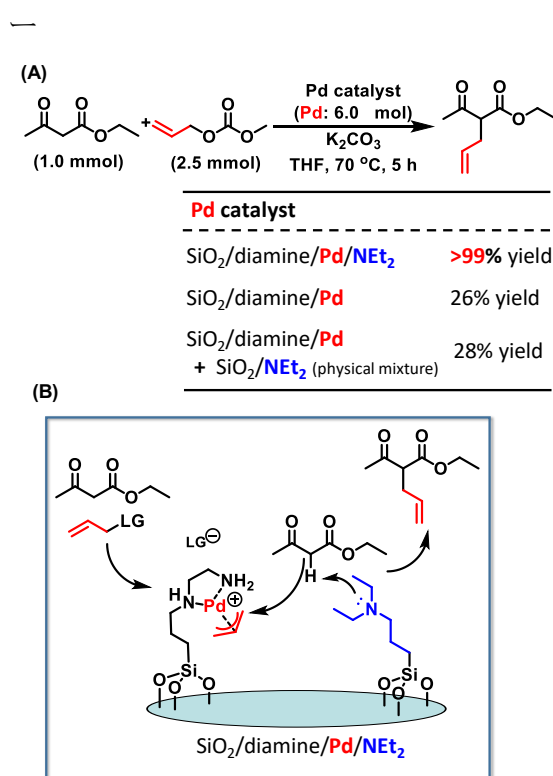


Figure 3. (A) SiO_2 -supported Pd catalyzed allylation and (B) bifunctional catalysis mechanism.

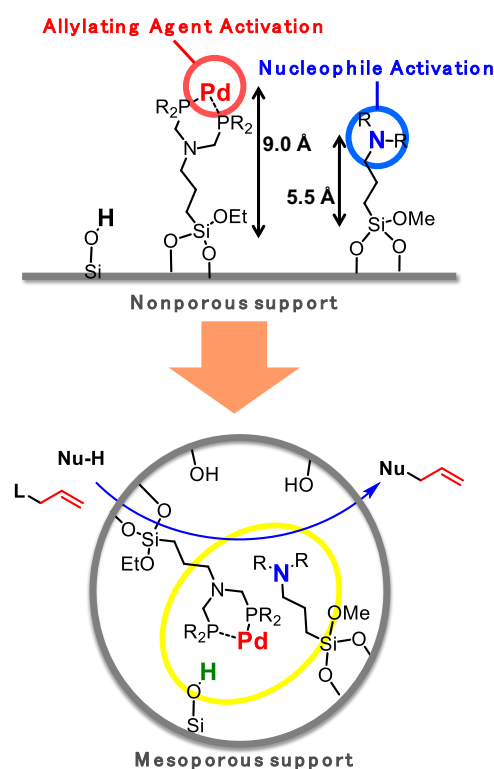


Figure 4. Three-dimensional accumulation of active species inside mesopore

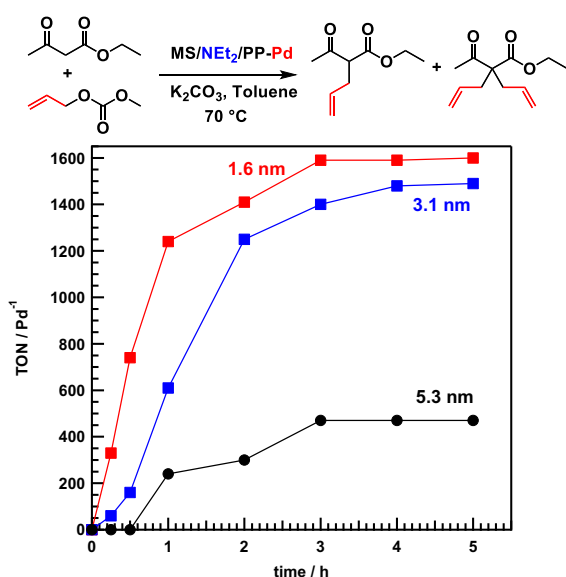


Figure 5. Effect of support pore size on time-course of the allylation. MS pore diameter of 1.6 (red), 3.1 (blue), and 5.3 nm (black).

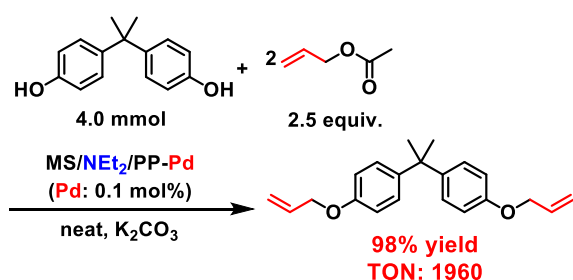


Figure 6. Double allylation of bisphenol A catalyzed by MS-supported Pd-amine bifunctional catalyst

ル A のダブルアリル化反応にも高い活性を示し、対応する生成物をほぼ定量的に合成することに成功した (Figure 6)。この化合物は反応性の高い末端オレフィン構造を分子の両端にもつため、機能性高分子前駆体としての活用が期待されている。

MS 担体を用いると、添加塩基が担体表面の Si-OH 基との相互作用によって細孔内部に集積されるため、アミノ基を固定せずとも効率よく反応が進行する¹¹⁾。速度論的解析結果より、細孔径による反応の加速現象は、活性化エネル

ギーの低下ではなく、頻度因子の向上によって説明でき、メソ細孔内部による活性種の集積によって協奏効果の発現機会が向上する予測を裏付けている。また、Pd 錯体だけでなく、Rh 錯体を用いるフェニルホウ酸の 1,4-付加反応にも細孔構造の活用が有効であることを見出している¹²⁾。

求核剤のアリル化反応では、アリル化剤として炭酸アリルメチルや酢酸アリルを用いるのが一般的である。これらのアリル化剤を用いると、当量の副生成物(メタノールと二酸化炭素、あるいは酢酸塩)が生成する。アリルアルコールをアリル化剤に用いることができれば副生成物は水のみとなるが (Figure 7)、水酸基は脱離基としては安定で反応性が低い問題がある。我々は、MS に固定した Pd 錯体を用いてアリル化反応を行ったところ、アミノ基をもたない、Pd 錯体のみを固定した触媒 (MS/PP-Pd) がアリルアルコールの反応に有効であることを見出した¹³⁾。固定化前の Pd 錯体前駆体 (PP-Pd) では触媒活性は極めて低く、MS/PP-Pd の表面水酸基 (Si-OH) を除去した場合も活性が低下した。アリルアルコールの活性化には OH 基との水素結合の形成が有効であると考えられ、MS 担体表面の Si-OH 基が Pd 錯体と協奏的に働き、アリルアルコールを活性化する Figure 8 に示す活性化機構が提案できる。触媒とアリルアルコールの相互作用を観測するために in-situ FT-IR 測定を行い、アリルアルコール吸着前のスペクトルを差し引いた差スペクトルを測定した。アリルアルコールの気相分圧の増加に従って、Si-OH の O-H 伸縮振動に由来する 3700 cm^{-1} 付近に負のピークが表れた。加えて、新たに生成した水素結合と思われる $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ と、アリルアルコールの C-H 伸縮振動による $2900\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ 、C-H 変角振動に由来する 1370 および 1425 cm^{-1} に正のピークが観測された。これらの結果は、導入されたアリルアルコールの一部が触媒表面の Si-OH 基に吸着していることを明確に示している。アリルアルコールの吸着後のサンプルに求核剤と塩基を導入し加熱したところ、アリル化反応の生成物が得られたことから、Si-OH に吸着したアリルアルコールは活性化された中間体で

あると思われる。Pd と Si-OH による協働活性化によって、触媒回転数は最高で 4500 回に達した (Figure 9)。この値は、アリルアルコールをアリル化剤とする系では極めて高い値である。

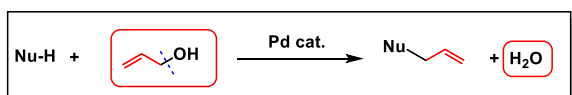
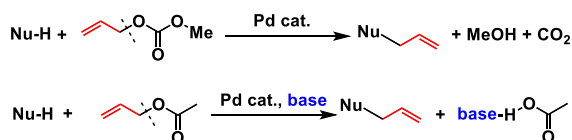


Figure 7. Allylation of nucleophile (Nu-H) using allylating agents: allyl methyl carbonate, allyl acetate, and allylic alcohol

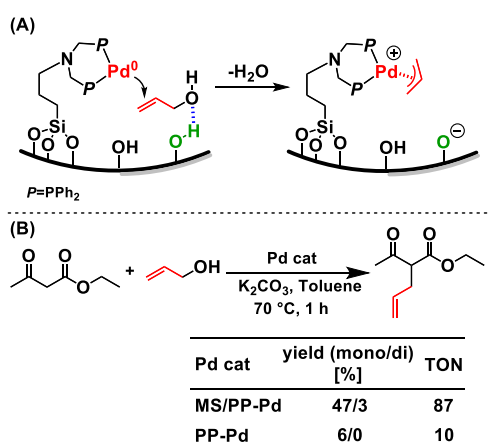


Figure 8. (A) Concerted activation of allylic alcohol on surface for allylation, (B) allylation using supported and homogeneous Pd catalysts

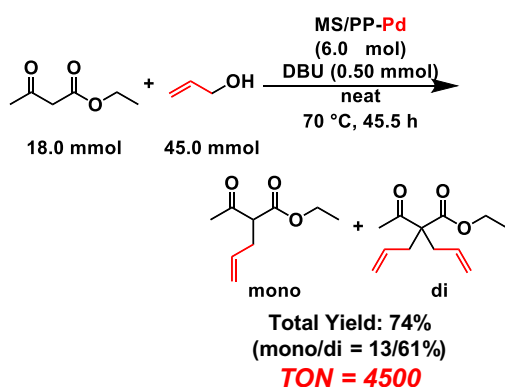


Figure 9. High TON allylation with allylic alcohol using MS/PP-Pd

3. Rh 錯体と固定化有機分子によるオレフィンのヒドロシリル化反応

有機分子と無機化合物両方の特性を併せ持つ有機ケイ素化合物は、撥水剤・表面処理剤・機能性高分子・医薬品などの前駆体となる高付加価値化合物である。この化合物はオレフィンのヒドロシランによるヒドロシリル化反応によって合成されている。我々は、シリカ表面に Rh 錯体と有機分子の両方を固定化することで、このヒドロシリル化反応に高活性を示す触媒の開発に成功した¹⁴⁾。Figure 10 に示す通り、シリカ表面に Rh 錯体と第三級アミンを固定した触媒 (SiO₂/Rh-NEt₂) では 15 分でほぼ反応が完了し収率 95%以上でヒドロシランが得られたのに対して、SiO₂/Rh では 90%程度まで収率を向上させるのに 120 分程度の時間が必要である。シリカに固定したアミノ基はこの反応に全く活性を示さないため、SiO₂ 表面における Rh 錯体とアミノ基の協奏作用の存在が示唆される。次に、触媒回転数の向上を狙い、オレフィン量を 96 mmol に増やし、SiO₂/Rh-NEt₂ に含まれる Rh 量を 0.048 μmol まで低減させて反応を行った。この条件でも 24 h で反応はほぼ定量的に進行し、Rh 基準の触媒回転数は 190 万回に達した (Figure 11)。この値は、これまでに報告されている固定化 Rh 触媒と比較して 1 桁以上高い。SiO₂/Rh-NEt₂ 触媒は高い基質一般性を示し、シアノ基やエポキシ基の構造を保持したまま、目的の有機ケイ素化合物へと転換可能であることが分かった。

SiO₂/Rh-NEt₂ 触媒において、アミノ基の導入によって高い活性が発現した要因を明らかにするため、種々の分光測定によってアミノ基が Rh 錯体の構造・反応性に与える影響を探った¹⁵⁾。アミノ基の Rh への直接の配位の有無を確認するため、DNP-CPMAS¹⁵N NMR を測定したところ、50 ppm 付近に通常の第三級アミンのシグナルのみが観測された。金属種への配位によってこのシグナルは 50 ppm 程度高磁場側にシフトすると考えられるため、アミノ基の Rh 錯体への直接の配位による錯体構造の変化は無いと考えられる。次に、20 K での Rh K-edge XAFS 測

定を行った。SiO₂/Rh-NEt₂とSiO₂/Rh から得ら

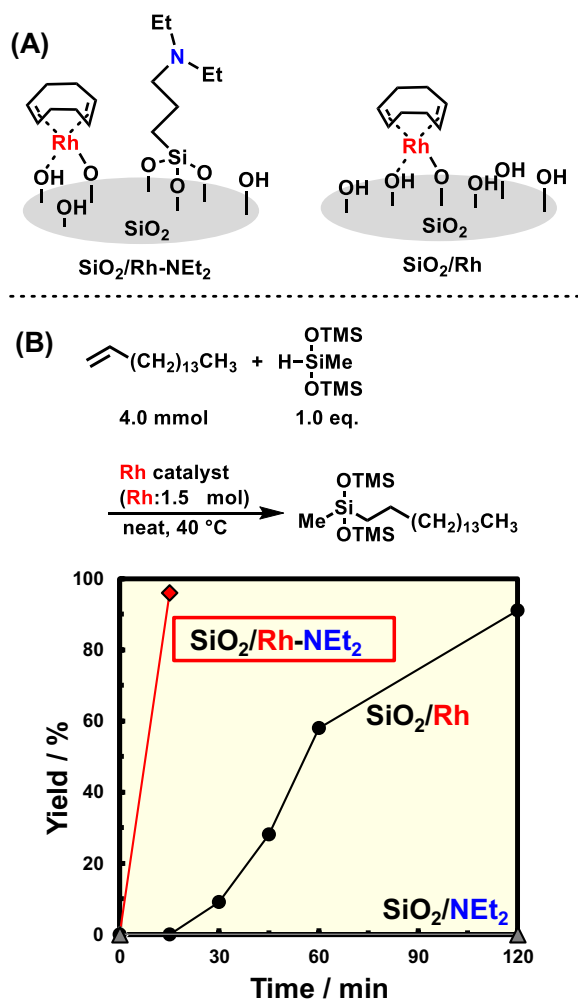


Figure 10. (A) Catalyst structures and (B) time course of the Rh-catalyzed hydrosilylation

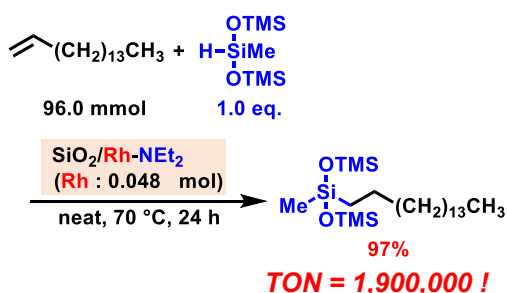


Figure 11. High TON hydrosilylation of olefin using SiO₂/Rh-NEt₂

れたEXAFSスペクトルのカーブフィッティング解析を行ったところ、第一配位圏の両者の結果にほぼ変化は無かったのに対し、第二配位圏で

はアミノ基が存在すると結合距離がやや短くなり、DW 因子の低下が確認された。第二配位圏の解析結果は、配位数が4、結合距離が3.05-3.08 Å であり、この結果は[Rh(OH)cod]₂ 錯体のシクロオクタジエン配位子 (cod) の結晶構造 (sp³炭素の数:4, Rh 中心とsp³炭素の距離:3.01 Å) とほぼ一致しているため、アミノ基の存在によって Rh 錯体のもつ cod 配位子の配位状態に若干の変化が生じていると考えられる。最後に、ヒドロシランとの反応性の違いを明確にするため、ヒドロシランを導入しながら in-situ FT-IR 測定を行った (Figure 12)。導入前後での差スペクトルを測定したところ、SiO₂/Rh ではヒドロシラン由来のピークが単調に増加したのに対し、SiO₂/Rh-NEt₂ では cod 配位子の C-H 結合伸縮振動 (2820-2940 cm⁻¹) に負のピークが表れた。以上の結果から、アミノ基との微弱な相互作用によって Rh 錯体の cod 配位子の脱離が促されていると結論付けることができ、これによって基質の Rh 中心への配位が容易に進行し、触媒反応が加速されていると思われる。

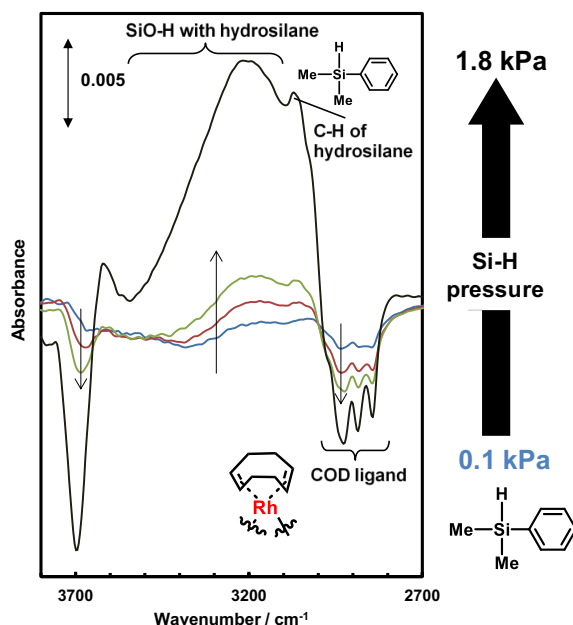


Figure 12. Differential FTIR spectra for SiO₂/Rh-NEt₂ with PhMe₂SiH. Gas-phase PhSiMe₂H pressure: blue: 0.095; red: 0.23; green: 0.43, and black: 1.80 kPa.

最後に、ヒドロシリル化生成物からのワンポットでの反応展開を目指し、第三級アミンの代わりにヨウ化アルキルアンモニウム塩を固定化した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{Rh}/\text{Bu}_3\text{N}^+\text{I}^-$) を開発した。本触媒によるヒドロシリル化反応は不安定なエポキシ基を保持したまま反応が進行するため、ヒドロシリル化反応終了後に二酸化炭素を反応系に導入し、第四級アンモニウム塩の触媒作用によってエポキシ基と二酸化炭素から環状カーボネート構造を形成させ、ワンポットでのシリルカーボネート合成を試みた (Figure 13)¹⁶⁾。このワンポット合成は様々な基質に適用可能であり、種々のアルキル・フェニル・アルコキシシランの反応や、様々な炭素鎖長をもつエポキシオレフィンの反応へと展開でき、いずれも高収率で目的のシリルカーボネートが得られた。後半のエポキシドと二酸化炭素の反応では、第四級アンモニウム塩と担体表面の Si-OH 基が協奏的に作用し反応を加速しているため¹⁷⁾、対応する均一系のヨウ化アルキルアンモニウム塩の添加では収率は十分に向上しない。固体表面に複数の活性種を固定することで、複数の反応を進行させてワンポットで目的生成物が得られるとともに、活性種間の協奏効果でそれぞれの反応を加速することができ、全体として大幅な合成プロセスの迅速化が可能である。

4. 結言

担体表面に固定した Pd あるいは Rh 錯体と、同一表面に存在する有機分子・官能基との協奏効果について、筆者らの最近の成果をまとめた。Pd 錯体と有機塩基の協奏効果によってアリル化剤と求核剤の双方の活性化が可能となり、アリル化反応が大幅に加速された。担体の構造をメソポーラスシリカとすることで、細孔内部へ活性種が集積され、さらに触媒性能が向上した。また、反応性の低いアリルアルコールの反応にはシリカ担体表面の Si-OH 基とアリルアルコールとの相互作用 (水素結合) が有効であり、均一系触媒を凌駕する活性が得られた。Rh 錯体を用いる末端オレフィンのヒドロシリル化反応には、シリカ担体表面に Rh 錯体と第三級アミンを固定

した触媒が効果的であった。この触媒を用いる

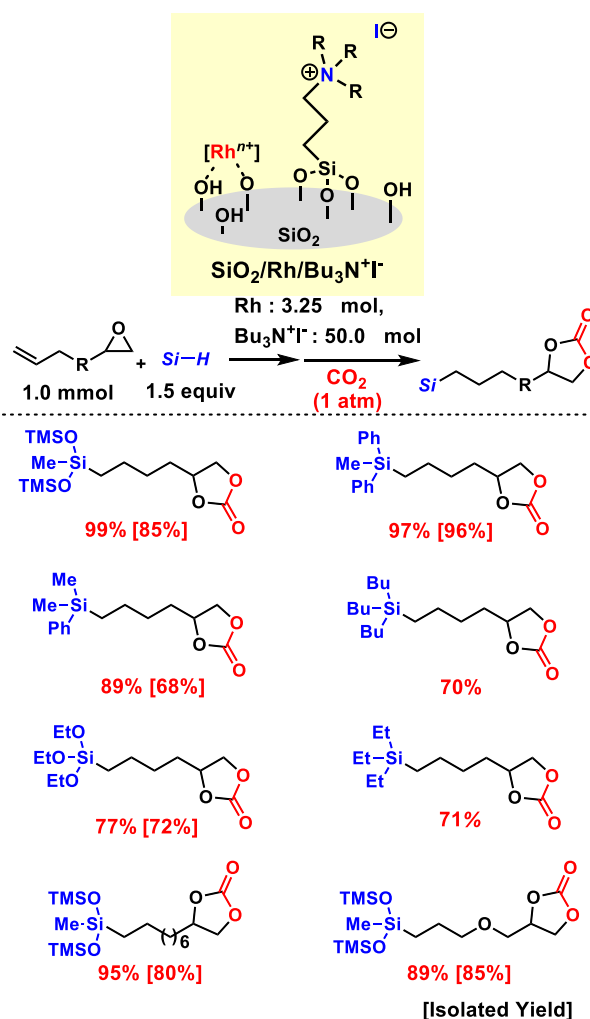


Figure 13. One-pot synthesis of silyl carbonates using $\text{SiO}_2/\text{Rh}/\text{Bu}_3\text{N}^+\text{I}^-$ catalyst. Substrate scope of various silanes and epoxyolefins.

と反応に必要な Rh 量を大幅に低減することができ、Rh 基準の触媒回転数は 190 万回に達した。第三級アミンによる反応加速効果を種々の分光学的手法によって解析し、アミンは Rh 錯体の cod 配位子の脱離を促している可能性が高いことを示した。また、Rh 錯体とヨウ化アルキルアンモニウム塩を固定した触媒を用いると、ワンポットでのシリルカーボネート合成が可能であることを示した。固体表面で発現する金属錯体・有機分子・表面官能基の協奏的触媒作用を活用することで、従来の分子触媒では不可能な合

成反応の加速を固体表面で実現できる。表面に存在する活性種の局所構造だけでなく、周辺の官能基がいかにか触媒反応を加速させているか解明するために、XAFS、in-situ FT-IR、固体NMR等の分光学的手法が有効である。明らかになった加速機構に基づき、固体表面へ導入する活性種の種類・配置・比率、担体の構造や酸塩基特性等のパラメータを最適化することでさらなる高性能化や新反応への応用が期待できる。高効率物質合成における触媒反応場として、今後も固体表面・固定化触媒の研究が進展してゆくと思われる。

5. 謝辞

本稿で紹介した研究成果は、共に研究を推進した研究室学生の皆様、学外・学内の共同研究者の皆様の協力のもとに得られました。心より感謝申し上げます。本論文の内容の一部は、JSPS 科研費 (18H04242, 26105003, 25630362, 15H04182) と、北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究 (17A1002, 19B1004, 20B1013) および大阪市立大学人工光合成研究センター共同利用・共同研究の助成を受けたものです。

参考文献

- (a) M. Tada, N. Kojima, Y. Izumi, T. Taniike, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9905-9916; (b) S. Tanaka, M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **2007**, *245*, 173-183; (c) H. Ishitani, K. Kanai, W.-J. Yoo, T. Yoshida, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 13313-13317.
- S. Kawamorita, H. Ohmiya, K. Hara, A. Fukuoka, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5058-5059.
- (a) Y. Uozumi, K. Shibatomi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2919-2920; (b) G. Shen, T. Osako, M. Nagaosa, Y. Uozumi, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 7380-7387.
- (a) M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Toda, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4003-4011. (b) K. Hara, R. Akiyama, S. Takakusagi, K. Uosaki, T. Yoshino, H. Kagi, M. Sawamura. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5627-5630.
- (a) J. Muzart, J. P. Genet, A. Denis, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *326*, C23; (b) Y. Kubota, K. Goto, S. Miyata, Y. Goto, Y. Fukushima, Y. Sugi, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 234-237.
- K. Motokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *38*, 434-439.
- (a) K. Motokura, M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9540-9541; (b) K. Motokura, M. Tomita, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4017-4027; (c) K. Motokura, M. Tada, Y. Iwasawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9230-9235; (d) K. Motokura, M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7944-7945; (e) K. Motokura, S. Tanaka, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 10871-10879.
- (a) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8017-8020; (b) H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 973-980.
- K. Motokura, K. Saitoh, H. Noda, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 5380-5388.
- K. Motokura, M. Ikeda, M. Nambo, W.-J. Chun, K. Nakajima, S. Tanaka, *ChemCatChem*, **2017**, *9*, 2924-2929.
- K. Motokura, S. Kawashima, M. Nambo, Y. Manaka, W.-J. Chun, *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 2783-2791.
- K. Motokura, K. Hashiguchi, K. Maeda, M. Nambo, Y. Manaka, W.-J. Chun, *Mol. Catal.*, **2019**, *472*, 1-9.
- K. Motokura, M. Ikeda, M. Kim, K. Nakajima, S. Kawashima, M. Nambo, W.-J. Chun, S. Tanaka, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 4536.
- K. Motokura, K. Maeda, W.-J. Chun, *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 4637-4641.

- 15) K. Maeda, Y. Uemura, M. Kim, K. Nakajima, S. Tanaka, W.-J. Chun, K. Motokura, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 14556-14563.
- 16) K. Usui, K. Miyashita, K. Maeda, Y. Manaka, W.-J. Chun, K. Inazu, K. Motokura, *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 9372-9376.
- 17) K. Motokura, S. Itagaki, Y. Iwasawa, A. Miyaji, T. Baba, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1876-1880.