

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	効率的有機反応のためのシリカ固定化金属錯体触媒の表面設計
Title(English)	Surface Design of Silica-Supported Metal Complex Catalyst for Efficient Organic Reaction
著者(和文)	前田恭吾
Author(English)	Kyogo Maeda
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11961号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:本倉 健,山中 一郎,富田 育義,高尾 俊郎,今岡 享稔,真中 雄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11961号, Conferred date:2021/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	前田 恭吾		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	本倉 健
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

固体表面上に複数種の活性点を有する触媒では、酸や塩基のように、溶液中では中和しお互いの性質を打ち消し合う活性点を、同一表面に固定することで共存させることができる。さらに、固体表面に導入されたこれらの活性点が協同的に働くことにより、触媒反応が促進される「協同触媒作用」が発現することが報告されている。協同触媒作用は Lewis 酸である遷移金属錯体と有機塩基を同一固体表面に固定することによっても発現することが報告されている。本研究では、シリカの表面に金属錯体を固定化した触媒に対し、有機官能基の導入を含む第一配位圏外の表面設計による高活性な触媒の開発を目指した。また、種々分光法を利用することで、反応系中での反応促進機構の推定を行った。

本論文では、一章に序論、二章では「同一表面に固定した Rh 錯体と第三級アミンを用いたオレフィンのヒドロシリル化反応」、第三章では「同一表面に固定した Ir 触媒と第三級アミンを用いた芳香族 C-H ホウ素化反応」、最後に第四章で全体の総括を述べる。

第二章では、金属錯体と有機基を担体表面へ最適に配置することを目指し、Rh 錯体及び第三級アミンを同時固定することによる高活性触媒の開発および反応促進機構の解明を試みた。オレフィンのヒドロシリル化に用いる Rh 触媒は、Rh 錯体の前駆体である $[\text{Rh}(\text{OH})\text{cod}]_2$ および第三級アミンの前駆体である diethylaminopropyltrimethoxysilane の dioxane 溶液をシリカに固定することで調製した ($\text{SiO}_2/\text{Rh}-\text{NEt}_3$)。このとき、Rh 錯体および第三級アミンは $\text{Rh}:\text{N} = 1:1$ となるように固定した。調製した触媒は、元素分析、固体 NMR、FTIR、XAFS を用いて構造解析を行った。オレフィンのヒドロシリル化反応では、 $\text{SiO}_2/\text{Rh}-\text{NEt}_3$ 触媒存在下において、反応時間 15 分で 96% の 1-hexadecene がヒドロシリル化生成物に転化した。一方、有機基を固定しなかった触媒 (SiO_2/Rh) では、反応開始 60 分の時点において 60% 程度の収率であった。さらに、第三級アミンのみ固定した場合、全く反応が進行しないことを確認した。有機官能基の共存による触媒反応の加速効果は極めて大きく、特に $\text{SiO}_2/\text{Rh}-\text{NEt}_3$ 触媒を用いたヒドロシリル化反応では、Rh 基準の TON が 190 万に達する高活性および広い基質適用性を示した。第三級アミンによる触媒反応の促進機構について知見を得るため、アミンの導入による錯体の構造変化の有無を、低温 Rh K-edge XAFS、 ^{15}N NMR、および in-situ FTIR 測定により確認した。Rh K-edge XAFS および ^{15}N NMR 測定の結果より、アミン導入前後で Rh 錯体の XAFS スペクトルに変化がなく、アミンの N 原子の NMR シグナルにも変化がないことから、アミンは Rh 錯体の局所構造に影響しないことが確認された。また、in-situ FTIR 測定の結果より、基質であるヒドロシランの添加と共に Rh 錯体のシクロオクタジエン配位子のシグナルの減少が確認されたことから、アミンの導入により Rh 錯体の中心金属ではなく配位子が影響を受けていることが明らかとなった。

第三章では金属錯体と触媒表面の距離や共存固定された有機基、シリカ表面に存在する Si-OH 基などの触媒活性に影響を与える因子に注目し、Ir 錯体および第三級アミンを固定した触媒を用

いた芳香族 C-H ホウ素化反応を行った。C-H ホウ素化反応に用いる Ir 触媒は、シランカップリング反応を利用して配位子であるビピリジンリンカーを固定し、そこへ Ir 錯体を配位させることによって調製した。第三級アミン、ビピリジン配位子の順にシリカへ固定し、ここへ $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ を加え、シリカ固定化 Ir ビピリジン錯体 ($\text{SiO}_2/\text{NEt}_2/\text{bpy}(\text{C}_x)/\text{Ir}$) を形成させた。このとき、ビピリジン配位子を含むリンカー分子 ($\text{bpy}(\text{C}_x)$) の炭素鎖の長さを C_1 と C_4 の 2 種類用意し、それぞれから触媒を調製した。調製した触媒は、元素分析、固体 NMR、FTIR、XAFS を用いて構造解析を行った。Benzonitrile の bis(pinacolato)diboron (B_2pin_2) による C-H ホウ素化反応を行ったところ、 $\text{SiO}_2/\text{NEt}_2/\text{bpy}(\text{C}_1)/\text{Ir}$ 触媒存在下において、反応時間 30 分で B 原子基準 68% の生成物が得られた。一方、第三級アミンを固定しなかった触媒 ($\text{SiO}_2/\text{bpy}(\text{C}_1)/\text{Ir}$) では収率は 34% であった。また、 $\text{SiO}_2/\text{NEt}_2/\text{bpy}(\text{C}_x)/\text{Ir}$ 触媒は同じ構造の配位子を用いた均一系触媒と比較しても高い活性を示した。 $\text{SiO}_2/\text{NEt}_2/\text{bpy}(\text{C}_4)/\text{Ir}$ の活性は極めて低く、担体表面と錯体の間隔が触媒活性に影響していると推定される。種々の置換基をもつアリール基質を用いた触媒反応を行ったところ、電子求引性基を有する基質がより生成物収率が高くなる傾向が確認された。さらに、配位性をもつ benzonitrile や methylbenzoate を用いる場合、第三級アミンによる触媒活性の向上効果が発現しやすいことが確認された。アリール基質の配位性官能基が触媒表面の Si-OH 基と相互作用していると考え、Si-OH 基をメチルシランカップリング剤によって減少させた触媒を用いた検討を行ったところ、触媒活性の低下が確認された。このことから、シリカ固定化 Ir 触媒を用いた C-H ホウ素化反応において担体表面に存在する Si-OH 基が重要な役割を担っていると推測した。これらの触媒活性に影響を与える因子について知見を得るため XAFS、FTIR、Raman および in-situ FTIR 測定などの分光分析を行った。

以上を総括すると、本研究では固定化金属錯体触媒における金属の第一配位圏外の表面設計により、触媒反応の高効率化を達成した。また、それぞれの反応における反応の促進機構を見出した。

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

系・コース： 応用化学 系
Department of Graduate major in 応用化学 コース
学生氏名：
Student's Name

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

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

We have developed catalysts with multiple active sites on silica surfaces. It was found that the metal complex and the organic functionality immobilized on the same silica surface had superior activity by cooperative effect. The prepared catalysts were characterized by various spectroscopic methods, such as solid-state NMR, FTIR, and XAFS, and elemental analysis.

By introducing a tertiary amine in the vicinity of the Rh complex immobilized on the silica ($\text{SiO}_2/\text{Rh-NEt}_2$), the catalytic activity for hydrosilylation was increased. In the hydrosilylation reaction of olefins, 96% of 1-hexadecene was converted to a hydrosilylated product for 15 minutes in the presence of $\text{SiO}_2/\text{Rh-NEt}_2$ catalyst. On the other hand, in the case of the catalyst in which the organic group was not immobilized (SiO_2/Rh), the yield was 58% for 60 minutes. Low-temperature Rh K-edge XAFS, ^{15}N DNP NMR, and in-situ FTIR measurements imply that the presence of an amine facilitates cyclooctadiene dissociation from the Rh center.

The catalyst possessing both the Ir complex and the tertiary amine ($\text{SiO}_2/\text{NEt}_2/\text{bpy}(\text{C}_x)/\text{Ir}$) was found to be active for C-H borylation. Catalysts with both Ir complexes and tertiary amines ($\text{SiO}_2/\text{NEt}_2/\text{bpy}(\text{C}_x)/\text{Ir}$) have been found to be active for C-H borylation of benzonitrile and methylbenzoate. Catalysts were prepared with Two types of bipyridine ligands with different carbon chain lengths ($\text{bpy}(\text{C}_1)$ and $\text{bpy}(\text{C}_4)$). In the C-H borylation reaction, the catalyst prepared with shorter carbon chain ligand ($\text{SiO}_2/\text{bpy}(\text{C}_1)/\text{Ir}$) showed higher catalytic activity than that prepared with the longer one ($\text{SiO}_2/\text{bpy}(\text{C}_4)/\text{Ir}$). The bifunctional catalyst ($\text{SiO}_2/\text{NEt}_2/\text{bpy}(\text{C}_1)/\text{Ir}$) showed higher activity than silica-supported Ir complex alone ($\text{SiO}_2/\text{bpy}(\text{C}_1)/\text{Ir}$) or homogeneous analogs of the Ir complex. XAFS and in-situ FTIR measurements imply that the immobilized amine does not directly interact with Ir center and the silanol group at the silica surface interacts with the aryl substrate. Thus, we speculated that the distance between the immobilized Ir-bipyridine and silica surface affects its catalytic activity.

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 1copy 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).