

ヒドロシリル化反応に高活性を示す Rh 錯体-第三級アミン固定化触媒の構造解析

本倉 健¹・○前田 恭吾¹・田 旺帝²

¹東京工業大学物質理工学院応用化学系,²国際基督教大学教養学部

ヒドロシリル化反応は工業的に有用な中間生成物である有機ケイ素化合物の合成に広く用いられている。シリカの表面に Rh 錯体を固定した触媒 (SiO₂/Rh) がヒドロシリル化反応に高活性を示すことが報告されている¹⁾。一方、当研究室では、Rh 錯体と第三級アミンが同一平面に固定した触媒がフェニルボロン酸の 1,4-付加反応に高活性を示すことを報告している²⁾。

本研究では、Rh 錯体と第三級アミンを同一表面に固定することで、ヒドロシリル化反応に高活性を示す触媒の開発を目的とした。

調製した触媒の構造を固体 NMR および Rh K-edge XAFS 測定によって調べた。¹³C CP/MAS NMR 測定より、Rh 錯体およびアミン炭素骨格の固定化後の維持を、²⁹Si MAS NMR 測定より Rh の固定による SiO₂ 表面 Si-OH の減少を確認した。Rh K-edge XAFS 測定より、Rh-アミン固定触媒 (SiO₂/Rh-NEt₂)、SiO₂/Rh、および前駆体 Rh 錯体 ([Rh^I(OH)(cod)]₂) の XANES スペクトルの形状が類似しており、SiO₂ 表面 Rh の錯体構造が示唆された。SiO₂/Rh-NEt₂ および SiO₂/Rh の EXAFS スペクトルを Figure 1 に示す。EXAFS スペクトルの位相の一致が確認された。Rh の局所構造はアミンの有無によって大きく変化しないといえる。また、EXAFS スペクトルのフーリエ変換 (FT) の結果、Rh-C/O 結合に由来する強いシグナルが観測された (Figure 2)。このシグナルの CF 解析を行ったところ、いずれの触媒においても配位数は約 6 付近・結合距離は 2.1 Å 程度となった。以上の結果より、SiO₂/Rh-NEt₂ の触媒表面の構造は Figure 3 のように推定され、アミンの有無に寄らず SiO₂ 表面の Rh 錯体の構造は同一であるといえる。

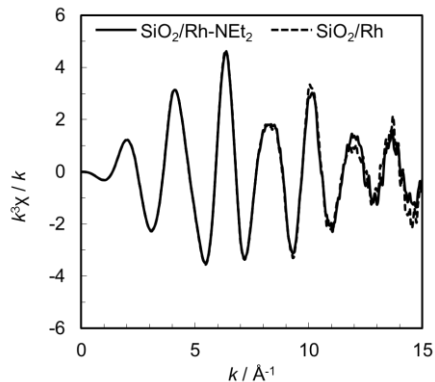


Figure 1. Rh K-edge EXAFS スペクトル

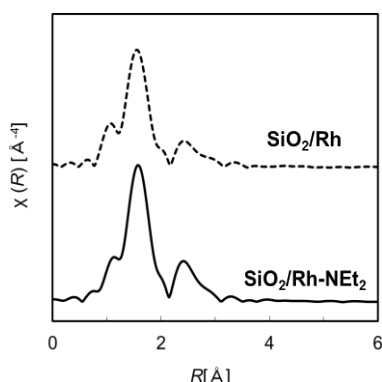


Figure 2. Rh K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル

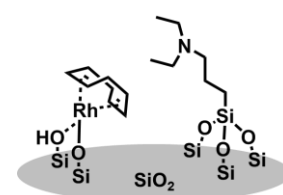


Figure 3. SiO₂/Rh-NEt₂ の推定構造

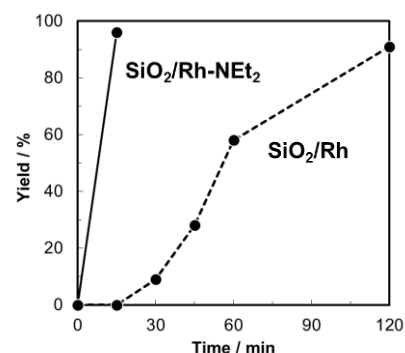
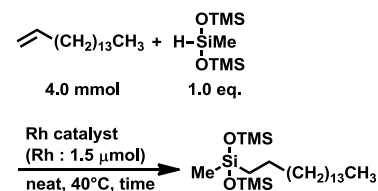


Figure 4. 固定化 Rh 触媒によるヒドロシリル化反応

Figure 4 に調製した触媒を用いたヒドロシリル化反応の結果を示す。SiO₂/Rh-NEt₂ は、SiO₂/Rh よりも高活性であった。以上より、Rh 錯体と同一表面に存在するアミンは Rh 錯体の局所構造 (第一配位圏) には影響を与えておらず、基質分子との相互作用によって反応を促進していると考えられる。

本研究は新学術領域「3D 活性サイト科学 (26105003)」の支援を受けて行われた。

【参考文献】

- 1) B. Marciniak, K. Szubert, M. J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Łęszczak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 541.
- 2) H. Noda, K. Motokura, Y. Wakabayashi, K. Sasaki, H. Tajiri, A. Miyaji, S. Yamaguchi, T. Baba, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5113.