

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題	機能集積型不均一触媒によるワンポットでのヒドロシリル化-環状カーボネート形成反応
著者	臼井慧, 宮下昂大, 前田恭吾, 眞中雄一, 田旺帝, 稲津晃司, 本倉健
出典	第9回 シンポジウムWEB予稿集, , ,
発行日	2020, 6



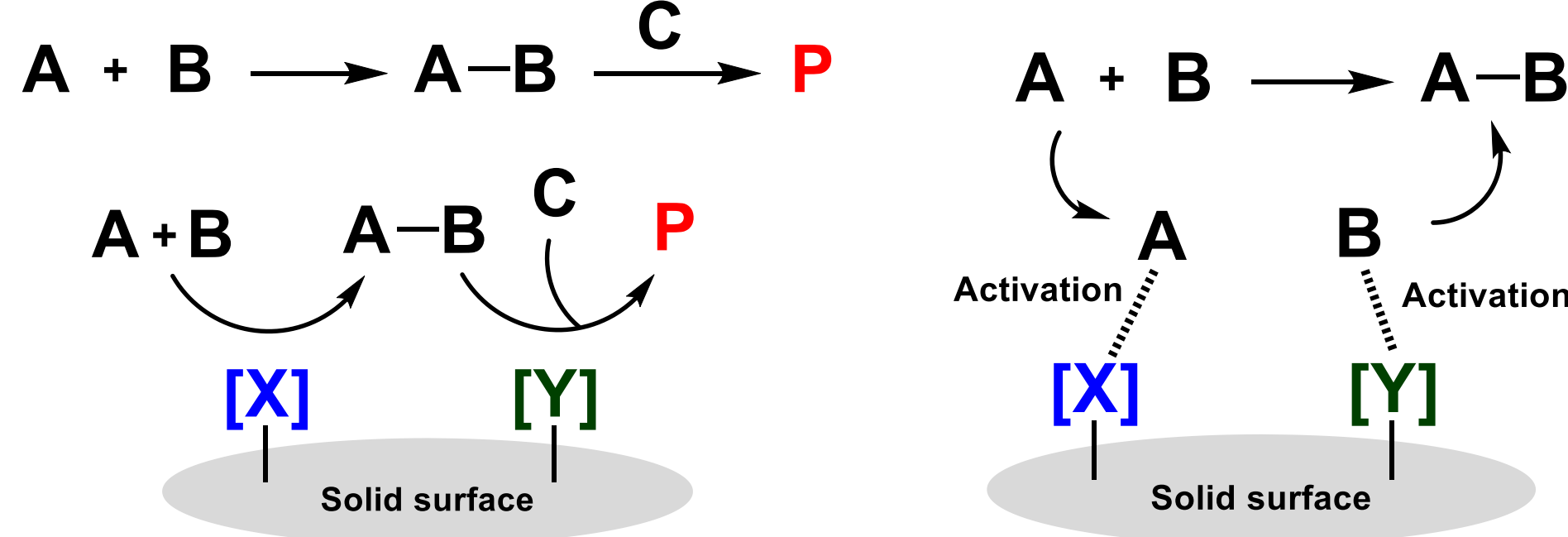
機能集積型不均一触媒によるワンポットでのヒドロシリル化-環状カーボネート形成反応

(東工大物質理工)○臼井慧、(沼津高専物質工)宮下昂大、(東工大物質理工)前田恭吾、(東工大物質理工/産総研再工ネ)眞中雄一、
(国際基督教大教養)田旺帝、(沼津高専物質工)稲津晃司、(東工大物質理工/JSTさきがけ)本倉健

Introduction

Purpose of this study

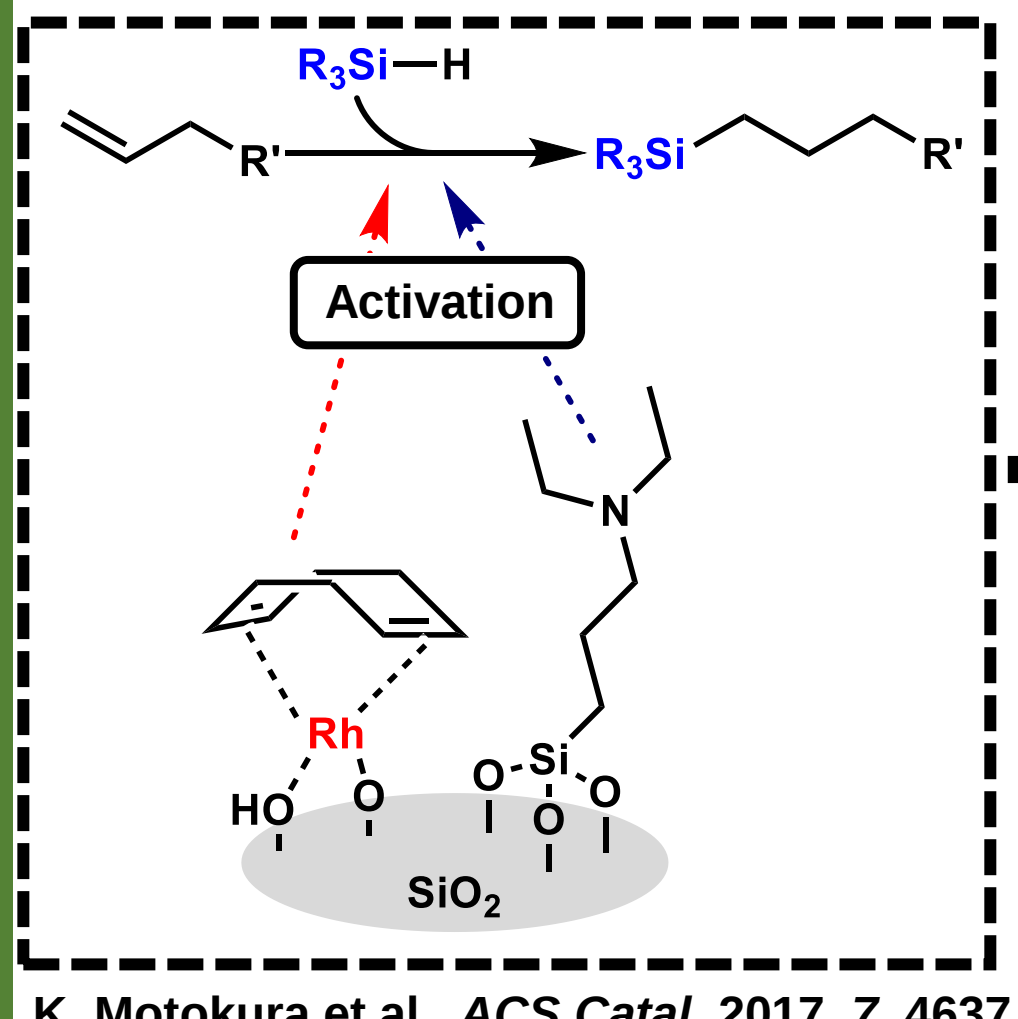
固体触媒を用いたワンポット合成の利点



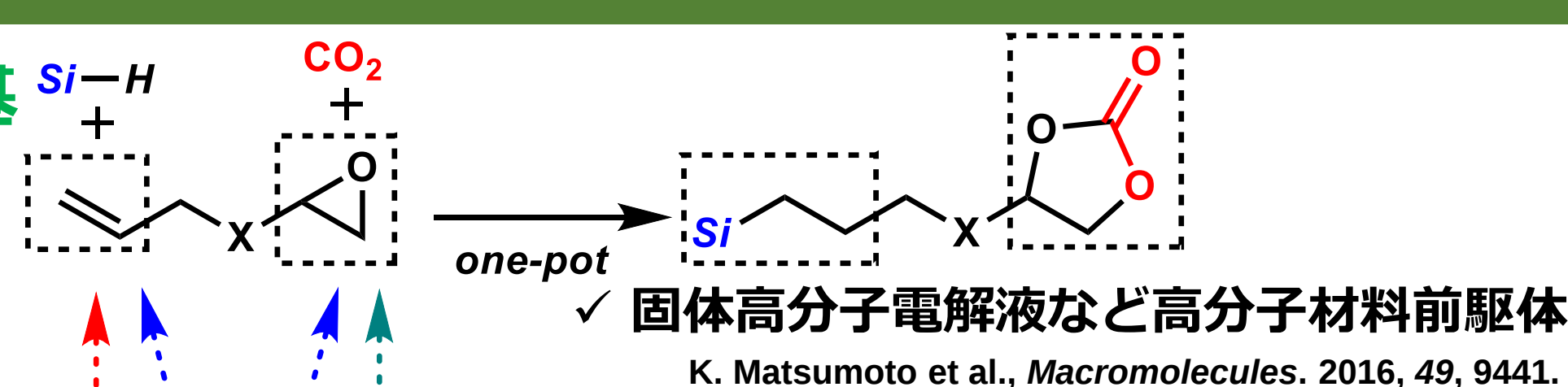
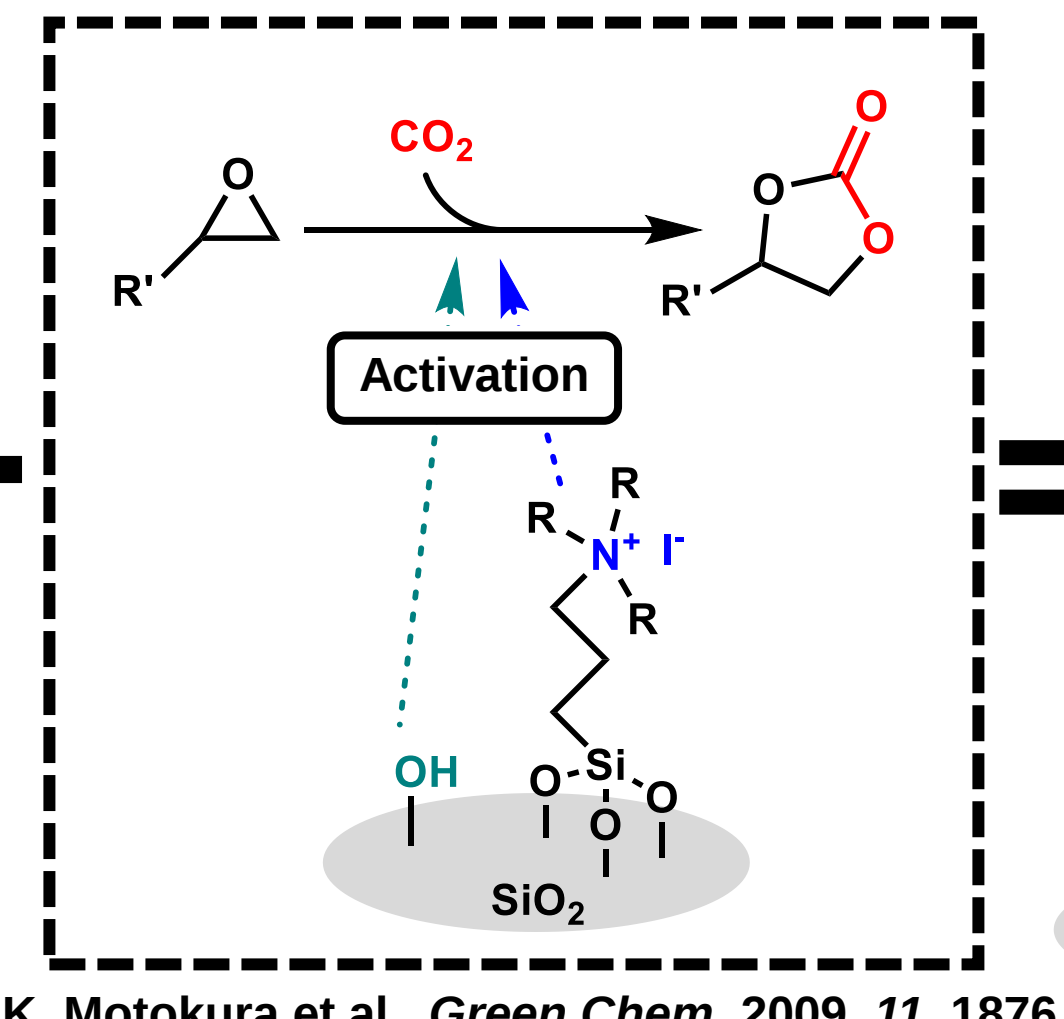
N. Mizuno et al.,
Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 13302.

A. E. Fernandes et al.,
Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 11044.

Rh錯体と第三級アミンによるヒドロシリル化



第四級アンモニウム塩と表面OH基による環状カーボネート形成反応

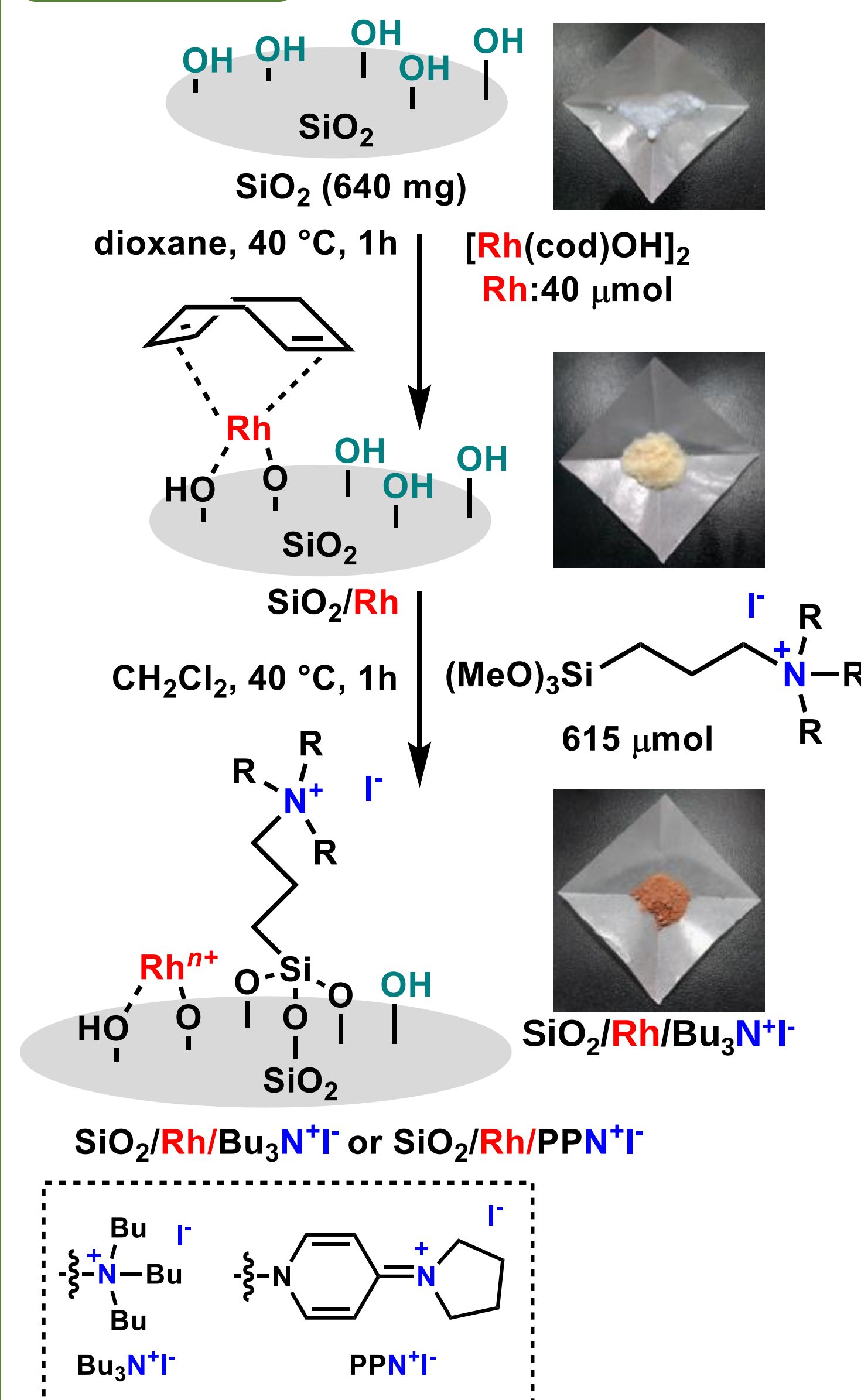


同一シリカ表面にRh錯体と第四級アンモニウム塩を固定

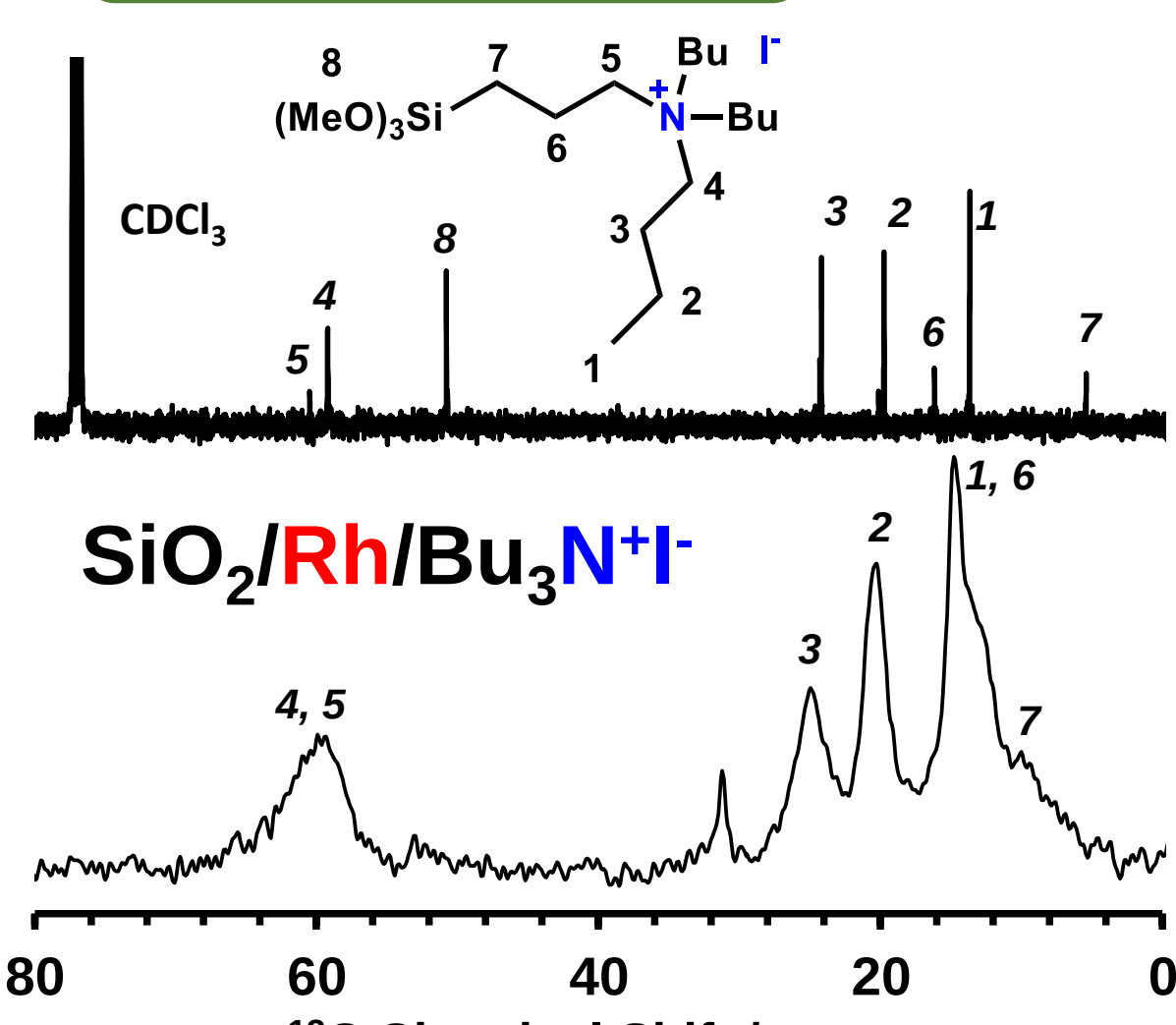
三つの活性点による協奏効果を利用してワンポットでのヒドロシリル化-カーボネート形成反応を目指す

Results and discussion

触媒調製 Rh錯体、第四級アンモニウム塩をシリカ担体に逐次固定

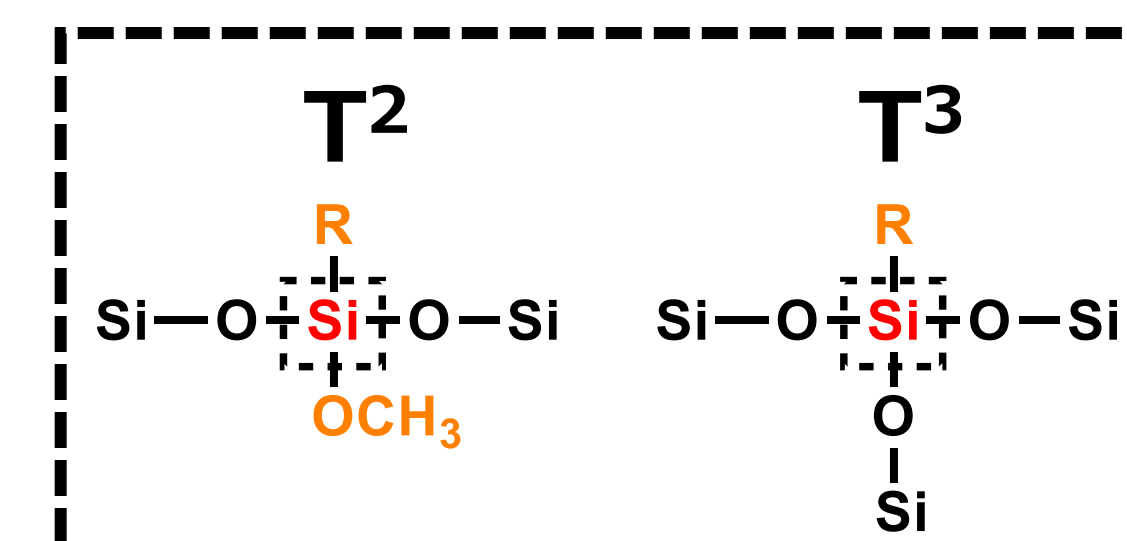
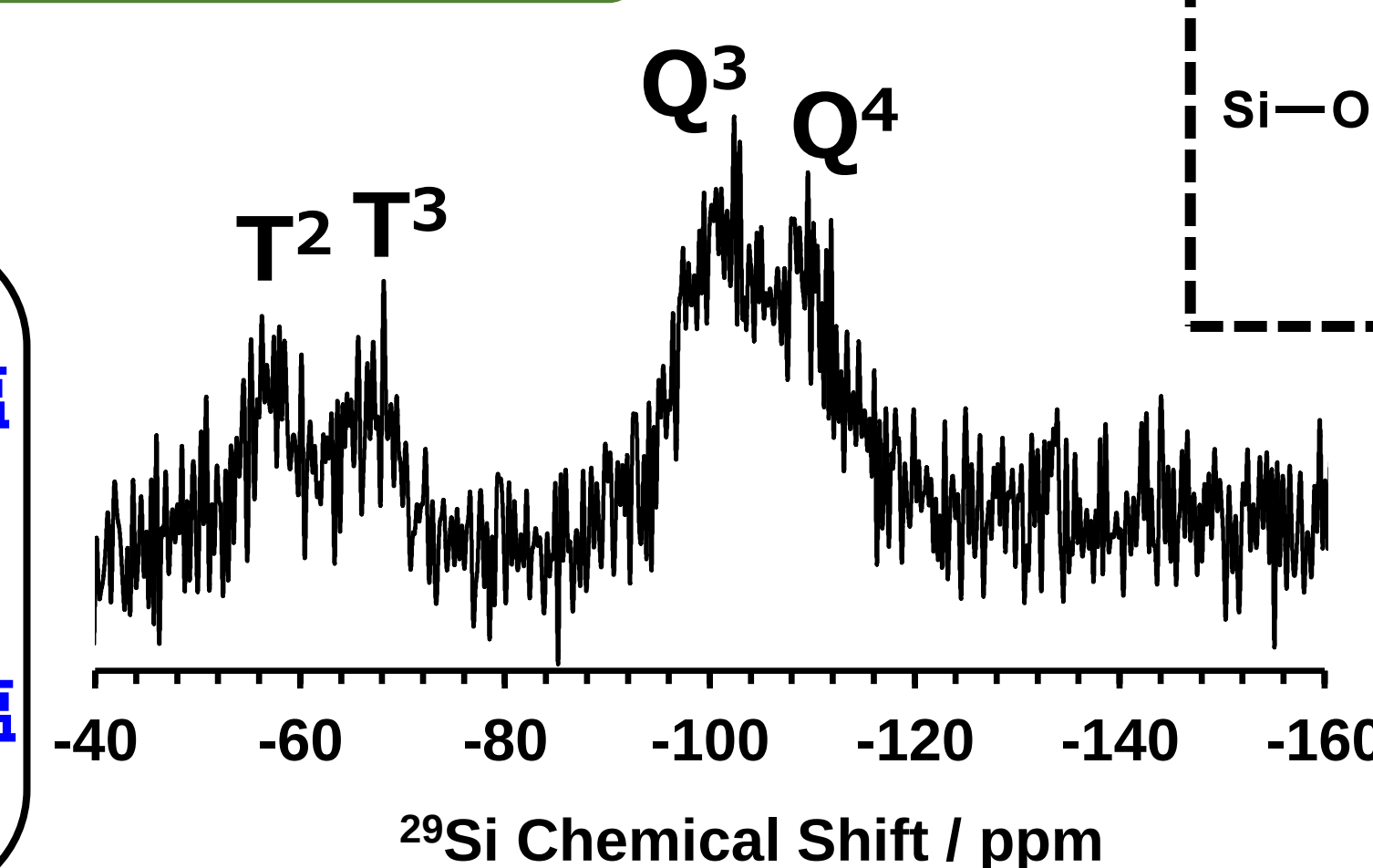


¹³C NMR 測定



固定化前後で
第四級アンモニウム塩
のスペクトルが類似
↓
第四級アンモニウム塩
は骨格構造を維持

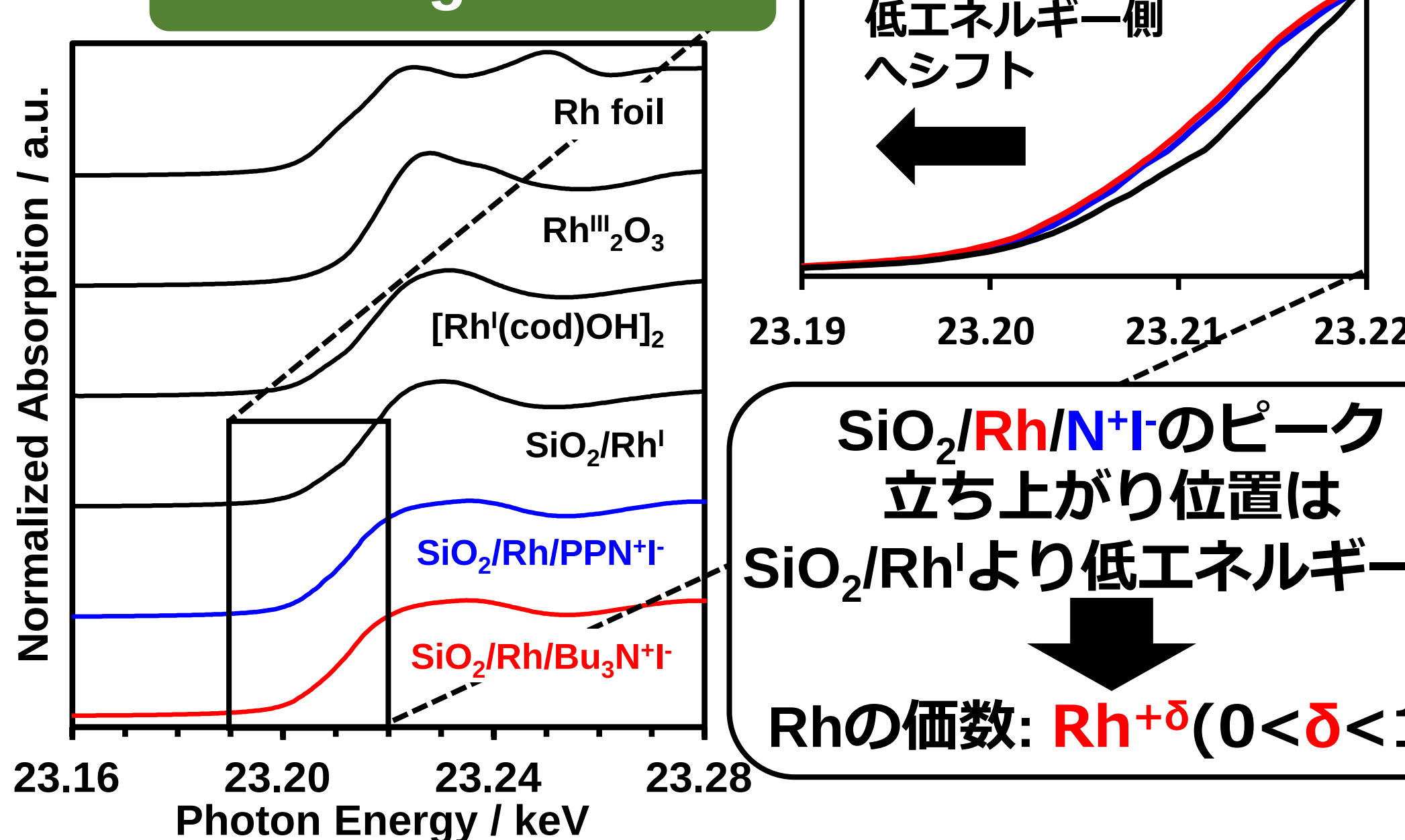
²⁹Si NMR 測定



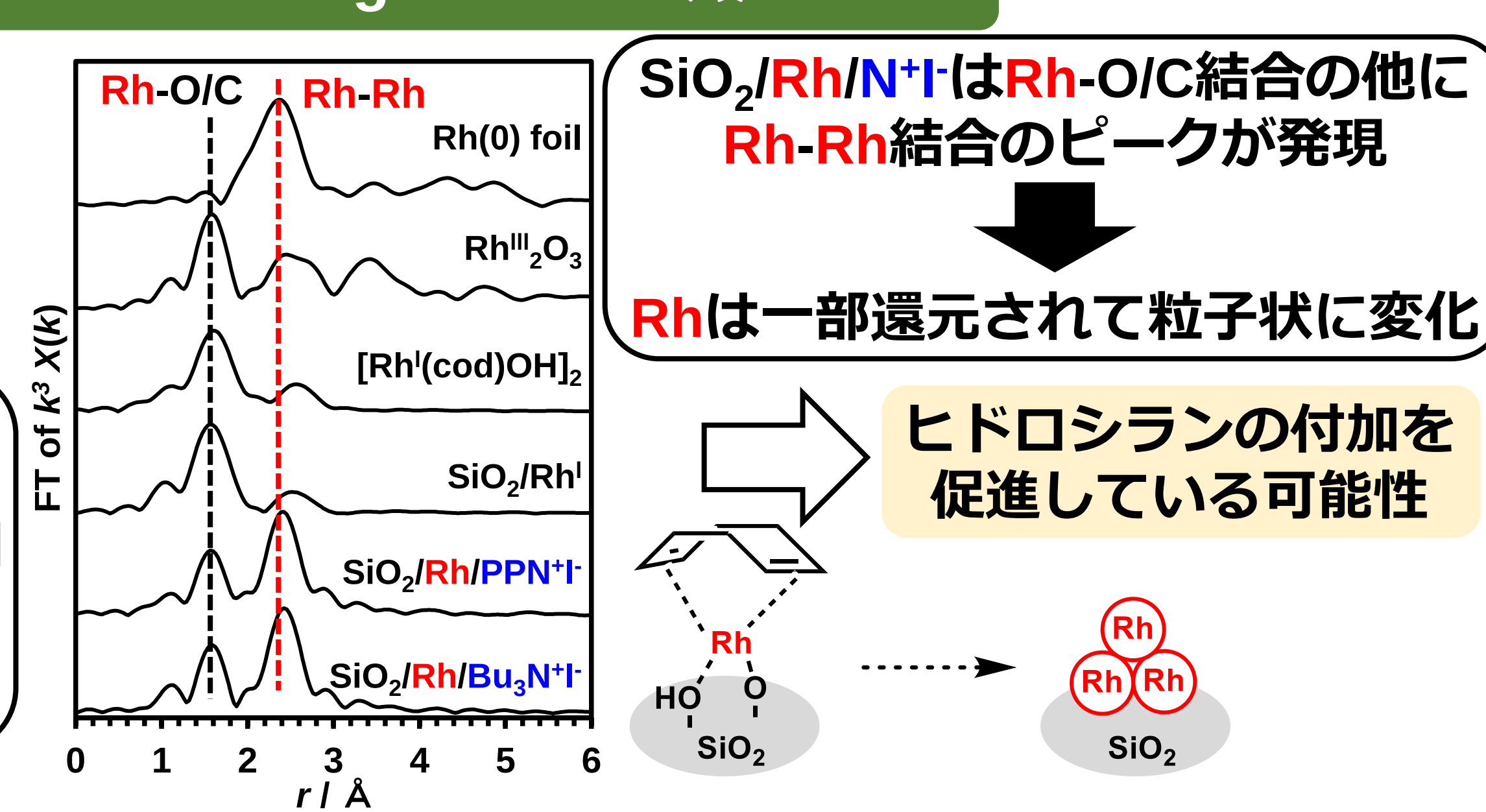
T², T³ サイトが
固定化後に発現

↓
第四級アンモニウム塩
は担体に固定

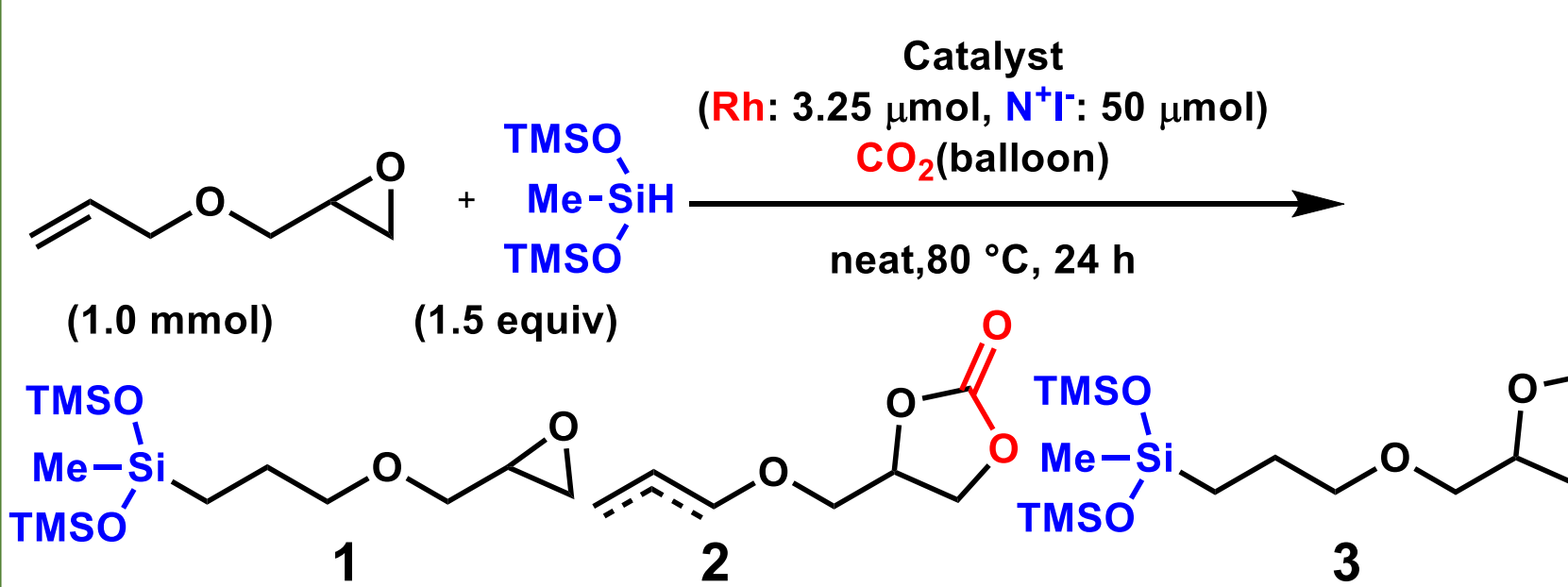
Rh K-edge XANES



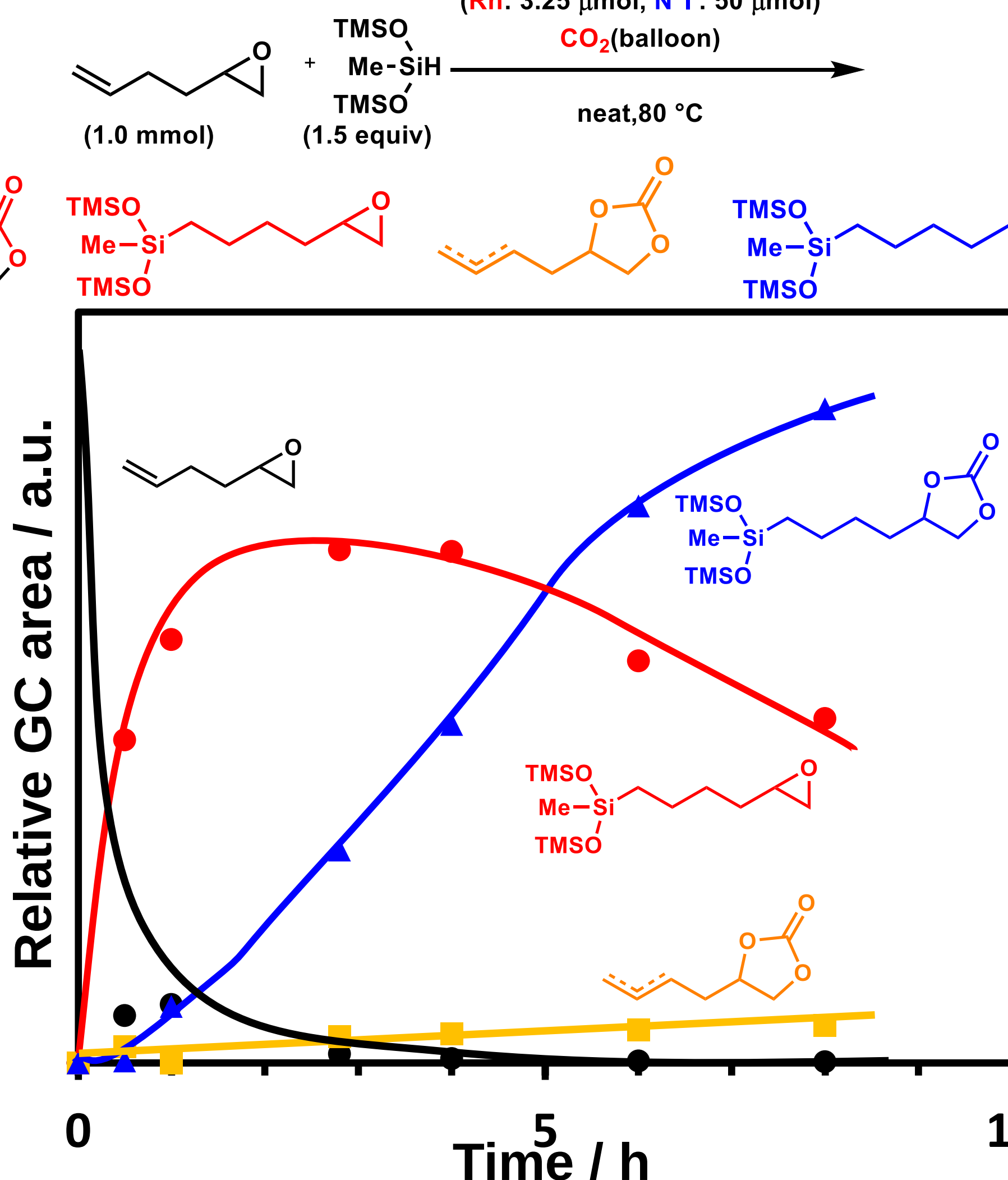
FT of k³-weighted Rh K-edge EXAFS



触媒の活性比較

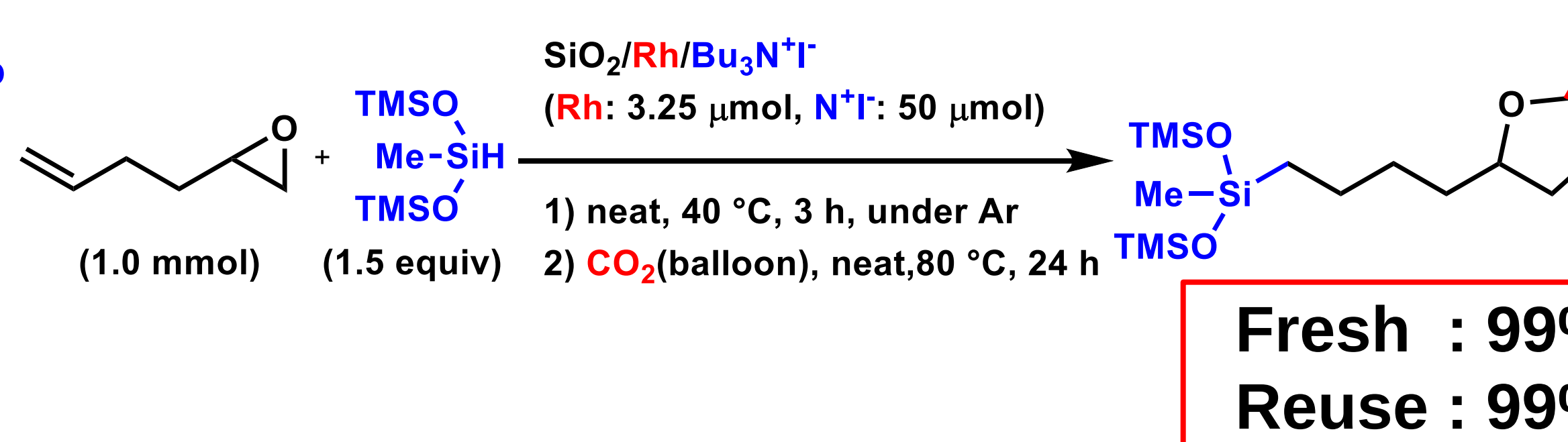


経時変化の測定



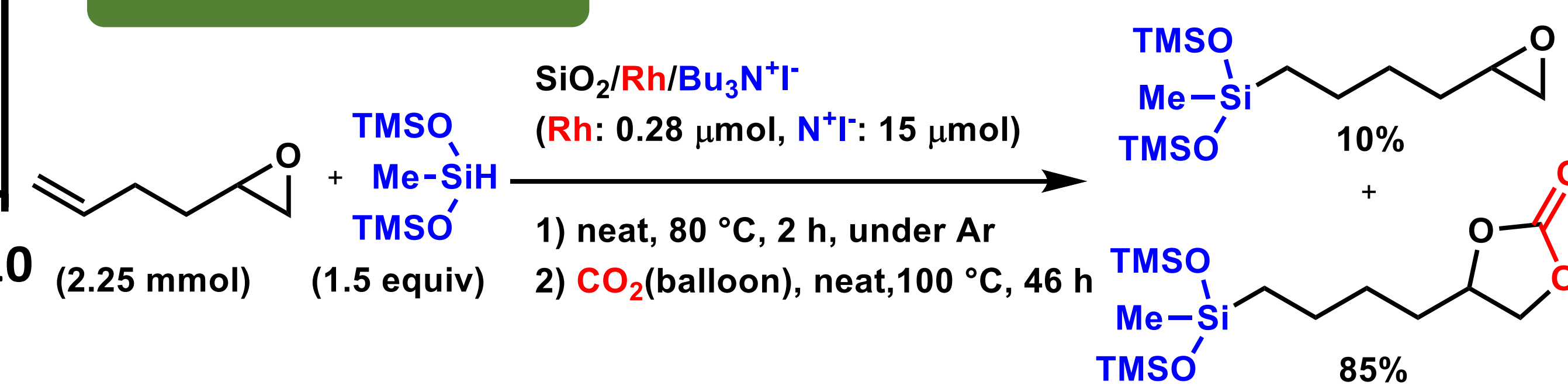
反応条件最適化及び触媒の再利用

アルゴン下でヒドロシリル化を行いオレフィンの異性化(副反応)を抑制し、その後カーボネート形成反応を行う



✓ヒドロシリル化、カーボネート形成を順次行う
系で高収率を達成
✓触媒を洗浄、乾燥し再利用しても高活性を維持

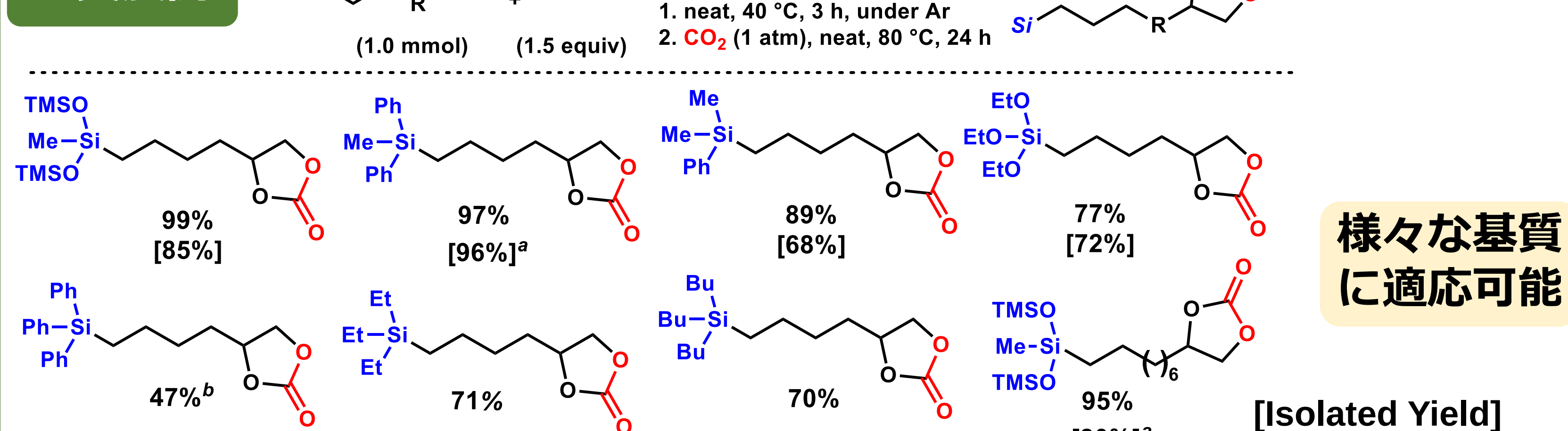
触媒回転数の測定



触媒回転数: Rh : 7600
N⁺I⁻ : 130

Rh錯体、第四級アンモニウム塩
ともに高耐久性

基質展開



Summary

- ¹³C NMR、²⁹Si NMR及びXAFS測定により触媒構造を解析
- Rh錯体と第四級アンモニウム塩、表面OH基の3点によるヒドロシリル化-カーボネート形成反応の促進効果を観測
- 触媒は活性を落とさず再利用が可能で種々の基質に適用可能

K. Usui, K. Motokura et al., *Org. Lett.* 2019, 21, 9372.