

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 題目(和文) | 同一固体表面に固定した金属錯体と有機塩基による協同触媒作用 |
| Title(English) | Heterogeneous Concerted Catalysis by Metal Complex and Organic Base Immobilized on Same Solid Surface |
| 著者(和文) | 野田寛人 |
| Author(English) | Hiroto Noda |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10214号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:本倉 健,稲田 宗隆,小坂田 耕太郎,馬場 俊秀,穴戸 厚 |
| Citation(English) | Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10214号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 論文要旨 |
| Type(English) | Summary |

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：化学環境学 専攻
Department of
学生氏名：野田 寛人
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：本倉 健
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

固体表面上に複数の異なる種類の活性点を有する触媒は、多機能触媒として働く。不均一多機能触媒における触媒作用の一つに酸塩基協同触媒作用がある。すなわち、固体表面上に共存した酸・塩基が協同的に作用することで、触媒反応を促進させる。この触媒作用では、本来強く相互作用してしまう酸と塩基を同一表面に固定化することで、相互作用を抑え共存させることが可能になる。

固体表面上に固定することで相互作用を抑え、2つの活性点が協同的に作用する原理は、Lewis酸である金属錯体と有機塩基の組み合わせにも適応できると考えられる。つまり、均一系では強力に配位してしまうことで互いの触媒活性を失ってしまう金属錯体と有機塩基は、固体表面上に固定することで相互作用が抑制される。これによって Brønsted 酸点では成し得ない、基質分子の金属錯体による特異的な活性化と、塩基による基質の活性化を同時に利用した触媒反応が可能となる。

本論文では、第一章に序論、第二章では「同一表面に固定した Pd 錯体と 3 級アミンの Synergistic Catalysis による Tsuji-Trost 反応」、第三章では「同一表面に固定した Rh 錯体と 3 級アミンの Double-Activation Catalysis による 1,4-付加反応」、第四章では「協同触媒作用を発現する固定化官能基間距離のプローブ分子を用いた測定」、最後に第五章で全体の総括を述べている。

第二章では、同一表面での金属錯体と、第三級アミンの協同触媒作用の発現を目指し、Pd 錯体と有機塩基が協同的に作用することで反応が促進することが知られている Tsuji-Trost 反応をプローブ反応として用いることで、固体表面上での Pd 錯体と 第三級アミンの協同触媒作用の発現を確認した。シリカを担体とし、Pd 錯体と第三級アミンを固定化した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_2$) を合成し、 ^{13}C MAS NMR、XPS、及び元素分析を用いて構造解析を行った。構造解析の結果、シリカ上にジアミノパラジウム錯体と第三級アミンが固定された目的の触媒構造が形成されたことが明らかとなった。次に合成した触媒を用いてアセト酢酸エチルと炭酸アリルメチルの Tsuji-Trost 反応を行った。結果、 $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_2$ は、Pd 錯体のみを固定化した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}$) よりも非常に高い活性を示した。このことは、第三級アミンが Pd 錯体による触媒反応を促進させていることを示している。一方で、 $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}$ に対して固定化していないアミンを添加した場合は、反応の促進は見られなかった。以上の結果から、Pd 錯体と第三級アミンは同一表面上に固定した場合のみ反応を促進させることが可能であることが分かる。固体 ^{13}C CP/MAS NMR 測定等によって、Pd 錯体がアリル化剤を、同一表面上のアミンが求核剤を同時に活性化する “Synergistic Catalysis” によって反応が促進されることを明らかにした。すなわち、Tsuji-Trost 反応をプローブ反応として用いることで、固体表面上における Pd 錯体と 3 級ア

ミンの協同触媒作用の発現を確認した。また、 $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_2$ 触媒は、様々なジカルボニル化合物、フェノール、及びカルボン酸を基質とした反応において高い活性を示し、触媒回転数 (TON) は最高で 1070 に達した。

第三章では、固体表面上での金属錯体と有機塩基の協同触媒作用を、2 つの触媒活性点が 1 つの基質を同時に活性化する “Double-Activation Catalysis” へと応用することを目指し、Rh 錯体と第三級アミンを固定した触媒 ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Rh}/\text{NEt}_2$) を調製した。触媒表面の Rh 錯体の構造が第三級アミンの有無によらず同一であることを XAFS 測定により明らかにした。 $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Rh}/\text{NEt}_2$ 触媒を用いてフェニルホウ酸のシクロヘキセノンに対する 1,4-付加反応を行なったところ、Rh 錯体のみを固定した触媒よりも高い活性を示した。また、Rh 錯体と第三級アミンの固定化量の比を 1:1 に固定し、全体の担持量を変化させた触媒を調製した。これらの触媒を用いて、反応系中に存在する Rh 量を一定とし反応を行なったところ、Rh 錯体及び第三級アミンの担持量の増加に伴い触媒活性は向上した。すなわち、固体表面上に Rh 錯体及び第三級アミンが高密度に存在すると触媒活性が向上するといえる。反応の促進機構を明らかにするため、 $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Rh}/\text{NEt}_2$ にフェニルホウ酸を吸着させ ^{11}B MQ MAS NMR 測定を行なったところ、第三級アミンとの相互作用による 4 配位ホウ素種の形成が観測された。このことは、Rh 錯体と第三級アミンがフェニルホウ酸を同時に活性化する “Double-Activation Catalysis” によって反応を促進させることを強く支持している。また、 $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Rh}/\text{NEt}_2$ 触媒は様々なフェニルホウ酸のパラ位置換体を用いた 1,4-付加反応に活性を示すだけでなく、アルキルホウ酸を用いた反応にも活性を示した。アルキルホウ酸を用いた 1,4-付加反応の進行は、本触媒により初めて達成された。

第四章では、固定化した触媒表面の官能基間の距離と触媒活性の関係を明らかにするため、*p*-ホルミルベンズアルデヒドをプローブ分子として用いて活性点間の距離の測定を行なった。プローブ分子と表面官能基との相互作用は、FT-IR 及び、 ^{11}B 、 ^{13}C MAS NMR 測定を用いて確認した。その結果、高活性な触媒上の金属錯体と有機塩基は、活性の低い触媒と比較して、近傍に位置することが明らかになった。すなわち、協同触媒作用における活性は、固体表面上の活性点間の距離に強く依存するといえる。同時に、この結果は固体表面上における協同触媒作用による反応の促進を強く支持する。

以上を総括すると、本研究では、固体表面上での金属錯体と有機塩基の協同触媒作用を見出した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：化学環境学 専攻
Department of
学生氏名：野田 寛人
Student's Name

申請学位(専攻分野)：博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主)：本倉 健
Academic Advisor(main)
指導教員(副)：
Academic Advisor(sub)

要旨(英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

The present dissertation deals with studies on concerted catalysis by metal complexes and organic bases on a silica surface. To realize such a concept, catalysts were prepared via functionalization of a silica surface with a diamine ligand and tertiary amine ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{NEt}_2$) followed by complexation with metal species.

In chapter II, I report the synergistic catalysis of the Tsuji-Trost allylation by a silica-supported diaminopalladium complex and a tertiary amine ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_2$). The structures of the prepared catalysts were investigated by ^{29}Si MAS and ^{13}C CP/MAS NMR, XPS, and elemental analysis. The palladium-catalyzed reaction was significantly accelerated by the assistance of the tertiary amine. The reaction mechanism using $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_2$ involves activation of the allylating reagent by the Pd complex and nucleophile by the tertiary amine, which were clarified by ^{13}C CP/MAS NMR measurement. The $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_2$ catalyst exhibited wide applicability and high selectivity in the reaction using various substrates such as 1,3-dicarbonyls, phenols, and carboxylic acids. Moreover, the catalyst was reusable at least four times without appreciable loss of its activity and selectivity.

In chapter III, I describe the double-activation catalysis of the 1,4-addition of organoboronic acids to an α,β -unsaturated carbonyl compound by a rhodium complex/tertiary amine catalyst ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Rh}/\text{NEt}_2$). The catalysts were characterized by ^{29}Si MAS and ^{13}C CP/MAS NMR, X-ray absorption fine structure (XAFS), XPS and elemental analysis. The immobilized tertiary amine successfully accelerated the Rh-catalyzed 1,4-addition. The acceleration mechanism of the reaction was clarified by ^{11}B MQ MAS NMR measurement. The surface tertiary amine reacted with the boron species to form a four-coordinate boron species, which led to the acceleration of the rate-determining transmetalation step. The catalyst system could be applied to the reactions of various aryl- and alkyl-boronic acids.

In chapter IV, I describe the estimation of the distance between immobilized functional groups for concerted catalysis using a probe molecule. In chapters II and III, $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Pd}/\text{NEt}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{Rh}/\text{NEt}_2$ catalysts were synthesized from a platform material possessing a diamine ligand and a tertiary amine base on the same silica surface ($\text{SiO}_2/\text{diamine}/\text{NEt}_2$). At the immobilization process of the diamine ligand and tertiary amine, the distance between active sites was determined in such concerted catalysis. Therefore, the distance between the diamine ligand and tertiary amine was investigated in this chapter. The distance between active sites is discussed based on the interaction between the functionalized SiO_2 surface and a probe molecule, *p*-formyl phenylboronic acid. The interaction was studied by ^{11}B MAS and ^{13}C CP/MAS NMR and FT-IR measurement.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).