

シリカ固定化 Cu 錯体の構造解析とカップリング反応の触媒作用

(東工大物質理工¹・産総研再エネ²・JST さきがけ³) ○五味 杏介¹・前田 恭吾¹・眞中 雄一^{1,2}・本倉 健^{1,3}

Characterization of silica supported-Cu complex and its catalysis of coupling reaction (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*Renewable Energy Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ³*JST PRESTO*) ○Kiyosuke Gomi,¹ Kyogo Maeda,¹ Yuichi Manaka,^{1,2} Ken Motokura^{1,3}

The catalytic activity of the immobilized metal complex is improved by the influence of the support surface¹⁾. While catalytic reactions using precious metal complexes, such as Rh, Pd and Ir, have been reported, there are few reports of systems using base metals such as Cu and Fe. Therefore, we focused on catalytic reaction using immobilized Cu complex and aimed to improve the catalytic activity with a concerted effect with the organic functional group co-immobilized on the same silica surface. The structures of prepared catalysts were analyzed by elemental analysis and several spectroscopic techniques, such as Cu K-edge XAFS. Table 1 shows the results of using the immobilized catalysts and a homogeneous catalyst in the Chan-Evans-Lam(CEL) coupling reaction. Comparing entry 1 and 2, it is found that immobilizing Cu complex with amine improved the reaction selectivity. Comparing entry 2 and 3, it is found that immobilizing Cu complex improved the catalytic activity.

Keywords : *Heterogeneous Catalyst; Cu Complex; Concerted Catalysis; Chan-Evans-Lam Coupling; Silica*

シリカ表面に固定された金属錯体と同一表面に有機官能基を導入することで、触媒活性が向上することが報告されている¹⁾。金属錯体として Rh、Pd、Ir 等の貴金属を用いた反応は報告されているものの、Cu や Fe 等の卑金属を用いた系の報告は少ない。そこで、本研究では固定化 Cu 錯体を用いた反応に着目し、担体表面に固定した有機官能基との協奏効果による触媒反応の高効率化を目指した。調製した固定化触媒の構造は Cu K-edge XAFS 測定等の分光学的手法および元素分析により解析した。Table 1 に固定化触媒および均一系触媒を Chan-Evans-Lam(CEL)カップリング反応に用いた結果を示す。entry 1,2 より、Cu 錯体と有機官能基(NMe₂)を固定した触媒(SiO₂/NN/NMe₂/Cu(OAc)₂)を用いると、Cu 錯体のみを固定した場合(SiO₂/NN/Cu(OAc)₂)と比較して反応選択性が向上することを見出した。また entry 2,3 より Cu 錯体をシリカの表面に固定化することで触媒活性が向上することを見出した。

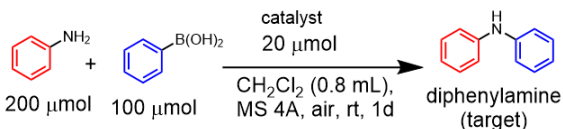


Table 1. CEL coupling reaction catalyzed by immobilized Cu complex and homogeneous Cu complex.

entry	catalyst	yield (μmol)	
		target	byproduct
1	SiO ₂ /NN/NMe ₂ /Cu(OAc) ₂	58	19
2	SiO ₂ /NN/Cu(OAc) ₂	55	30
3	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O	48	20

1) K. Maeda, Y. Uemura, W.-J. Chun, S. S. Satter, K. Nakajima, Y. Manaka, K. Motokura, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 14552.