

メソポーラス有機シリカ固定化金属錯体触媒の合成と応用

林 暁涛

2022年 2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士(工学)

メソポーラス有機シリカ固定化金属錯体触媒の合成と応用

林 暁涛

物性・分子工学専攻

第一章 序論	4
1.1 触媒	5
1.1.1 触媒の定義	5
1.1.2 均一系触媒	6
1.1.3 不均一系触媒	7
1.2 固定化触媒	8
1.2.1 固定化触媒とは	8
1.2.2 固定化担体：無機材料	9
1.2.3 固定化担体：ポリマー	13
1.2.4 固定化担体：金属有機構造体	16
1.2.5 固定化担体：メソポーラス有機シリカ	19
1.3 本研究の目的と本博士論文の構成	30
1.4 参考論文	32
第二章 CO ₂ の変換反応に用いる均一系亜鉛触媒の開発	35
2.1 緒言	36
2.2 亜鉛触媒の検討	39
2.3 配位子の検討	40
2.4 触媒活性の検討	41
2.5 基質適用範囲の検討	43
2.5.1 第二級アミンの <i>N</i> -ホルミル化	43
2.5.2 第一級アミドの <i>N</i> -ホルミル化	45
2.5.3 第二級アミドの <i>N</i> -ホルミル化	46
2.5.4 カルバメートの <i>N</i> -ホルミル化	48
2.5.5 第一級アミンの選択的モノ-とダブル- <i>N</i> -ホルミル化	49
2.5.5.1 モノ- <i>N</i> -ホルミル化	49
2.5.5.2 ダブル- <i>N</i> -ホルミル化	51
2.6 アミンの <i>N</i> -メチル化	52
2.7 スケールアップの検討	54
2.8 反応メカニズムの考察	55
2.9 結言	57
2.10 参考文献	58
第三章 BPy-PMO-TMS を用いた固定化亜鉛触媒の開発	59
3.1 緒言	60
3.2 Zn(OAc) ₂ (BPy-PMO-TMS)(固定化触媒)の合成	61
3.3 固体核磁気共鳴スペクトル (Solid State NMR) による分析	62
3.4 窒素ガス吸着法による平均細孔径・比表面積の分析	64
3.5 固定化亜鉛触媒 Zn(OAc) ₂ (BPy-PMO-TMS)の活性評価	68
3.5.1 固定化に用いた溶媒と触媒活性の関係	68

3.5.2 亜鉛担持量及び触媒量と活性の関係	70
3.6 基質適用範囲の検討	71
3.7 触媒回収・再利用の検討	73
3.8 結言	78
3.9 参考文献	79
第四章 BPy-PMO-TMS を用いた固定化鉄錯体触媒の開発	80
4.1 緒言	81
4.2 固定化鉄錯体触媒の合成	83
4.3 固定化鉄触媒の鉄担持量の測定	84
4.4 窒素吸脱着法による平均細孔径・比表面積の分析	85
4.5 アルキンのヒドロシリル化	91
4.5.1 反応温度の検討	91
4.5.2 経時変化の検討	93
4.5.3 反応溶媒の検討	95
4.6 担持量の検討	96
4.7 最大触媒回転数の調査	97
4.8 担体の評価	98
4.9 基質適用範囲の検討	100
4.9.1 末端アルキンの検討	100
4.9.2 内部アルキンの検討	102
4.10 熱ろ過実験による評価	103
4.11 触媒のリサイクル性の評価	104
4.12 反応メカニズムの検討	106
4.12.1 推定メカニズム	106
4.12.2 位置選択性に関する考察	108
4.13 結言	110
4.14 参考論文	111
第五章 新規 Phen-Et-PMO 担体の開発	112
5.1 緒言	113
5.2 Phen-PMO 前駆体の合成	114
5.2.1 合成ルート的设计	114
5.2.2 クロロメチルトリイソプロポキシシラングリニャール試薬の合成	114
5.2.3 反応温度の検討	116
5.2.4 ニッケル触媒の検討	117
5.2.5 スケールアップの検討	120
5.3 Phen-Et-PMO の合成	121
5.4 Phen-Et-PMO の物性評価	122
5.4.1 固体核磁気共鳴 (Solid State NMR) による分析	122

5.4.2 元素分析	123
5.4.3 窒素吸脱着法による平均細孔径・比表面積の分析.....	124
5.4.4 X 線回折装置(XRD)による分析	125
5.4.5 TEM 画像による分析	126
5.5 結言	127
5.6 参考論文	128
第六章 総括	129
第七章 実験項	133

第一章

序論

1.1 触媒

1.1.1 触媒の定義

“catalyst (触媒)”という単語は 1835 年に Berzelius によって作られた^[1]。触媒とは、反応基質に対して少量であるが、化学反応の速度を著しく加速する、または特定の反応だけを起す、それ自身は反応前後でほとんど変化しない物質である。

20 世紀前半には酸化鉄触媒に基づいたハーバー・ボッシュ法の開発により、空気中の窒素を化学肥料や合成繊維などの原料として欠かせないアンモニアへと変換する反応が見出された。この酸化鉄触媒の開発は、食糧増産に貢献し、当時の社会に大きなインパクトを与えた。その後、1950～60 年代には、ゼオライトなどの新しい固体触媒が開発され、石油中の炭化水素から種々の有用化学品を大量生産することができるようになった。現在では、化学品製造プロセスの約 90%で触媒が利用され^[2]、これにより医薬品やプラスチック、染料などの生活必需品の原料の大量生産が可能となった。しかしながら、1960 年代後半以降、産業活動に伴う環境汚染や公害が社会的な問題になってきた。これらを解決するために、環境汚染の原因となる副生物を低減させたり、有害物を除去したりする触媒が開発された。例えば、自動車排気ガス中の NOx などの有害物を分解するための触媒が挙げられる。このように触媒は、我々人類社会の豊かな生活の発展に大きく貢献している。

触媒は目的とする反応の種類に応じて種々開発されており、「均一系触媒」と「不均一系触媒」の 2 種類に大きく分類できる。均一系触媒は媒質中に均一に分布しており、通常は触媒と反応物質が共に溶媒に溶解した液相反応で利用する。一方、不均一系触媒は溶媒に溶解せずに固体状態のまま働く触媒で、通常反応物質が溶解した液相反応あるいは気相反応で利用する。均一系触媒と不均一系触媒の一般的な特性を表 1-1 に簡単にまとめた^[3]。

表 1-1. 均一系触媒と不均一系触媒の比較

	均一系触媒	不均一系触媒
代表例	金属錯体触媒 有機分子触媒	固体触媒 固定化触媒
熱安定性	低い	高い
反応相	液相	気相 / 液相
反応温度	低温	高温
触媒活性	高い	低い
触媒の分離	困難	容易
反応機構	仮定の上、解明可能	不明な部分が多い
選択性	高い (分子設計で制御可能)	低い (制御が困難)

1.1.2 均一系触媒

均一系触媒の代表例は金属錯体触媒であり、一般に反応物質とともに溶媒に溶解して働き(図 1-1 左)、反応性が高いという特長をもつ。さらに、有機合成や錯体合成の技術が発展した現在では、適切な分子設計を行うことで反応の選択性を比較的容易に制御することが可能となっている^[4]。そのため、複雑な分子骨格や複数の官能基を有する医薬品や農薬などファインケミカルズの製造では一般的に均一系触媒が用いられている。しかしながら、金属錯体触媒は熱や酸素、湿気に敏感であることが多く、反応条件下で配位子の解離などの錯体構造の変化によって触媒活性を失うことも多い。また金属錯体触媒を用いたプロセスでは、反応後に触媒の分離や再利用が困難といった欠点がある。

1.1.3 不均一系触媒

不均一系触媒の代表例が固体触媒であり、固体触媒は溶媒に溶解せずに反応物質と異なる相に存在する（図 1-1 右）。固体触媒を用いたプロセスでは、反応後に固体触媒と目的生成物をろ過操作などで容易に分離することができるため、目的生成物を精製する際のコストやエネルギーを削減することが可能である^[5]。場合によっては、回収した触媒を再利用することも可能であり、グリーンケミストリーの観点からは望ましい触媒である。自動車の排気ガス浄化や石油精製などの分野で固体触媒が幅広く使用されている。しかしながら、反応物質と異なる相に存在するため、触媒表面付近の活性サイトしか反応物質に接触できず、一般に活性は均一系触媒より低い。また、分子性の均一系触媒のように精緻な触媒設計を行うことが困難であるため、化学反応の選択性を精密に制御する必要がある医薬品や農薬などのファインケミカルズ製造には向いていないと考えられる。

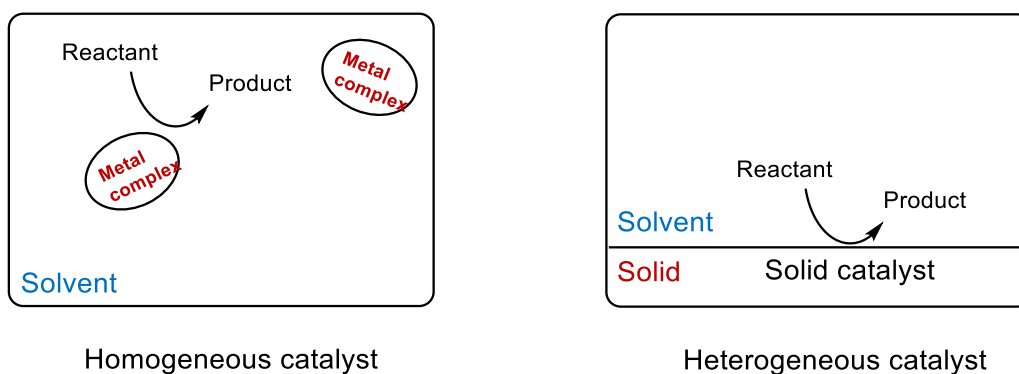
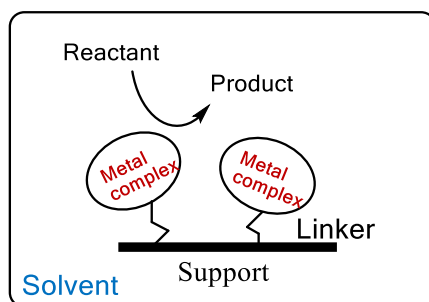


図 1-1. 均一系触媒と不均一系触媒

1.2 固定化触媒

1.2.1 固定化触媒とは

固定化触媒とは均一系触媒である金属錯体触媒や有機分子触媒をシリカゲルやポリマーなどの不溶性担体に固定化した不均一系触媒のことを指し、通常は炭化水素鎖などのリンカーを介して活性部位が担体に固定化される (図 1-2)。固定化触媒は、均一系触媒の精緻な分子設計が可能な点と固体触媒の回収・再利用が容易な点の両方のメリットを併せ持つ触媒として期待されている^[6]。さらに、均一系触媒を固定化することによってその安定性が向上する例や、均一系触媒よりも高い反応性や選択性を示す例が報告されている^[7]。固定化触媒用の担体の代表例としては、シリカゲルやアルミナ、ゼオライト、モレキュラーシーブスなどの無機担体やポリスチレンなどの有機高分子があり、さらに近年では有機-無機ハイブリッド担体なども大きな注目を集めている。担体の構造や形状、性質が触媒活性に影響を与えることがあり、有用な固定化触媒を開発するためには、活性部位である金属錯体や有機分子周辺の分子設計だけでなく、担体の選定も重要な要素となっている。



Immobilized catalyst

図 1-2. 固定化触媒

1.2.2 固定化担体：無機材料

無機担体の代表例を表 1-2 に示す。無機担体の多くは細孔を有することから比表面積が大きく、担持金属をその表面に分散させることによって、触媒活性が向上すると考えられる^[8]。無機担体はこれまで多くの反応に用いられてきたが、その多くは細孔径が 1nm 以下であり、サイズの大きな分子は細孔の中への導入及び拡散が阻害される^[9]。そのため、より細孔径の大きなメソ孔 (2~50 nm) を持つメソポーラス材料の研究が盛んに行われている。シリカ (SiO₂)^[10-13]、アルミナ (Al₂O₃)^[14,15]、ジルコニア (ZrO₂)^[16,17]、チタニア (TiO₂)^[18,19]、酸化スズ (SnO₂)^[20,21]などの無機物のメソポーラス材料が報告されており、その中でもメソポーラスシリカは固定化触媒の担体として特に注目されている。

表 1-2. 無機担体の代表例

担体	形状	比表面積 (m ² g ⁻¹)	細孔容積 (cm ³ g ⁻¹)	応用例
γ-Al ₂ O ₃	粉末、球状など	110~5340	0.3~0.9	脱硫触媒
TiO ₂	球状	20~90	0.2~0.3	アンモニア脱硝触媒
SiO ₂	粉末	200	-	硫酸製造用触媒
活性炭	粉末	1200~1600	0.7~0.9	貴金属触媒

メソポーラスシリカは規則的なメソ細孔を持つ無機多孔体であり、1990年代に早稲田大学とモービル社がそれぞれ先駆的な研究を行なって開発された。代表例としてはモービル社によって開発された MCM-41^[22]や豊田中研と早稲田大学によって開発された FSM-16^[23]、カリフォルニア大学によって開発された SBA-15^[24]がある。これらのメソポーラスシリカは、構造鋳型剤としての界面活性剤ミセルの存在下で、ミセルの親水部にシリコンアルコキシド ($\text{Si}(\text{OR})_4$) などのシリカ源が縮合してシリケート骨格が形成されたのち、界面活性剤を除去することで合成される (図 1-3)。

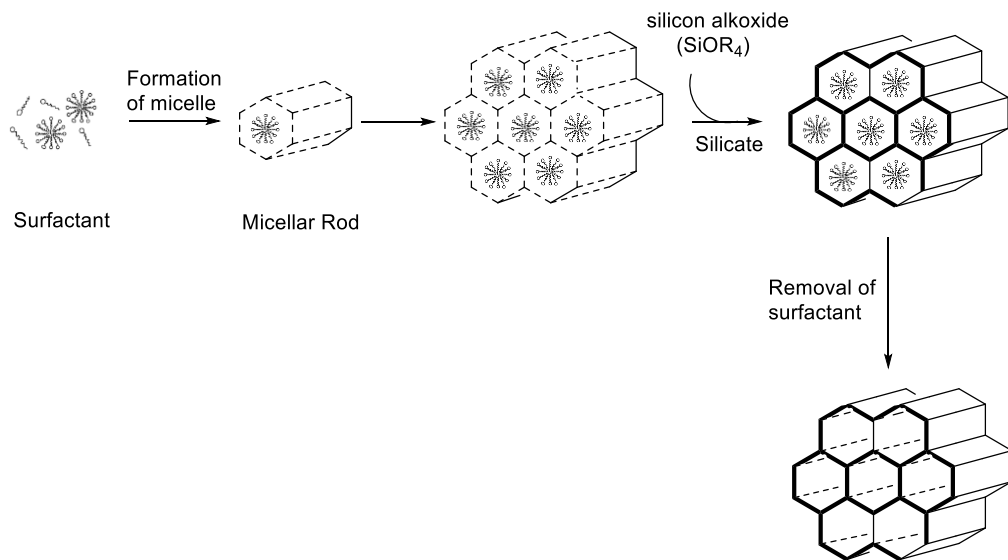


図 1-3. メソポーラスシリカの一般的な合成法

メソポーラスシリカ材料は、大きい比表面積と均一なナノ細孔径などの特徴を有し、触媒や吸着材としての応用が期待されている^[25-27]。特に近年では、メソポーラスシリカを用いた固定化触媒の研究が盛んに行われており、大きい比表面積を活かして担持金属を分散させることによる触媒活性の向上、及びメソ細孔を活かした高い選択性の達成が期待されている。これまで、Rh^[28]、Pt^[29]、Pd^[30,31]やCu^[32,33]などを中心金属に有する金属錯体をメソポーラスシリカに固定化することで種々の固定化触媒が開発されてきた(図1-4)。これらの固定化触媒はその中心金属および配位子の構造に由来して様々な有機合成反応に適用可能であり、また回収・再利用も可能と報告されている。

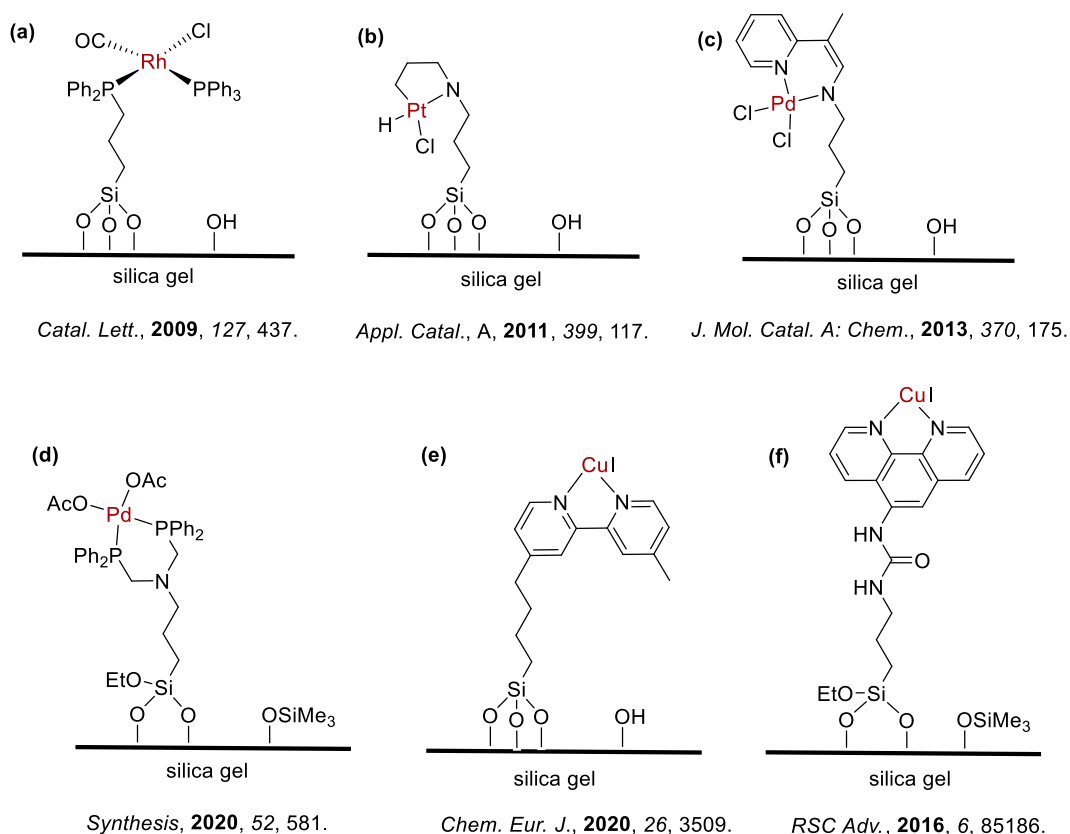
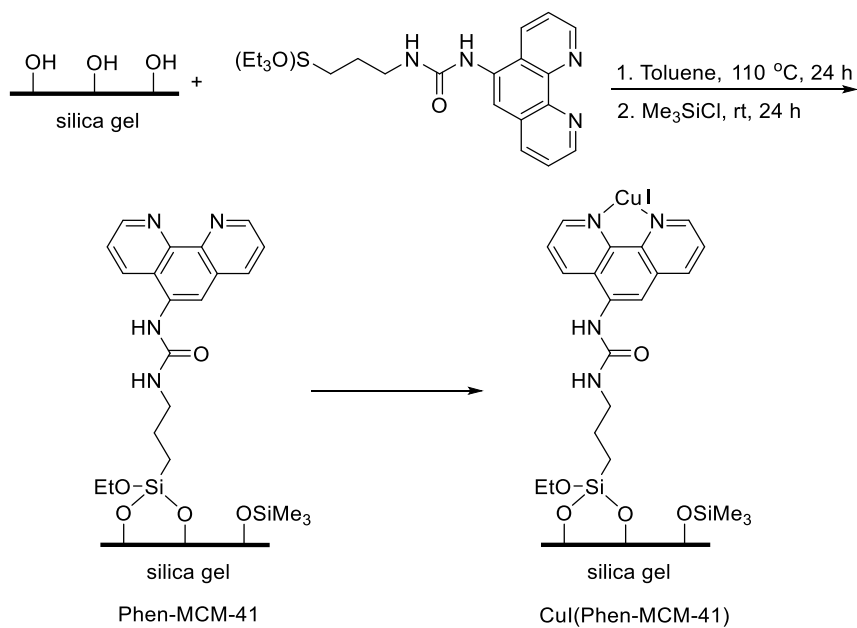


図1-4. メソポーラスシリカを用いた固定化触媒例：(a) ロジウム固定化触媒、(b) 白金固定化触媒、(c)・(d) パラジウム固定化触媒、(e)・(f) 銅固定化触媒

例えば、2016年にZhaoらは、3位に3-(triethoxysilyl)propylurea基を有する1,10-フェナントロリンをMCM-41に導入し、その後CuIをPhen-MCM-41に固定化することでCuI(Phen-MCM-41)を合成した(図1-5)^[33]。CuI(Phen-MCM-41)固定化触媒は、ヨウ化アールと脂肪族アルコールのC-Oカップリング反応に有効であり、対応する均一系触媒であるCuI/phenと同等の触媒活性を示し、さらに触媒の回収・再利用も可能であった。

(a)



(b)

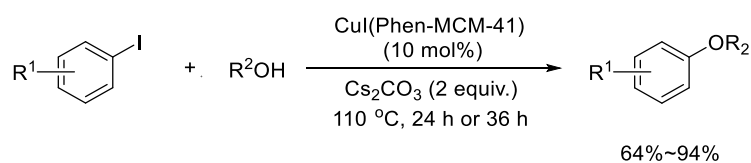


図 1-5. (a) CuI(Phen-MCM-41)の調製、(b) C-Oカップリング反応への応用

1.2.3 固定化担体：ポリマー

1963年に Merrifield がポリスチレンを担体として用いてペプチドを合成することに成功して以来^[34]、数多くのポリマー担体が開発され、固定化触媒の担体としても使用されている^[35]。均一系触媒をポリマー担体に固定化することによって、目的生成物の単離・精製が容易となるだけでなく、触媒の回収・再利用も可能となる。さらに、ポリマーによって形成されるユニークな反応場を活かすことによって、従来の均一系触媒よりも高い安定性^[36]及び反応選択性^[37]を達成することも可能である。しかしながら、ポリマー担体の架橋構造などに起因して基質や溶媒の拡散が阻害され、均一系触媒に比べると触媒活性が低下することもある^[38]。

ポリスチレン担体は安価で入手が可能であり、かつポリマーとしては比較的高い安定性を持ち、官能基を導入しやすい特徴を有するため、現在最も広く利用されているポリマー担体である^[39-41]。通常、官能基化されたポリスチレン担体は、スチレンとクロロメチルスチレンあるいはブロモメチルスチレンとの共重合によって合成され、クロロ基およびブロモ基を化学変換することにより様々なポリスチレン担体を得ることができる（**図 1-6**）^[42]。

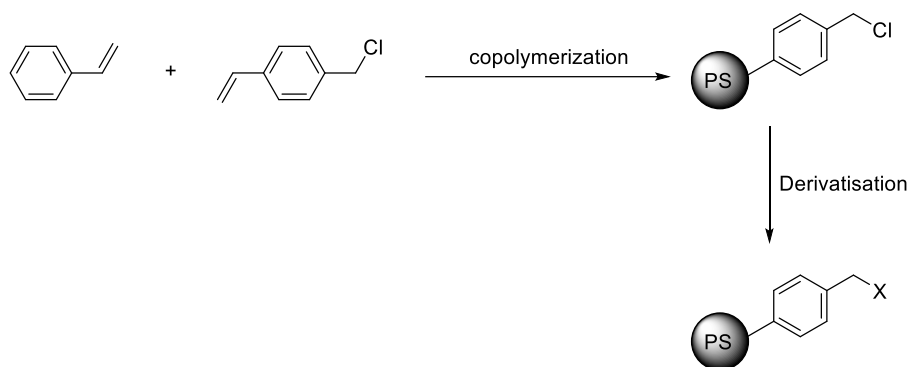


図 1-6. ポリスチレン担体の合成及びその官能基化

ポリスチレン担体を触媒担体として利用した例は数多く報告されており、例えば Jang はホスフィン配位子 (ジフェニルホスフィノ基) をポリスチレン担体上に導入し、ここに PdCl_2 を固定化することで、Pd-ポリスチレン触媒を合成した (図 1-7) [43]。Pd-ポリスチレン触媒は鈴木-宮浦クロスカップリング反応において均一系 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 触媒に匹敵する高い触媒活性を示し、さらに回収・再利用も可能であった。

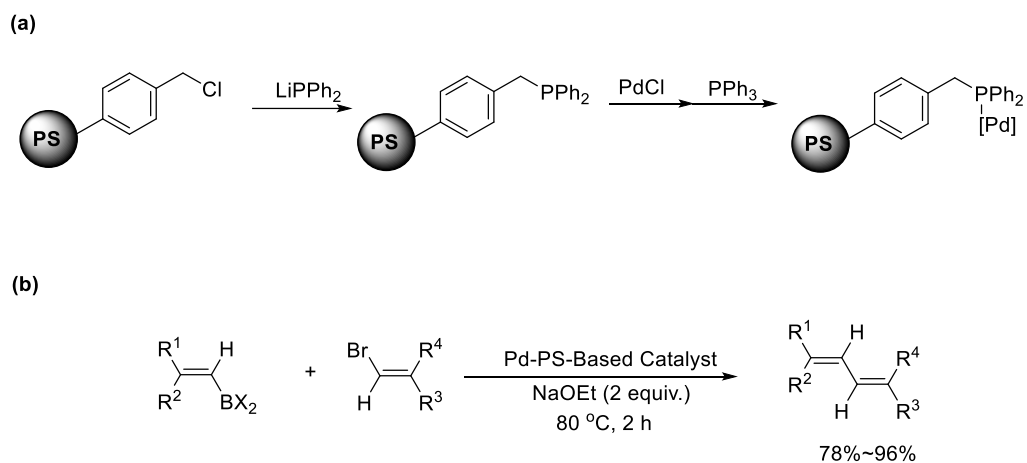


図 1-7. (a) Pd-ポリスチレン触媒の合成、(b) 鈴木-宮浦クロスカップリングへの応用

また、2013年に澤村らは *tris(p-vinylphenyl)phosphine* をスチレンモノマーと共重合させることによってポリスチレン架橋ホスフィン (PS-TPP) を開発することに成功した (図 1-8) [44]。ホスフィン部位近傍で三重架橋することによってホスフィン同士の接近が抑制されるため、金属イオンとホスフィン部位が 1:1 の錯体が選択的に形成される。このポリスチレン架橋ホスフィンは種々の金属錯体の固定化配位子として用いることが可能であり、 $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ を固定化した触媒は鈴木-宮浦クロスカップリング反応において、反応性の低い塩化アリール類の基質に対しても高い触媒活性を示すことが分かった。

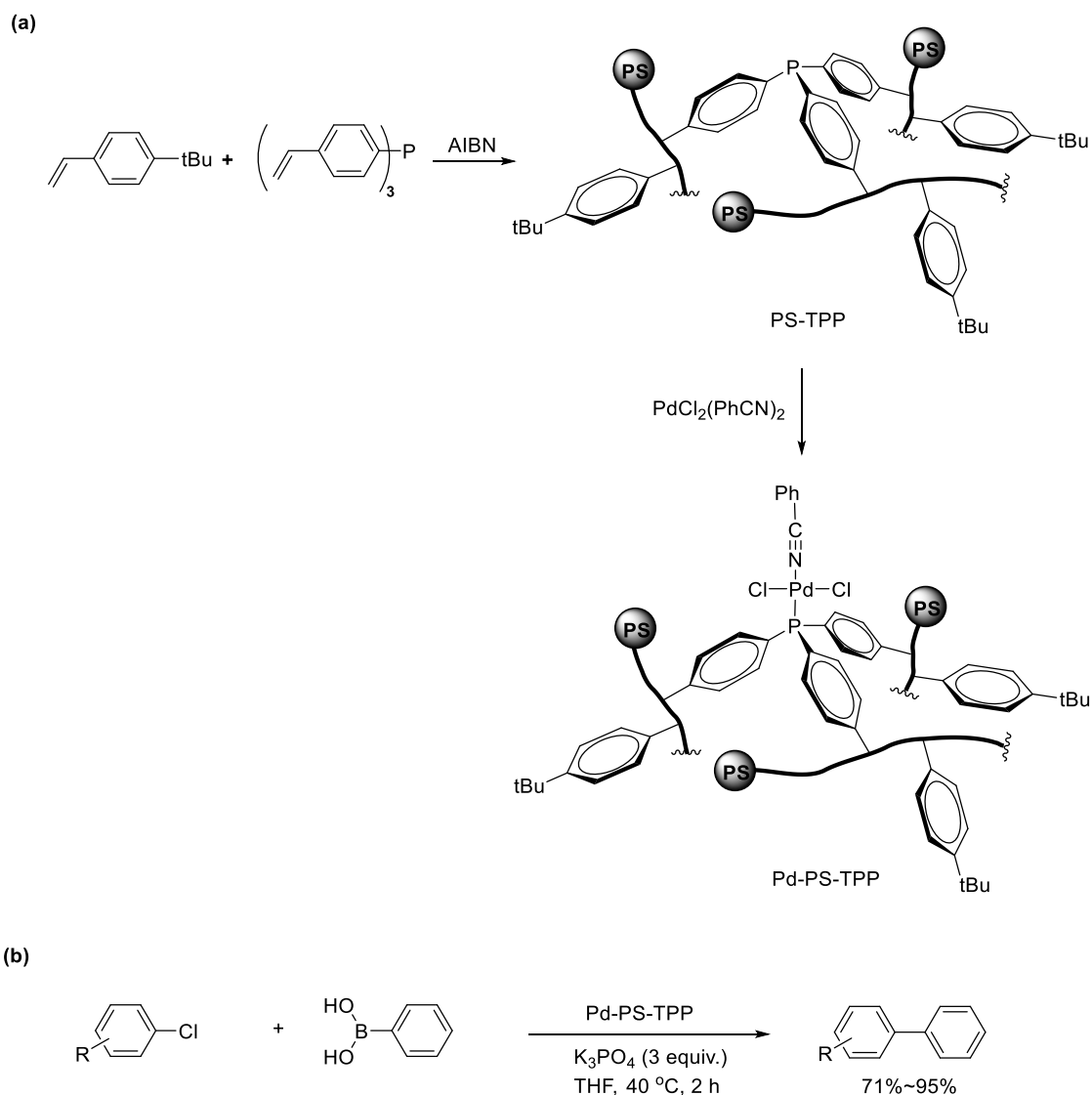


図 1-8. (a) Ps-TPP 担体及び Pd-Ps-TPP 触媒の合成、(b) 鈴木-宮浦クロスカップリングへの応用

1.2.4 固定化担体：金属有機構造体

金属有機構造体 (MOF : Metal Organic Framework) は、金属イオンとそれを架橋する有機配位子の自己集合によって得られた 3 次元フレームワーク構造を持つ多孔性材料である^[45]。最も一般的な MOF の合成法は、室温条件下で金属イオンと有機配位子の自己集合反応を利用する方法であり、1997 年に北川らが、硝酸コバルト(II)と 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy) を室温で混合するだけで、自己集合して $\{[\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ が得られることを報告して以降^[46]、数多くの種類の MOF が合成されてきた。現在最も研究されている MOF としては ZIF-8^[47]、Mil-101^[48]、MOF-5^[49]、HKUST-1^[50]、UiO66^[51]がある。

MOF は非常に大きい比表面積を有し、構成される金属の配位環境及び有機配位子を制御することで、細孔サイズをメソ孔 (2~50 nm) からマイクロ孔 (~2 nm) の領域で制御することが可能であり、さらに有機配位子に機能性置換基を導入することで細孔内の化学的環境を制御することもできる。これらの特徴から、MOF は不均一系触媒、吸着剤、ガス貯蔵剤への応用が期待されている^[52-54]。また、有機配位子中に 3 次元フレームワーク構造を形成するための配位サイトとは別の配位サイトを導入した MOF も合成されており、固定化触媒用担体として応用するべく活発に研究されている。均一系触媒を MOF に固定化すれば、均一系触媒の触媒機能を維持したうえで、回収・再利用もでき、さらに MOF の細孔の形状とサイズを厳密に制御できることから、高い選択性の達成も可能と期待されている^[55]。

Lin らは典型的な有機配位子である 2,2'-ビピリジン (BPy) 部位を MOF の 3 次元フレームワーク構造に導入した BPy-UiO を合成し、その後 BPy-UiO に $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ を固定化することで $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-UiO})$ を合成し、これを C-H ホウ素化の触媒に用いた (図 1-9) ^[56]。 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-UiO})$ は対応する均一系触媒である $[(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bpy}]\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})$ と比べると位置選択性は同等であるものの、興味深いことに 2 倍程度高い触媒活性を示した。また、 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-UiO})$ は回収・再利用も可能であった。しかしながら、BPy-UiO の細孔径が僅か 0.72 nm であるため、立体障害の大きい基質を用いた場合には、基質の拡散が阻害されることから、反応速度は低下してしまった。 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-UiO})$ は分子内オルトシリル化反応にも適用可能であり、均一系の $[(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{bpy}]\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})$ よりも高い触媒活性を示した (図 1-9)。しかしながら、C-H ホウ素化反応の結果と同様に、立体障害の大きい基質を用いた場合、反応速度が著しく低下してしまった。 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-UiO})$ が均一系触媒よりも高い触媒活性を示した要因として、BPy-UiO への固定化によって、イリジウム錯体間の相互作用による失活が抑制される点が挙げられる。

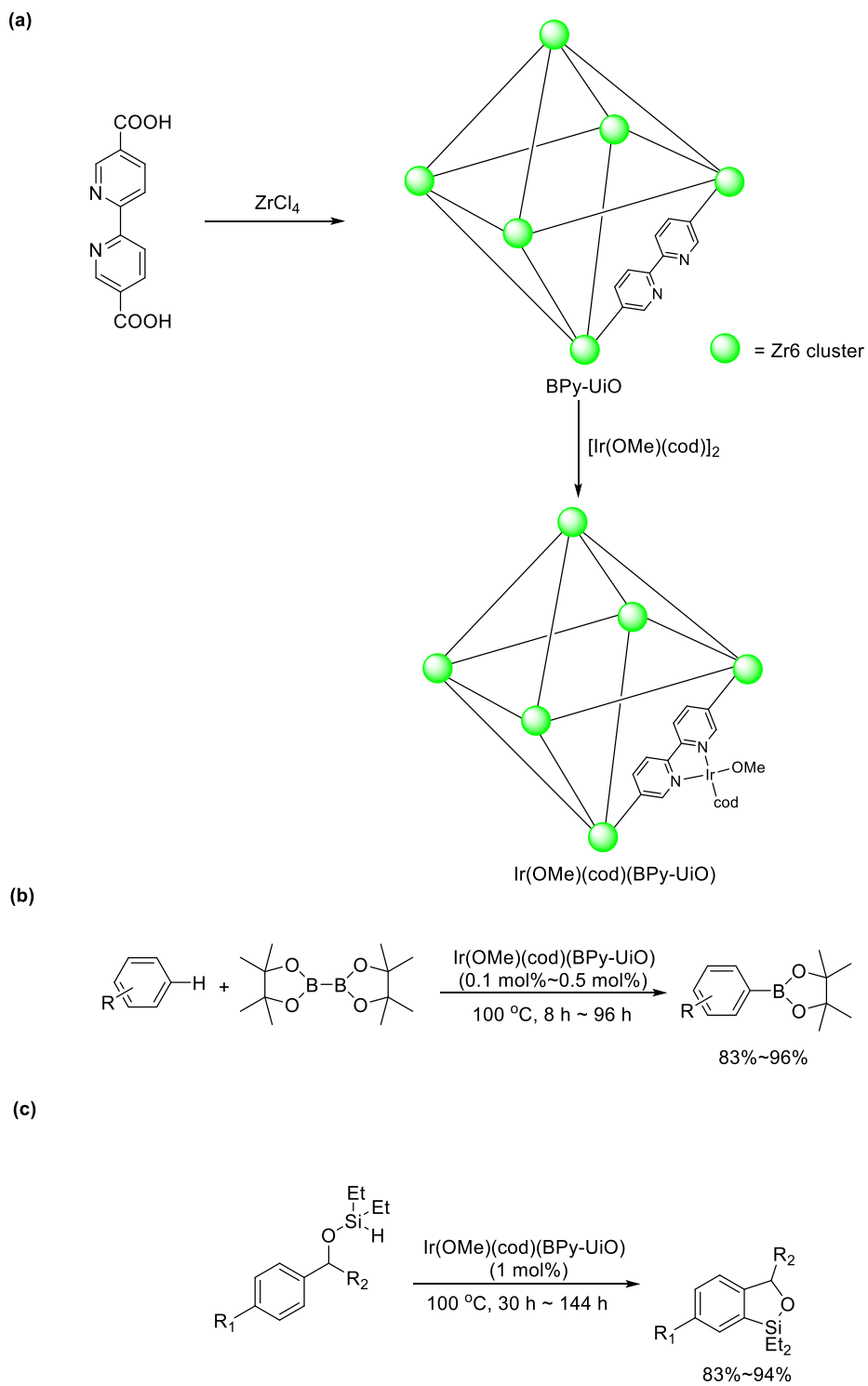


図 1-9. (a) BPy-UiO 及び Ir(OMe)(cod)(BPy-UiO)の合成、(b) C-H ホウ素化反応への応用、(c) 分子内オルトシリル化反応への応用

また、PdCl₂をBPy-UiOに固定化することで得られた固定化触媒PdCl₂(BPy-UiO)は、鈴木-宮浦クロスカップリング反応の触媒として機能することがCohenらによって報告された(図1-10)^[57]。この触媒は、市販のパラジウム炭素触媒よりも高い活性を示し、さらに反応後のPd種のリーチングが誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)により0.1 ppm以下であると報告された。また、PdCl₂(BPy-UiO)は少なくとも3回の回収・再利用が可能であった。反応後の触媒の粉末X線回折測定(PXRD)と走査電子顕微鏡(SEM)観察の結果、BPy-UiOの構造が維持されていることがわかり、BPy-UiO構造はこの反応条件下で良好な安定性を持つことが示唆された。

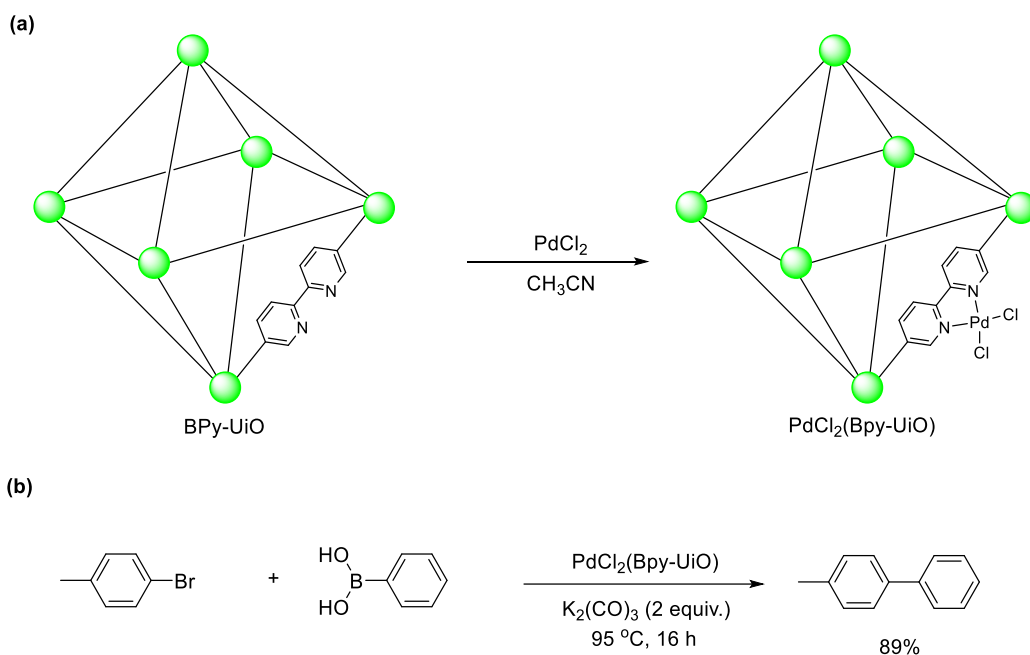


図 1-10. (a) PdCl₂(BPy-UiO)の合成、(b) 鈴木-宮浦クロスカップリングへの応用

1.2.5 固定化担体：メソポーラス有機シリカ

MCM-41 や FSM-16 などのメソポーラスシリカ材料は、高い比表面積と均一なナノ細孔径などの特徴を有することから、触媒担体として魅力的な材料である。しかしながら、メソポーラスシリカはその骨格が純粋なシリカ (SiO_2) で構成されるため、細孔壁の機能は限られている。そこでメソポーラスシリカの機能性を向上させるために、1999年に稲垣ら^[58]、Ozin ら^[59]及び Stein ら^[60]は、有機基をメソポーラスシリカの細孔壁に導入したメソポーラス有機シリカ (PMO: Periodic Mesoporous Organosilica) をそれぞれ独自に開発した。PMO はメソポーラスシリカと同様に、大きい比表面積、均一なナノ細孔径などの特徴を有しており、さらに有機基の導入による特異な表面特性の発現が期待される。

通常メソポーラスシリカの合成と同様に、PMO は鋳型となる界面活性剤が水溶液中で形成するミセルと前駆体である有機シラン化合物の親水基同士が自発的に集合するという自己組織化の原理を利用して合成されている (図 1-11)。また、界面活性剤の種類と添加剤を適切に選択することによって PMO の細孔径を 1.5 nm- 3.0 nm まで制御することが可能である^[61,62]。一方、メソポーラスシリカの合成にシリコンアルコキシド ($\text{Si}(\text{OR})_4$) がシリカ源として用いられるのとは異なり、PMO の合成には 2 つのトリアルコキシシラン基を有機基 (R') により架橋した有機シラン化合物 ($(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$) が用いられる。そのため、有機基を適宜替えることにより、様々な機能を細孔壁に付与することができる。

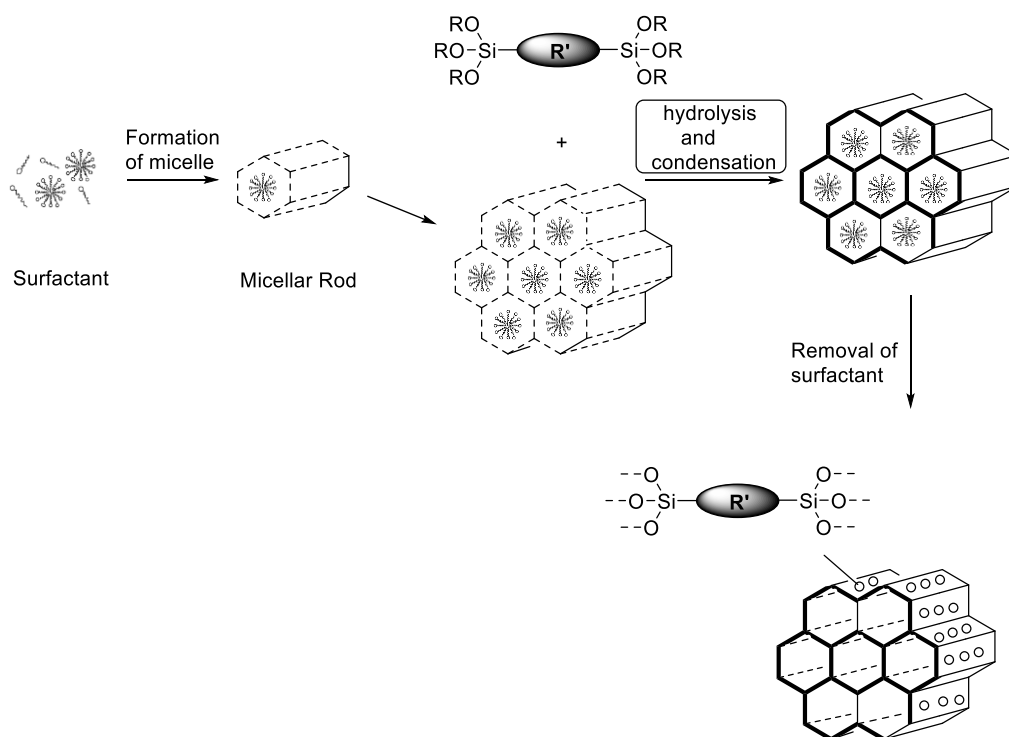


図 1-11. メソポーラス有機シリカの一般的な合成法

初期の PMO の研究では、分子サイズの小さな脂肪族および芳香族架橋基を持つメソポーラス有機シリカが合成された。代表例としては、エチレン架橋 PMO 1^[63]、エチレン架橋 PMO 2^[64]とフェニレン架橋 PMO 3^[65]があり、中でもエチレン架橋 PMO 1 は初めて合成された PMO である (図 1-12)。1999 年

に稲垣らは塩基性水溶液中で C18TMACl (octadecyltrimethylammonium chloride) を界面活性剤に用いて縮合時の混合比を適切に選択することによって、2次元および3次元ヘキサゴナル構造をもつエチレン架橋 PMO **1** を合成することに成功した。また、エチレン架橋 PMO **2** はその不飽和炭化水素基の反応性を利用した細孔表面の修飾が可能である。臭素化^[66]やエポキシ化^[67]、オゾン分解^[68]、Diels-Alder 反応^[69]、Friedel-Crafts 反応^[70]などにより、細孔表面のエチレン基部分に様々な官能基を導入した例が報告されている。フェニレン架橋 PMO **3** は初めて合成された結晶性の細孔壁を持つ PMO であり、2002 年稲垣らによって合成された。エチレン架橋 PMO **2** のエチレン基が細孔壁中でランダムに分布したアモルファス状であるのとは異なり、フェニレン架橋 PMO **3** は透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像や XRD 測定により、細孔壁の中でフェニル基とシリカが交互に積層した規則構造であることが確認されている。

そのほかに、ヘテロ元素 (N, S, P など) を含む架橋有機基を PMO に導入した例も報告されている。例えば、イミダゾール (**4**)^[71]、チオフェン基 (**5**)^[72]、2-フェニルピリジン基 (**6**)^[73]、2,2'-ビピリジン基 (BPy) (**7**)^[74]などの官能基を PMO 骨格内に導入した報告がある。これらの中でも、典型的なキレート配位子である 2,2'-ビピリジンを PMO に導入した BPy-PMO は金属錯体の固定化配位子としての利用が期待される。

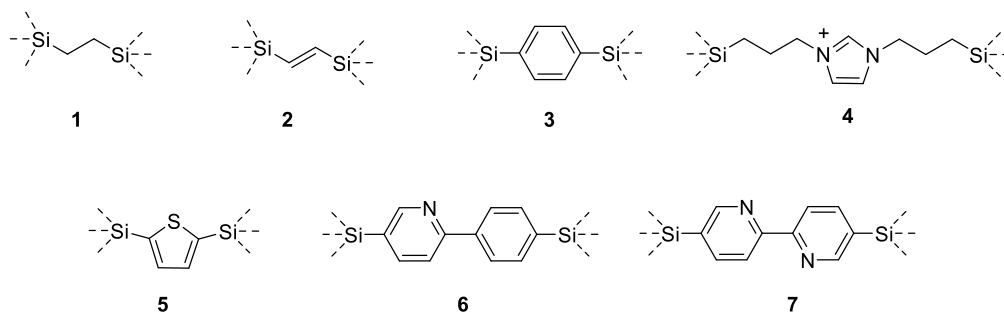


図 1-12. PMO の代表的な有機架橋部分

2014 年に稲垣らは 2,2'-ビピリジン部位を PMO に導入した BPy-PMO の開発に初めて成功した (図 1-13)^[74]。図 1-9 および図 1-10 で示したように、2,2'-ビピリジン部位を MOF に導入した BPy-UiO の細孔径 (~1 nm) が小さかったのに対して、BPy-PMO は大きい細孔径 (3.8 nm) を有するため、内部に取り込まれた分子がメソ細孔内にて円滑に拡散できると考えられる。さらに、耐熱性や化学的安定性に乏しい MOF と比べると、BPy-PMO は安定な Si-O 結合によって骨格が構成されているため、高い安定性を有すると考えられ、より多くの触媒反応への適応が期待される。

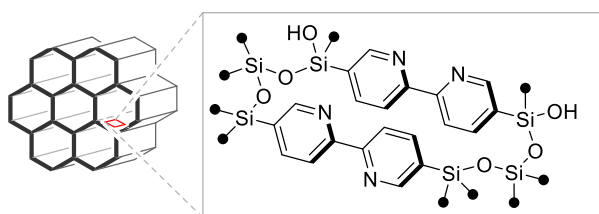


図 1-13. BPy-PMO の構造

図 1-4 のように、従来のリンカーを介して金属錯体を担体に固定化した場合には、リンカー部位の自由度が高いため、その活性部位がシリカの表面あるいは隣接する金属錯体と相互作用することで凝集・失活が起こり、均一系触媒よりも活性や選択性が低下してしまうことがある^[74]。それに対して、BPy-PMO を用いた場合には、リンカーを介さずに BPy-PMO の表面上に金属錯体を直接固定することが可能であるため、担体表面や活性部位間の相互作用による凝集・失活の抑制が期待できる^[74]。

金属錯体を BPy-PMO に固定化する方法は簡便である。BPy-PMO 粉末を金属錯体の溶液に分散させるだけで、種々の金属錯体を BPy-PMO の表面に直接固定することができる。これまでに、Ir、Mn、Ru、Rh、Re、Mo、Mn、Cu 及び Pt 錯体が BPy-PMO に固定されており、得られた固定化触媒は優れた触媒性能を示すことが報告されている (図 1-14)。

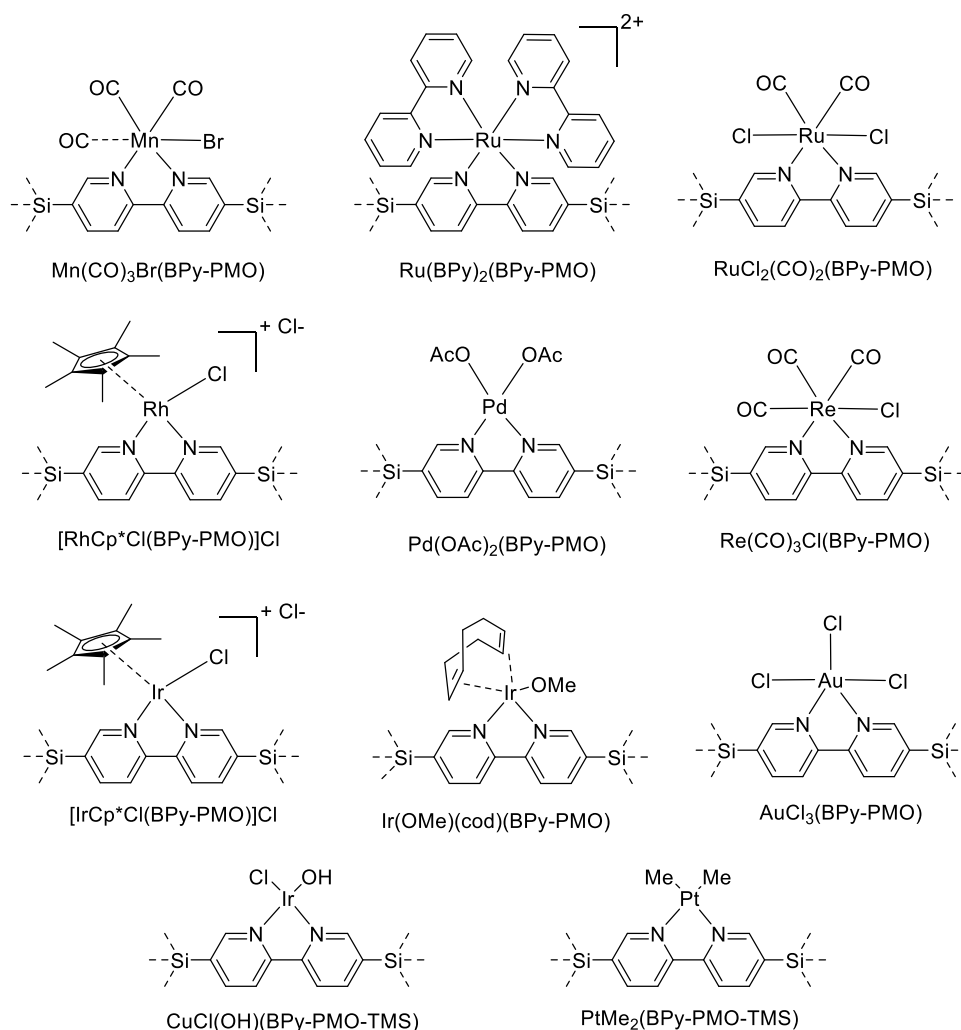


図 1-14. BPy-PMO への金属錯体の固定化例

BPy-PMO を開発した稲垣らは、 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ 錯体を BPy-PMO に固定化する試みを行い、得られた $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-PMO})$ を用いて C-H ホウ素化反応における活性評価を行った (図 1-15)^[74]。その結果、 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-PMO})$ は高い触媒活性を示し、目的生成物であるフェニルボロン酸ピナコールエステルが 94% の高い収率で得られた。さらに、 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-PMO})$ のリサイクル性も評価されており、4 回目の反応まで 80% 以上の収率が維持されている。また、反応速度が均一系の $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ -2,2'-ビピ

リジン系触媒とほとんど同等であったことから、BPy-PMO の大きな細孔中にて基質がまんべんなく拡散しているものと考えられる。一方、シリカゲルやメソポーラスシリカ、ポリスチレン樹脂を担体に用いてリンカー法で固定化した不均一系のイリジウム触媒は、 $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-PMO})$ と比べると、触媒活性が低下し、さらに回収後に失活するためリサイクル性に欠けると報告されている。以上の結果から、BPy-PMO は固定化担体として高いポテンシャルを有することが示された。

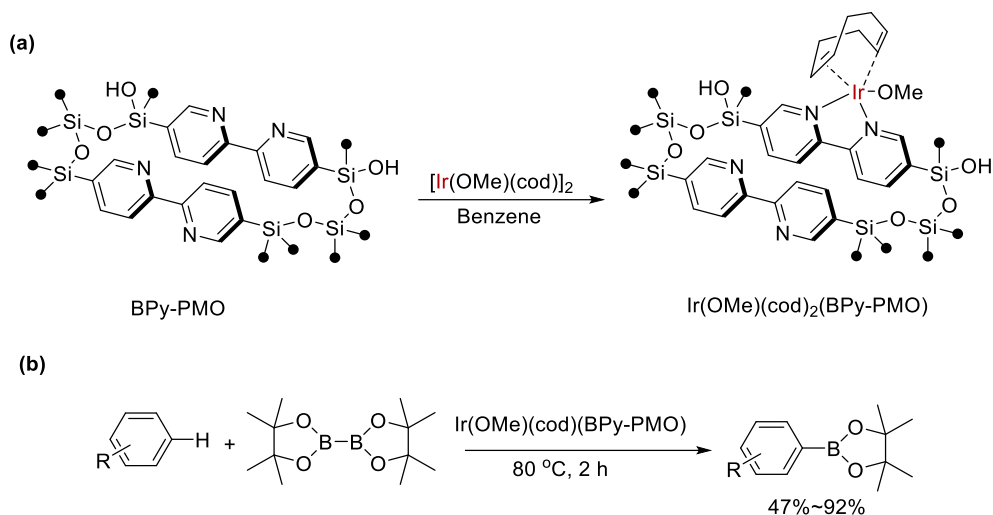


図 1-15. (a) $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})(\text{BPy-PMO})$ の合成、(b) C-H ホウ素化反応への応用

また、 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ 錯体を BPy-PMO に固定化することで得られた $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{BPy-PMO})$ は、酸化剤である NaClO の存在下でアダマンタンの選択的酸化反応に活性を示し、さらに回収・再利用も可能であることが報告された (図 1-16) [75]。UV-Vis スペクトル、IR スペクトル及び Ru K 端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析結果に基づき、 $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{BPy-PMO})$ の構造は均一系錯体である $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})(\text{CO})_2]$ の構造と一致することが分かっている。均一系触媒である $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})(\text{CO})_2]$ とほぼ同じ収率と選択率で目的生成物である 1-アダマンタノールを与えた。

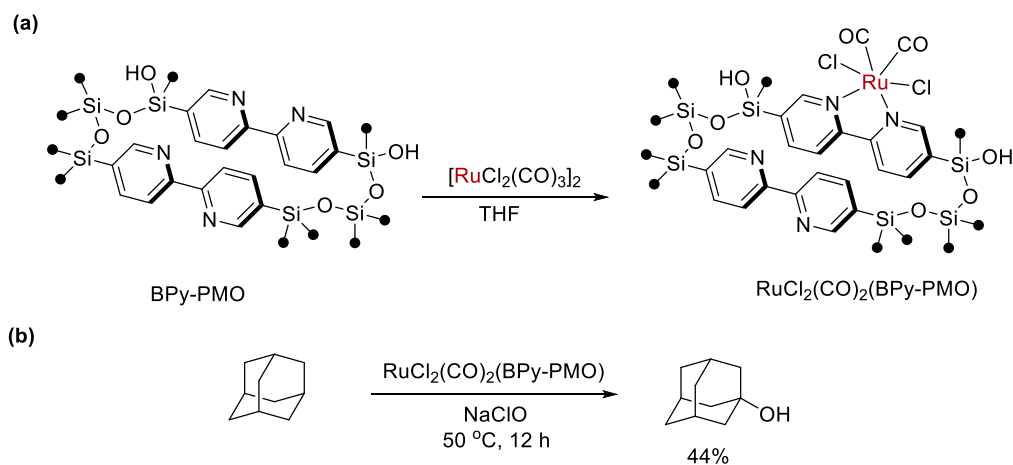


図 1-16. (a) $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{BPy-PMO})$ の合成、(b) 選択的酸化への応用

$[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ を BPy-PMO に固定化した $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{BPy-PMO})]\text{Cl}$ は水の酸化反応に活性を示すことが報告された (図 1-17) [76]。 $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{BPy-PMO})]\text{Cl}$ は、類似の均一系イリジウム触媒に匹敵する高い触媒活性を示し、少なくとも 4 回のリサイクルが可能である。 MOF と MCM-41 に固定化した不均一系触媒と比べると、より高い触媒活性を示した。

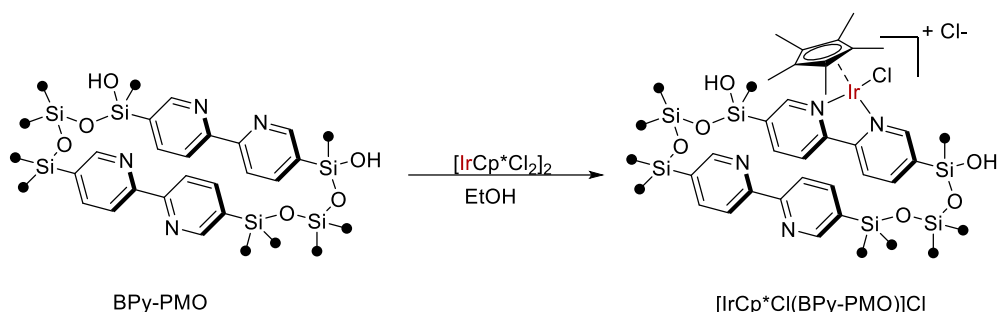


図 1-17. $[\text{IrCp}^*\text{Cl}(\text{BPy-PMO})]\text{Cl}$ の合成

山本らは、 $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ を BPy-PMO に固定化し、 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{BPy-PMO})]\text{Cl}$ を合成することに成功した (図 1-18) [77]。固体 NMR 及び X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析の結果から、 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{BPy-PMO})]\text{Cl}$ の構造は、 $\text{RhCp}^*\text{Cl}_2(\text{BPy})$ 錯体と類似していることが確認されている [43]。本触媒はギ酸を水素源として用いた含窒素不飽和複素環化合物の水素移動型還元反応に優れた触媒活性を示し、さらに回収・再利用も可能であった。また、リサイクル 4 回目の触媒の固体 NMR 測定結果から、担体の構造が維持されていることが分かっている。

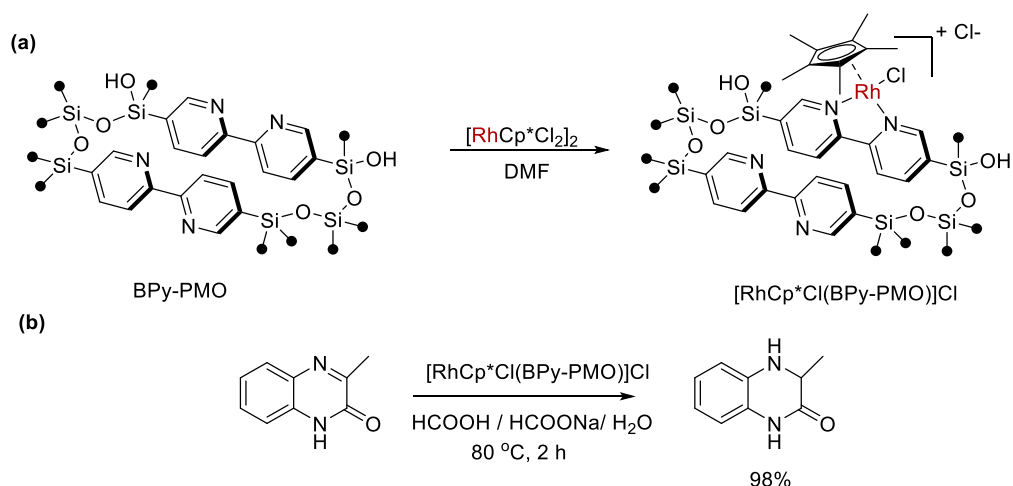


図 1-18. (a) $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{BPy-PMO})]\text{Cl}$ の合成、(b) 水素移動型還元反応への応用

さらに、BPy-PMO は金属ナノ粒子の担体としても機能することが報告されている (図 1-19) [78]。福岡らはエタノール中で四塩化金酸を BPy-PMO に固定化し、得られた固定化金錯体 ($\text{AuCl}_3(\text{BPy-PMO})$) を水素還元することで金ナノ粒子が担持された AuNPs/BPy-PMO を合成している。この AuNPs/BPy-PMO はベンズアルデヒドの酸化反応に高い触媒活性を示した。

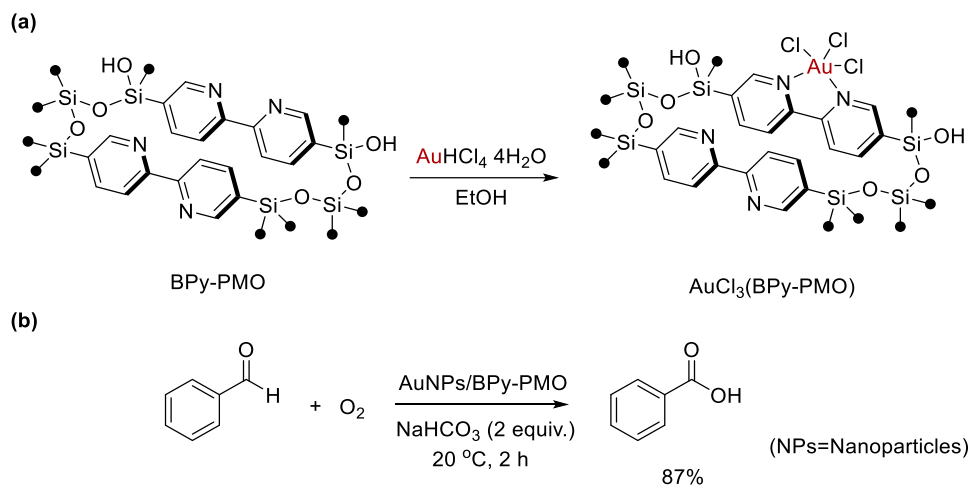


図 1-19. (a) $\text{AuCl}_3(\text{BPy-PMO})$ の合成、(b) アルデヒドの酸化反応への応用

BPy-PMO は表面にシラノール基を有しているが、このシラノール基をトリメチルシリル基 (TMS 基) で保護した BPy-PMO-TMS も開発されている。稲垣らは、 MoO_2Cl_2 を BPy-PMO-TMS に固定化することで得られる $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ が酸化剤である TBHP の存在下でオレフィンのエポキシ化に高い触媒活性を示すことを報告した (図 1-20) [79]。BPy-PMO のシラノール基は親水性であるため、TBHP やエポキシドと相互作用し、分子の拡散を妨げる。そこで本反応では、BPy-PMO-TMS が担体を選択された。また、メソポーラスシリカである FSM-16 やポリスチレン樹脂に固定化した触媒に比べると、 $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ は 3 倍以上の高い活性を示した。興味深いことに、 $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ では Mo の担持量が増加しても触媒活性がほとんど変化しなかったのに対して、ポリスチレン樹脂へ固定化した触媒は Mo 担持量の増加に伴って触媒活性が大幅に低下した。ポリスチレン樹脂へ固定化した際には、Mo 錯体同士が相互作用し、凝集・失活が起きるものと考察されている。また、 $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ は、種々の脂肪族および芳香族オレフィンのエポキシ化に適用可能であり、再利用も可能であった。

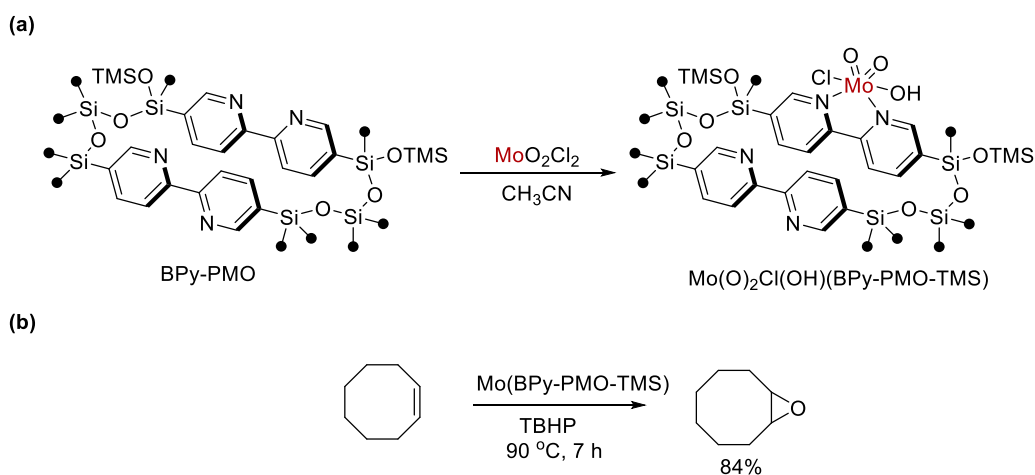


図 1-20. (a) $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ の合成、(b) エポキシ化反応への応用

また、 CuCl_2 を BPy-PMO-TMS に固定化した $\text{CuCl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ も報告されている (図 1-21)^[80]。UV-vis スペクトルから、 $\text{CuCl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ は均一系錯体である $\text{Cu}(\text{BPy})\text{Cl}_2$ と構造的に類似していることが確認されているが、BPy-PMO に固定化した際には複数の Cu 種の存在が確認されている。その原因は BPy-PMO の末端シラノール基が Cu と結合するためだと考えられている。また、 $\text{CuCl}(\text{OH})(\text{BPy-PMO-TMS})$ は、分子状酸素存在下でアルデヒドを用いるシクロヘキサンのエポキシ化反応において BPy-PMO に固定化した Cu 触媒よりも高い活性とリサイクル性を示した。

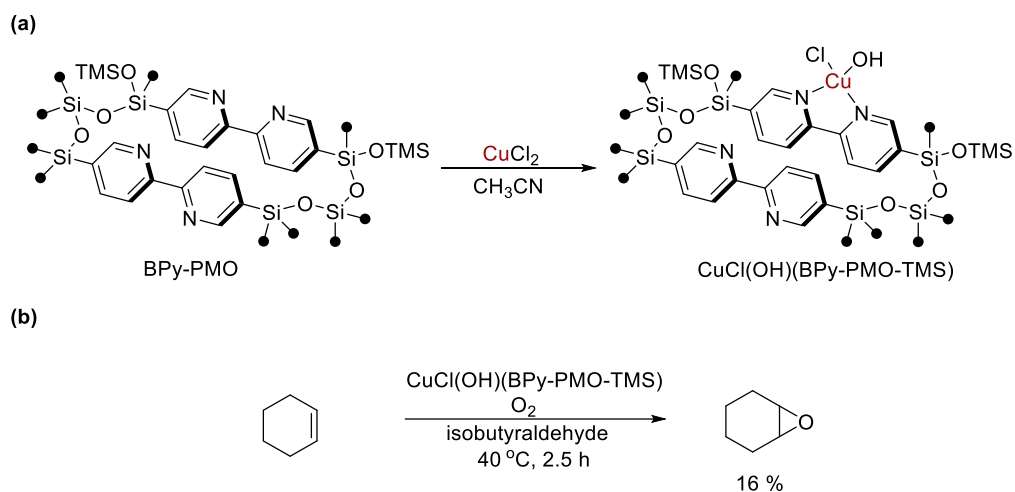


図 1-21. (a) $\text{CuCl}_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ の合成 (b) エポキシ化反応への応用

[PtMe₂(μ-SMe₂)₂] を BPy-PMO-TMS に固定化することで得られた固定化触媒 PtMe₂(BPy-PMO-TMS)は、アルキンのヒドロシリル化反応の触媒として機能することが中島・稲垣らによって報告されている (図 1-22) ^[81]。先述の 2 つの例と同様に、TMS で末端シラノールを保護した BPy-PMO-TMS に固定化した Pt 触媒は BPy-PMO に固定化した Pt 触媒より高い活性を示し、さらに回収・再利用も可能であった。また、メソポーラスシリカである FSM-16 を担体に用いた固定化触媒と比べると、BPy-PMO-TMS を用いた場合は Pt のリーチングを抑えることができる。

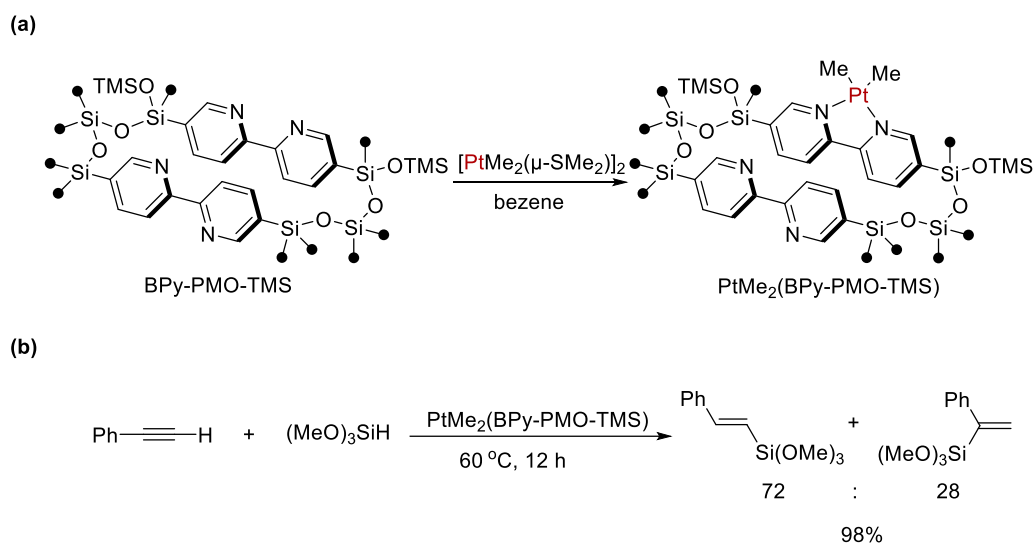


図 1-22. (a) PtMe₂(BPy-PMO-TMS)の合成、(b) ヒドロシリル化反応への応用

BPy-PMO の細孔サイズを活かすことによって、均一系触媒では達成できない高い活性を持つ固定化触媒も報告されている (図 1-23) [82]。人工の金属錯体触媒と天然由来の酵素の組み合わせによる反応の開発は魅力的であるが、金属錯体と酵素の相互作用による失活が起こりやすいことが知られている。ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドの還元型 (NADH) の存在下で、馬肝臓アルコール脱水素酵素 (HLADH) は 4-フェニル-2-ブタノンの不斉水素化反応に触媒活性を示す。また、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドの酸化型 (NAD⁺) から NADH への移動水素化反応に対して、ギ酸の存在下で Rh 錯体触媒は活性を示す。そのため、4-フェニル-2-ブタノンの不斉水素化反応は、Rh 錯体触媒、HLADH、NAD⁺及びギ酸の存在下で進行すると考えられる。稲垣らは[RhCp*Cl₂]₂を BPy-PMO に固定化し、得られた固定化触媒 RhCp*Cl(BPy-PMO)]Cl が馬肝臓アルコール脱水素酵素 (HLADH)との組み合わせで不斉水素化反応において高いエナンチオ選択性と活性を示すことを報告した。一方、対応する均一系触媒である[RhCp*(bpy)Cl]Clを用いた場合、エナンチオ選択性が低くなった。この要因として、BPy-PMO の細孔効果により、Rh 錯体と HLADH との相互作用による HLADH の失活を抑えることができると考察されている。

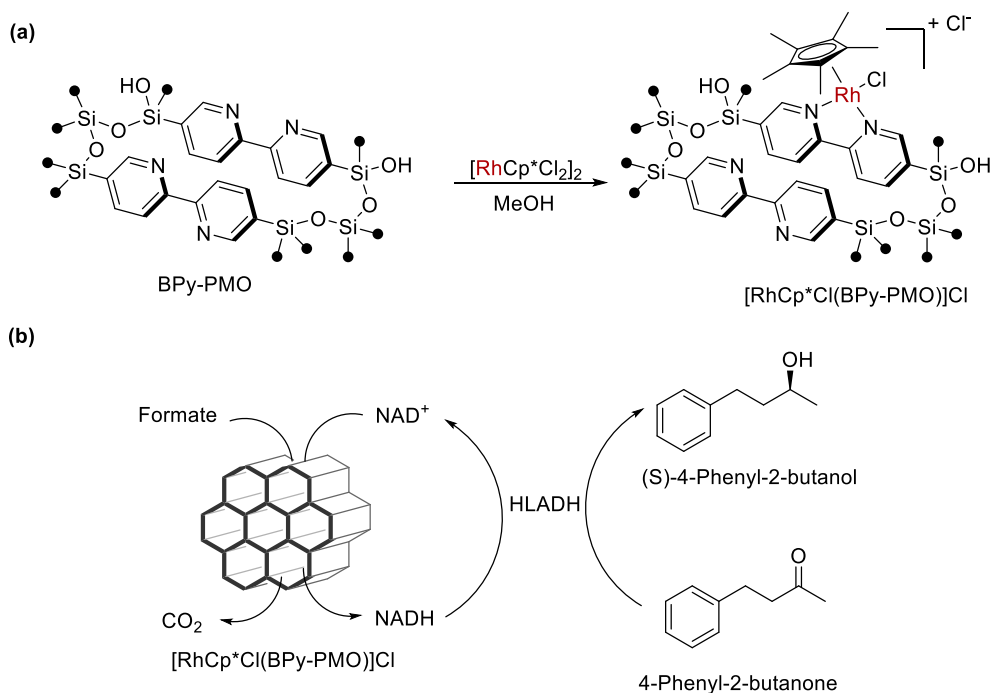


図 1-23. (a) RhCp*Cl(BPy-PMO)]Cl の合成、(b) 不斉水素化反応への応用

興味深いことに、2種類の金属錯体を同時に BPy-PMO に固定化することも可能である。稲垣・石田らは光増感剤である $Ru(bpy)_3^{2+}$ と CO_2 還元触媒である $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$ を BPy-PMO に同時に固定化した [83]。得られた触媒は TEM と XRD の測定結果により、2種類の金属錯体を同時に固定化した後でも PMO の構造が維持されていることが分かった。また、この触媒に CO_2 と犠牲還元剤である BNAH (1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide) の存在下で可視光を照射したところ、 CO 、 H_2 及びギ酸を与え、さらに回収・再利用も可能であった。その他にも、2種類の金属錯体を BPy-PMO へ固定化した例として、 $Re(bpy)(CO)_3Cl$

と $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を BPy-PMO に固定化した例がある^[84]。稲垣らは当初 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ を BPy-PMO に固定化した触媒を CO_2 還元光触媒反応に用いたが、その触媒活性は均一系 Re 触媒よりも低かった。しかしながら、光増感剤である $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を同時に BPy-PMO に固定化することで得られた Re と Ru の固定化触媒を用いたところ触媒活性が向上した。量子化学計算の結果から、BPy-PMO に固定された Re 錯体と Ru 錯体の間に電子移動が起こるものと考えられている。

2,2'-ビピリジン部位が細孔壁中で規則的に配向している BPy-PMO や BPy-PMO-TMS だけでなく、アモルファス状の細孔壁を有する BPy 含有 PMO も担体として利用することができる。例えば、エチレン前駆体とビピリジン前駆体の共縮合によって得られる Et-BPy-PMO はアモルファス状の細孔壁を有しているが、BPy-PMO よりも高い水熱安定性を示すことが報告されている^[85]。稲垣らは、 $[\text{IrCp}^*(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)$ 錯体を Et-BPy-PMO に固定化することで $[\text{IrCp}^*\text{H}_2\text{O}(\text{Et-BPy-PMO})](\text{SO}_4)$ を新たに合成した (図 1-24)。 $[\text{IrCp}^*\text{H}_2\text{O}(\text{Et-BPy-PMO})](\text{SO}_4)$ は、 $[\text{IrCp}^*\text{H}_2\text{O}(\text{BPy-PMO})](\text{SO}_4)$ や対応する均一系触媒と比べると、ギ酸からメタノールへの不均化反応に高い活性と選択性を示し、少なくとも 5 回のリサイクルが可能であった。

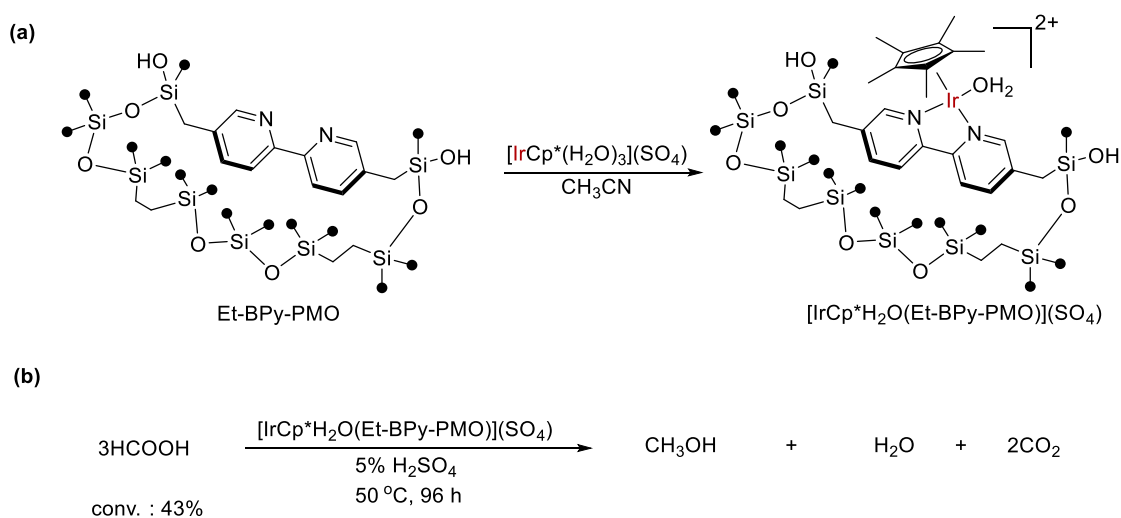


図 1-24. (a) $[\text{IrCp}^*\text{H}_2\text{O}(\text{Et-BPy-PMO})](\text{SO}_4)$ の合成、(b) ギ酸からメタノールへの不均化反応への応用

1.3 本研究の目的と本博士論文の構成

均一系触媒は不均一系触媒に比べて一般に高い活性と選択性を示すが、通常は触媒の回収・再利用が困難である。工業プロセスにおいては、使用後に触媒が反応混合物から容易に分離・回収でき、かつ廃棄せずに再利用できることが望ましい。また、触媒成分が人体や環境に有害な場合には製品への残留を避ける必要がある。これまでに、高機能な均一系金属錯体触媒を不溶性担体に固定化することにより、リサイクル性を高めた固定化触媒が開発されているが、その多くには固定化後の触媒機能の低下や担体からの触媒溶出などの問題があった。その原因として、リンカーを介して結合した金属錯体の活性部位が担体表面あるいは隣接する金属錯体と不均一に相互作用し、凝集・失活を引き起こすことが挙げられる。また、従来から固定化用担体として用いられているメソポーラス材料はその細孔径が比較的小さいため、基質拡散が制限されるという課題もあった。一方で、2,2'-ビピリジン部位をメソポーラス有機シリカに導入した新たな機能性材料である BPy-PMO および BPy-PMO-TMS は、大きな比表面積と基質の拡散に有利な大きな細孔径を持ち、細孔表面に規則的に配列した 2,2'-ビピリジン基が露出しているという特徴を有しており、様々な金属錯体をその表面に直接固定することが可能である。そのため、BPy-PMO を固体配位子として利用する直接固定化法は、従来のリンカーを使用する固定化法が抱える上記の問題を解決できる可能性が高い。さらに、BPy-PMO の 2,2'-ビピリジン基同士の相対的な位置関係はシリケート骨格によって既定されているため、この特徴を利用すれば、2,2'-ビピリジンと金属イオンの 1:1 錯体を選択的に形成することが可能と考えられる。

本博士論文研究では、BPy-PMO を金属錯体の固定化担体として利用することで、高機能かつリサイクル可能な新規メソポーラス有機シリカ固定化金属錯体触媒を開発することを目的とした。さらに、利用可能なメソポーラス有機シリカの拡大をはかるため、新規メソポーラス有機シリカの開発を行った。

第二章では、BPy-PMO に固定化する金属錯体を選定するために、対応する均一系触媒の開発を行った。対象とした反応は、亜鉛触媒による CO₂ とアミンとヒドロシランとの反応によるアミンの *N*-ホルミル化と *N*-メチル化である。本反応において、Zn(OAc)₂/Phen 触媒が有効であることを見出し、アミン類だけでなく求核性が低いことからこれまでにほとんど報告例のないアミド類やカルバメート類の *N*-ホルミル化への適用性についても調査した^[86]。最後に、本触媒を用いたメカニズムについて検討を行った。

第三章では、第二章で開発した Zn(OAc)₂/Phen 触媒を回収・再利用可能にするため、メソポーラス有機シリカ BPy-PMO-TMS に対して、Zn(OAc)₂ の固定化を行った^[87]。得られた固定化触媒 Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) を固体 NMR と XRD、窒素吸脱着測定で同定を行った。また、Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) を用いて *N*-ホルミル化反応における触媒活性の評価を行い、触媒活性と亜鉛担持量および固定化に用いた溶媒との関係について論じた。最後に、触媒の回収・再利用について評価した。

第四章では、BPy-PMO-TMS の 2,2'-ビピリジン基同士の相対的な位置関係がシリケート骨格によって空間的に規制されていることを活かし、BPy-PMO-TMS に酢酸鉄 (Fe(OAc)₂) の固定化を行い、均一系では合成が困難な BPy と Fe(II) の 1:1 錯体の合成を行った。得られた固定化触媒 Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) を XRD と窒素吸脱着測定で評価した。次に、Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) を用いてアルキンのヒドロシリル化における活性評価を行った。また、種々の異なる担体を用いた固定化鉄触媒を合成し、Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) の触媒活性と選択性の比較を行った。最後に、触媒の回収・再利用について評価を行った。

第五章では、利用可能なメソポーラス有機シリカの拡大をはかるため、2,2'-ビピリジンに類似した配

位様式を取りながら電子的特性の異なる 1,10-フェナントロリン部位をメソ細孔壁内に導入した新規メソポーラス有機シリカ (Phen-Et-PMO) の開発を行った。Phen-PMO 前駆体の合成ルートを検討するとともに、その反応条件を最適化し、グラムスケールでの合成法を確立した。得られた Phen-PMO 前駆体とエチレン前駆体である BTEE (1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane) を共縮合させ、Phen-Et-PMO を合成することに成功した。Phen-Et-PMO は固体 NMR と透過型電子顕微鏡 (TEM)、XRD、窒素吸脱着測定で物性評価を行った。

第六章では本博士論文研究の総括について述べる。

1.4 參考論文

- [1] J. Wisniak, *Educ. Quim.*, **2010**, *21*, 60-69.
- [2] X. Zhao, X. Bao, W. Guo, F. Lee, *Mater. Today*, **2009**, *9*, 32-39.
- [3] F. Habeche, M. Hachemaoui, A. Mokhtar, K. Chikh, F. Benali, A. Mekki, F. Zaoui, Z. Cherifi, B. Boukoussa, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2020**, *30*, 4245-4268.
- [4] P. W. N. M. v. Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
- [5] B. Singh, A. Gulde, I. Rawat, F. Bux, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2014**, *29*, 216-245.
- [6] F. Cozzi, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 1367-1390.
- [7] C. Mateo, J. M. Palomo, G. Fernandez-Lorente, J. M. Guisan, R. Fernandez-Lafuente, *Enzyme Microb. Technol.*, **2007**, *40*, 1451-1463.
- [8] T. M. Onn, M. Monai, S. Dai, E. Fonda, T. Montini, X. Pan, G. W. Graham, P. Fornasiero, R. J. Gorte, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 4841-4848.
- [9] E. Ortel, S. Sokolov, C. Zielke, I. Lauermann, S. Selve, K. Weh, B. Paul, J. Polte, R. Kraehnert, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 3828-3838.
- [10] R. Huirache-Acuna, R. Nava, C. L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Nuez, B. Pawelec, E. M. Rivera-Munoz, *Materials*, **2013**, *6*, 4139-4167.
- [11] L. Gutierrez, S. Hamoudi, K. Belkacemi, *Catalysts*, **2011**, *1*, 97-154.
- [12] B. Singh, J. Na, M. Konarova, T. Wakihara, Y. Yamauchi, C. Salomon, M. Gawande, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, *93*, 1459-1496.
- [13] G. Martínez-Edo, A. Balmori, I. Ponton, A. M. d. Rio, D. Sanchez-García, *Catalysts*, **2018**, *8*, 617-679.
- [14] W. Wang, K. Zhang, Y. Yang, H. Liu, Z. Qiao, H. Luo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, *193*, 47-53.
- [15] S. F. J. Hackett, R. M. Brydson, M. H. Gass, I. Harvey, A. Newman, K. Wilson, A. F. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8593-8596.
- [16] Y. Zhou, L. Zhang, S. Tao, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, *2*, 5125-5131.
- [17] V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z. Yuan, B. Su, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, *63*, 178-186.
- [18] D. Huang, Y. Wang, Y. Cui, G. Luo, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2008**, *116*, 378-385.
- [19] E. Kim, D. Kim, B. Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2009**, *30*, 193-196.
- [20] A. H. Chowdhury, A. Das, S. Riyajuddin, K. Ghosh, S. M. Islam, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 6566-6569.
- [21] P. Bhanja, B. Mohanty, A. K. Patra, S. Ghosh, B. K. Jena, A. Bhaumik, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 583-592.
- [22] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710-712.
- [23] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 680-682.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *279*, 548-552.
- [25] C. Perego, R. Millini, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 3956-3976.
- [26] A. Taguchi, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *77*, 1-45.
- [27] H. Tuuysuz, F. Schuth, *Adv. Catal.*, **2012**, *55*, 127-239.
- [28] W. Zhou, D. He, *Catal. Lett.*, **2009**, *127*, 437-443.

- [29] A. Indra, P. R. Rajamohanam, C. S. Gopinath, S. Bhaduri, G. K. Lahiri, *Appl. Catal., A*, **2011**, *399*, 117-125.
- [30] S. Wei, Z. Ma, P. Wang, Z. Dong, J. Ma, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, *370*, 175-181.
- [31] Z. Xu, B. Huang, Z. Zhou, M. Cai, *Synthesis*, **2020**, *52*, 581-590.
- [32] I. Choi, V. Muller, G. Lole, R. Kohler, V. Karius, W. Viol, C. Jooss, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 3509-3514.
- [33] Y. Lin, M. Cai, Z. Fang, H. Zhao, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 85186-85193.
- [34] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 2149-4154.
- [35] M. Benaglia, A. Puglisi, F. Cozzi, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3401-3430.
- [36] J. M. Fraile, J. A. Mayoral, A. J. Royo, R. V. Salvador, B. Altava, S. V. Luis, M. I. Burguete, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 9853-9863.
- [37] B. M. Trost, E. Keinan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7779-7781.
- [38] J. Lu, P. H. Toy, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 815-838.
- [39] J. Schellenberg, *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, 688-718.
- [40] J. Chen, G. Yang, H. Zhang, Z. Chen, *React. Funct. Polym.*, **2006**, *66*, 1434-1451.
- [41] P. Drabina, J. Svoboda, M. Sedlak, *Molecules*, **2017**, *22*, 865-882.
- [42] C. A. McNamara, M. J. Dixon, M. Bradley, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3275-3300.
- [43] S.-B. Jang, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 1793-1796.
- [44] T. Iwai, T. Harada, K. Hara, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 12322-12326.
- [45] Q. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*, 1438-1511.
- [46] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1725-1727.
- [47] T. D. Bennett, S. Cao, J. C. Tan, D. A. Keen, E. G. Bithell, P. J. Beldon, T. Friscic, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 14546-14549.
- [48] G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science*, **2005**, *309*, 2040-2042.
- [49] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 14176-14177.
- [50] S. S. Chui, S. M. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, *283*, 1148-1150.
- [51] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13850-13851.
- [52] R. Lin, S. Xiang, H. Xing, W. Zhou, B. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *378*, 87-103.
- [53] H. Zhang, J. Li, Q. Tan, L. Lu, Z. Wang, G. Wu, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 18137-18157.
- [54] A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 8134-8172.
- [55] H. Konnerth, B. M. Matsagar, S. S. Chen, M. H. Precht, F. Shieh, K. C. Wu, *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, *416*, 213319-213342.
- [56] K. Manna, T. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6566-6569.
- [57] H. Fei, S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4810-4812.
- [58] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9611-9614.
- [59] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **1999**, *402*, 867-871.
- [60] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3302-3308.

- [61] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3216-3251.
- [62] S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 891-908.
- [63] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9611-9614.
- [64] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 3302-3308.
- [65] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature.*, **2002**, *416*, 304-307.
- [66] K. Nakai, Y. Oumi, H. Horie, T. Sano, H. Yoshitake, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *100*, 328-339.
- [67] M. Sasidharan, S. Fujita, M. Ohashi, Y. Goto, K. Nakashima, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 10422-10424.
- [68] S. Polarz, F. Jeremias, U. Haunz, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 2953-2959.
- [69] K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1839-1842.
- [70] D. Dube, M. Rat, F. Beland, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *111*, 596-603.
- [71] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, T. Asefa, N. Coombs, G. A. Ozin, T. Kamiyama, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1903-1905.
- [72] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, **1999**, *24*, 2539-2540.
- [73] M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11667-11671.
- [74] M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4003-4011.
- [75] N. Ishito, H. Kobayashi, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 15564-15569.
- [76] X. Liu, Y. Maegawa, Y. Goto, K. Hara, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7943-7947.
- [77] K. Matsui, Y. Maegawa, M. Waki, S. Inagaki, Y. Yamamoto, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*, 534-539.
- [78] N. Ishito, K. Nakajima, Y. Maegawa, S. Inagaki, A. Fukuoka, *Catal. Today*, **2017**, *298*, 258-262.
- [79] S. Ishikawa, Y. Maegawa, M. Waki, S. Inagaki, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 4160-4169.
- [80] S. Ishikawa, Y. Maegawa, M. Waki, S. Inagaki, *Appl. Catal. A*, **2019**, *575*, 87-92.
- [81] Y. Naganawa, Y. Maegawa, H. Guo, S. S. Gholap, S. Tanaka, K. Sato, S. Inagaki, Y. Nakajima, *Dalt. Trans.*, **2019**, *48*, 5534-5540.
- [82] T. Himiyama, M. Waki, Y. Maegawa, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 9150-9154.
- [83] Y. Kuramochi, M. Sekine, K. Kitamura, Y. Maegawa, Y. Goto, S. Shirai, S. Inagaki, H. Ishida, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 10301-10309.
- [84] M. Waki, K. Yamanaka, S. Shirai, Y. Maegawa, Y. Goto, Y. Yamada, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 3846-3853.
- [85] S. Yamaguchi, Y. Maegawa, N. Onishi, R. Kanega, M. Waki, Y. Himeda, S. Inagaki, *ChemCatChem*, **2019**, *11*, 4797-5802.
- [86] Q. Zhang, X.-T. Lin, N. Fukaya, T. Fujitani, K. Sato, J.-C. Choi, *Green Chem.*, **2020**, *22*, 8414-8422.
- [87] X.-T. Lin, K. Matsumoto, Y. Maegawa, K. Takeuchi, N. Fukaya, K. Sato, S. Inagaki, J.-C. Choi, *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 9501-9505.

第二章

CO₂の変換反応に用いる均一系亜鉛触媒の開発

2.1 緒言

CO₂は地球温暖化に多大な影響を及ぼす一方で、地球上に最も豊富に存在する再生可能な炭素資源と捉えることもできる。さらに安価で低毒性であるため、CO₂をC1源として付加価値の高い化合物へと化学変換することは社会的に非常に有意義な研究課題と考えられる。しかしながら、CO₂の炭素原子は最も高い酸化状態にあり、熱力学的にも速度論的にも反応性は極めて低い。それにもかかわらず、CO₂をC1源に用いた有機変換反応の開発が盛んに行われ、多くの高活性触媒や反応剤の開発により、CO₂から種々の有用な化合物への変換が可能となっている^[1] (図2-1)。

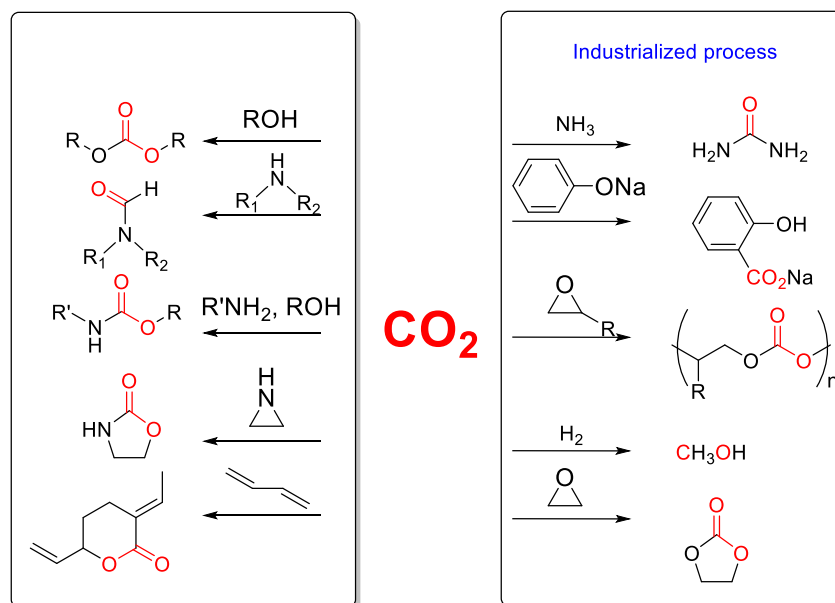


図 2-1. CO₂ を C1 源に用いた有機変換反応

図 2-1 の右に示した例は、すでに工業化されている反応である。例えば、CO₂ とアンモニアを原料とし、加熱加圧条件下で尿素が合成されている^[2]。また、CO₂ とフェノールからのサリチル酸の合成もすでに工業化されており、このサリチル酸は解熱鎮痛薬であるアスピリン（アセチルサリチル酸）をはじめ各種医薬品の合成原料である^[2]。また、CO₂ とエポキシドを反応させて、炭酸エステルを合成する反応も工業化されている^[3]。この反応で得られた炭酸エステルは、リチウムイオン二次電池の電解液やポリカーボネートの原料などとして幅広く用いられている。

一方、図 2-1 の左に示した反応例のように、工業化には至っていないものの、現在では CO₂ を原料に用いる数多くの変換反応が開発されている。その中の 1 つに、還元剤であるヒドロシランの存在下で CO₂ とアミンからホルムアミドを合成する反応がある (図 2-2)^[4]。この反応で得られるホルムアミドは溶媒や医薬品、染料、顔料、その他有機合成用中間原料として幅広い産業分野で使用されている有用な化合物であり、反応の進行に触媒を必要とすることから、触媒開発が活発に行われている。

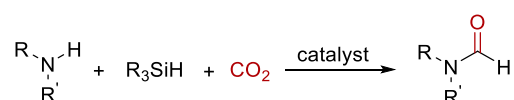


図 2-2. CO₂ とヒドロシランによるアミンの N-ホルミル化

2012年にCantatらが、二環式のグアニジン型有機塩基 TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) が、アミンと CO₂、ヒドロシランからホルムアミドを得る反応の触媒として機能することを報告して以来^[5]、様々な触媒が開発されてきた。有機塩基触媒だけでなく、イオン液体や無機塩、金属錯体、高極性溶媒などがこの反応に触媒活性を示すことが報告されている^[4]。

一般に、CO₂とヒドロシランを用いるアミンの *N*-ホルミル化は、**図 2-3** に示した 2 段階の反応で進行することが知られている^[4]。まず、触媒の存在下、形式的には CO₂ が Si-H 結合に挿入することで、中間体であるギ酸シリルが形成される (**ステップ 1**)。触媒の作用機序に応じていくつかの反応機構が提唱されているが、触媒がルイス酸として作用する場合には、ヒドロシランの Si-H 結合が活性化され、ここに CO₂ が挿入することでギ酸シリルが得られる。このギ酸シリルは比較的高い求電子性を持つことから、アミン類のように十分な求核性を有している窒素求核剤とは、触媒の関与がなくとも反応することができ、目的とするホルムアミドが生成する (**ステップ 2**)。本反応を収率および選択性良く進行させるためのポイントがいくつかある。(1) ステップ 1 の生成物であるギ酸シリルは、ヒドロシランでさらに段階的に還元されてジシリルアセタール→メトキシシラン→メタンへと変換される。(2) ステップ 2 の生成物であるギ酸アミドは、ヒドロシランでさらに還元されて *N*-メチル化体へと変換される。(3) 窒素求核剤がステップ 1 を促進する触媒を阻害することがある。これらのことを考慮した上で、触媒やヒドロシランの種類、反応条件を設定する必要がある。また、ステップ 2 において、窒素求核剤が十分な求核性を有していない場合にはステップ 2 を促進するための触媒が必要となる。

ステップ 1



ステップ 2

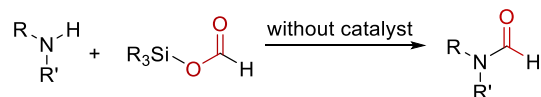


図 2-3. CO₂ とヒドロシランを用いるアミンの *N*-ホルミル化の反応ルート

崔らは、酢酸亜鉛と 1,10-フェナントロリン (phen) からなる触媒 (Zn(OAc)₂/phen) がヒドロシランの活性化に関与し、CO₂ との反応で、ギ酸シリルを与えることを見出している (**図 2-4**)^[6]。ヒドロシランとしてはジフェニルシラン (Ph₂SiH₂) が用いられており、温和な反応条件下 (25 °C, 1 MPa CO₂) において、ギ酸シリルの過剰還元を効果的に抑制することで、高収率かつ高選択的に目的とするギ酸シリルを得ることに成功している。

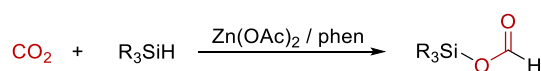


図 2-4. Zn(OAc)₂/phen による CO₂ とヒドロシランを用いたギ酸シリルの合成

さらに崔らは、 $\text{Zn(OAc)}_2/\text{phen}$ を触媒として用いて、アミンと CO_2 、オルトケイ酸テトラメチル (Si(OMe)_4) からカルバメートを合成することにも成功している (図 2-5) [7]。この反応においては、 $\text{Zn(OAc)}_2/\text{phen}$ 触媒が、アミンの活性化に関与すると考えられている。

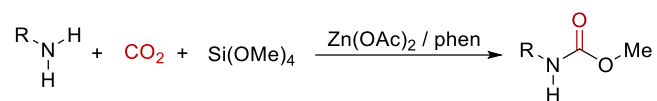


図 2-5. $\text{Zn(OAc)}_2/\text{Phen}$ による CO_2 、アミンと TMOS を用いたカルバメートの合成

著者は、 $\text{Zn(OAc)}_2/\text{phen}$ が CO_2 とヒドロシランからのギ酸シリルの合成反応を触媒し、なおかつアミンの活性化にも関与する、というこれら 2 つの先行研究に基づいて、 $\text{Zn(OAc)}_2/\text{phen}$ がアミンの *N*-ホルミル化反応のみならず、アミン類に比べて求核性の低い、アミド類やカルバメート類の *N*-ホルミル化にも適用可能ではないかと考えて検討を行うことにした (図 2-6)。

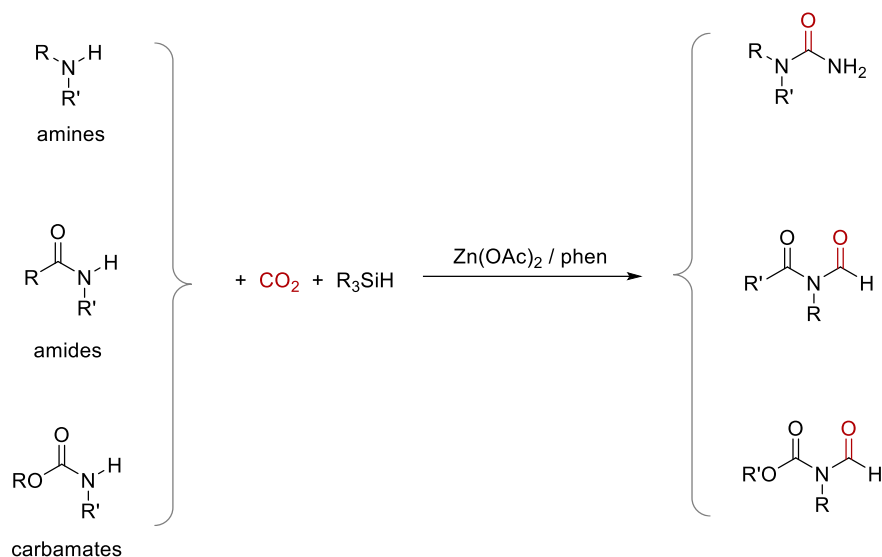


図 2-6. $\text{Zn(OAc)}_2/\text{phen}$ によるアミン、アミドとカルバメートの *N*-ホルミル化

さらに、先述した通り、*N*-ホルミル化生成物をヒドロシランによって還元することで、*N*-メチル化生成物を得ることができることから、 $\text{Zn(OAc)}_2/\text{phen}$ 触媒を用いて反応条件を精査することで、*N*-ホルミル化生成物と *N*-メチル化生成物を選択的に作り分ける検討も行った (図 2-7)。

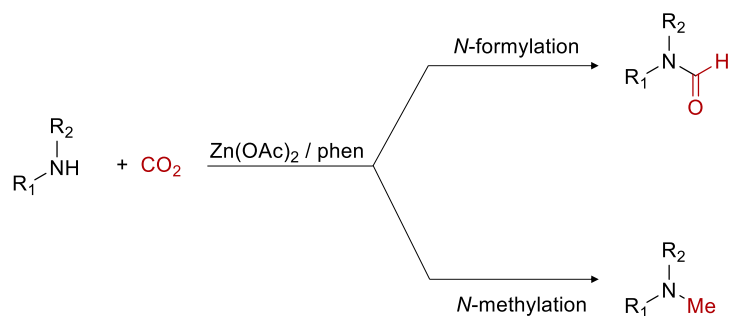
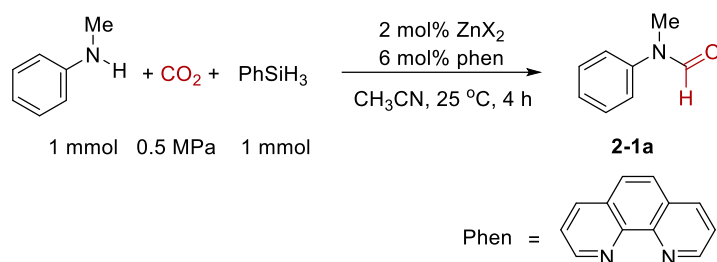


図 2-7. $\text{Zn(OAc)}_2/\text{phen}$ による選択的なアミンの *N*-ホルミル化と *N*-メチル化

2.2 亜鉛触媒の検討

アミンに *N*-メチルアニリンを、ヒドロシラン還元剤にフェニルシラン (PhSiH_3) を用い、0.5 MPa CO_2 、反応温度 25 °C、反応時間 4 h を標準条件とし、種々の亜鉛触媒を用いて *N*-メチル-*N*-フェニルホルムアミド (**2-1a**) の合成を検討した (表 2-1)。触媒に $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ のみを用いた場合、目的とする *N*-ホルミル化反応は全く進行しなかったが (エントリー 1)、配位子として 1,10-フェナントロリン (phen) を Zn に対して 3 当量添加したところ、92%の高収率で目的生成物 **2-1a** を与えた (エントリー 2)。このことから、この反応においては配位子の添加が不可欠であることが分かった。phen の存在下で、ほかの亜鉛化合物である ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 、 ZnSO_4 及び $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ を用いたところ、いずれも痕跡量もしくは低収率で目的化合物 **2-1a** を与えた (エントリー 3~7)。一方、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ と同じく亜鉛カルボキシレートである $\text{Zn}(\text{OPiv})_2$ (OPiv = pivalate ($\text{OCO}t\text{Bu}$)) を用いたところ、83%の収率で目的生成物 **2-1a** が得られた (エントリー 8)。以上の実験結果から、phen 配位子と対アニオンにカルボキシレートを有する亜鉛触媒が本反応にとって有効であることが分かった。

表 2-1. 亜鉛触媒の調査



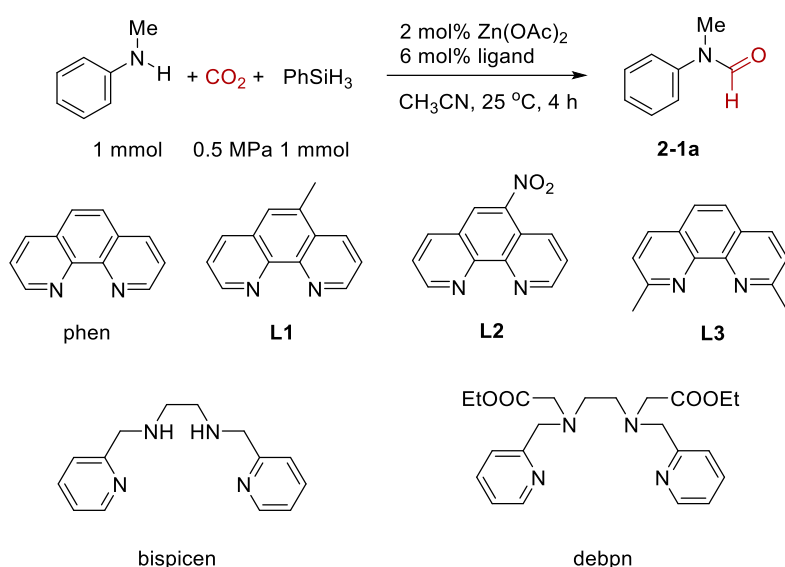
Entry	cat.	Yield (%) ^b
1	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	trace
2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$	92
3	$\text{ZnCl}_2/\text{phen}$	11
4	$\text{ZnBr}_2/\text{phen}$	trace
5	ZnI_2/phen	trace
6	$\text{ZnSO}_4/\text{phen}$	38
7	$\text{Zn}(\text{OTf})_2/\text{phen}$	trace
8	$\text{Zn}(\text{OPiv})_2/\text{phen}$	83

^a Reaction conditions: *N*-Methylaniline (1 mmol), CO_2 (0.5 MPa), PhSiH_3 (1 mmol), Zn salt (0.02 mmol, 2 mol%), phen (0.06 mmol, 6 mol%), CH_3CN (3 mL), 25 °C, 4 h. ^b The yield was determined by ^1H NMR in CDCl_3 using mesitylene as the internal standard.

2.3 配位子の検討

次に、ほかの N 系配位子を用いて検討を行った (表 2-2)。1,10-フェナントロリンの 5 位に電子供与基であるメチル基を導入した 5-メチル-1,10-フェナントロリン (**L1**) を用いたところ、phen を用いた結果と同様に高い収率で目的物を与えたが (エントリー 2)、電子吸引基であるニトロ基を導入した 5-ニトロ-1,10-フェナントロリン (**L2**) を用いたところ、収率が大幅に低下した (エントリー 3)。また、配位窒素原子に隣接する 2 位と 9 位にメチル基を持つ 2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン (**L3**) を配位子として用いた場合も、低収率 (22%) で目的生成物を与えた (エントリー 4)。さらに、四座配位子である bispicen (*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine) と最大で六座配位子となる debpn (*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-bis(ethylacetate)-1,2-ethanediamine) を用いた場合は、phen を用いた場合に比べて収率は若干低下した (エントリー 5・6)。以上の結果から、phen を最適な配位子として次の検討に進んだ。

表 2-2. 配位子の調査



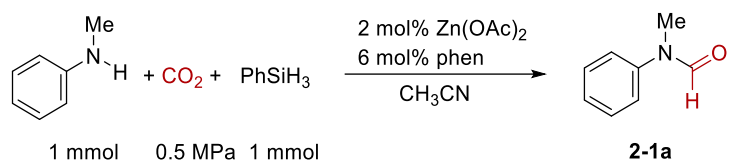
Entry	Ligand	Yield (%) ^b
1	phen	92
2	L1	90
3	L2	28
4	L3	22
5	bispicen	78
6	debpn	69

^a Reaction conditions: *N*-Methylaniline (1 mmol), CO₂ (0.5 MPa), PhSiH₃ (1 mmol), Zn(OAc)₂ (0.02 mmol), ligand (0.06 mmol), CH₃CN (3 mL), 25 °C, 4 h. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

2.4 触媒活性の検討

触媒量、反応温度、反応時間を変更することによって、触媒活性と耐久性の評価を行った (表 2-3)。

表 2-3. Zn(OAc)₂/Phen の触媒活性の調査



Entry	cat. (mmol)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%) ^b	TON
1	2×10 ⁻²	25	4	92	46
2	2×10 ⁻³	25	4	30	150
3	2×10 ⁻³	50	4	82	410
4	2×10 ⁻³	75	4	87	435
5	2×10 ⁻³	25	72	87	435
6	2×10 ⁻⁴	50	4	13	650
7	2×10 ⁻⁴	75	4	37	1,850
8	2×10 ⁻⁴	100	4	71	3,550
9	2×10 ⁻⁴	50	72	92	4,600
10	2×10 ⁻⁵	75	4	9	4,500
11	2×10 ⁻⁵	100	4	60	30,000
12	2×10 ⁻⁵	125	4	91	45,500
13	2×10 ⁻⁵	75	72	90	45,000
14	2×10 ⁻⁶	100	4	29	145,000
15	2×10 ⁻⁶	125	4	51	255,000
16	2×10 ⁻⁶	150	4	77	385,000
17	2×10 ⁻⁶	100	72	70	350,000

^a Reaction conditions: *N*-Methylaniline (1 mmol), CO₂ (0.5 MPa), PhSiH₃ (1 mmol), Zn(OAc)₂ (0.02 mmol), phen (0.06 mmol), CH₃CN (3 mL). The reduced amount catalyst was diluted from a concentrated solution. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

触媒量を 2×10^{-2} mmol (2 mol%) から 2×10^{-3} 、 2×10^{-4} 、 2×10^{-5} 、 2×10^{-6} mmol と減らし、反応時間と反応温度を適宜調整して触媒回転数 (TON: turnover number) を測定した。標準条件である 25 °C、4 h の条件下、触媒量を 2×10^{-3} mmol (0.2 mol%) に減らしたところ、低収率 (30%) で目的生成物を与え、この時の TON は 150 であった (エントリー 2)。そこで、反応温度を 25 °C から 50 °C や 75 °C に昇温したところ、収率がそれぞれ 82%、87% に改善した (エントリー 3・4)。反応温度を 25 °C のままで、反応時間を 4 h から 72 h に延長した場合にも、収率が 87% まで改善したことから、触媒は失活しておらず、25 °C では反応速度が遅いことがわかった (エントリー 5)。さらに触媒量を 2×10^{-6} mmol (0.0002 mol%) まで減らし、反応温度を 150 °C まで昇温したところ、反応時間 4 h で目的生成物が 77% の収率で得られ、この時の TON は最大の 385,000 に到達した (エントリー 16)。反応温度が 100 °C の場合、反応時間 4h では収率 29% (TON 145,000) に止まったが、反応時間を 72h まで延長することで収率 70% (TON 350,000) が達成された (エントリー 14・17)。以上の結果から、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒は *N*-メチルアニリンの *N*-ホルミル化反応に非常に高い触媒活性と触媒安定性を示すことが分かった。

2.5 基質適用範囲の検討

2.5.1 第二級アミンの *N*-ホルミル化

Zn(OAc)₂/phen 触媒 (2 mol%) を用い、フェニルシラン 1 当量、CO₂ (0.5 MPa)、反応温度 25 °C、反応時間 4 h を標準条件として、種々の第二級アミンの *N*-ホルミル化について、基質適用範囲を検討した。図 2-8 に結果を示すように、本触媒は様々な置換基を導入した第二級アミンの *N*-ホルミル化反応に適用可能であり、対応する *N*-ホルムアミド生成物が 73%~96% の高い収率で得られた。窒素上のベンゼン環のパラ位に電子供与基を導入した 4-メトキシ-*N*-メチルアニリンと 4-メチル-*N*-メチルアニリンを基質として用いた場合は、*N*-メチルアニリンを用いた際と同様に高い収率で目的物が得られることが分かった (2-2a (85%), 2-3a (96%))。しかしながら、電子求引基を導入した 4-クロロ-*N*-メチルアニリンを用いたところ、2-4a の収率が 74% に低下した。原因としては、電子求引基を導入した場合、窒素上の電子密度が下がって求核性が低下するためだと考えている。*N*-メチルアニリンのメチル基をエチル基に置換した *N*-エチルアニリンを基質として用いたところ、収率 (2-6a (94%)) の低下は見られなかったが、より立体障害の大きな置換基であるイソプロピル基あるいは *n*-ブチル基を導入した基質では、収率が減少することが分かった (2-7a (18%), 2-8a (80%))。特に、イソプロピル基を導入した場合に収率の低下が著しかったが、反応時間を 24 h に延長することで 66% まで収率を改善することができた。このことから、求核剤である窒素の付近の立体障害が本反応の進行に影響を及ぼすことが分かった。また、二重結合を導入した基質を用いても、二重結合が反応に影響することなく目的生成物 (2-9a) を 80% の収率で与えた。また、環状化合物であるキノリンとインドールを基質として用いた場合も反応は円滑に進行し、目的生成物がそれぞれ 73% (2-10a) と 87% (2-11a) で得られた。また、本触媒系は芳香族アミン類のみならず、脂肪族アミン類 (2-12a と 2-13a) にも適用可能であった。

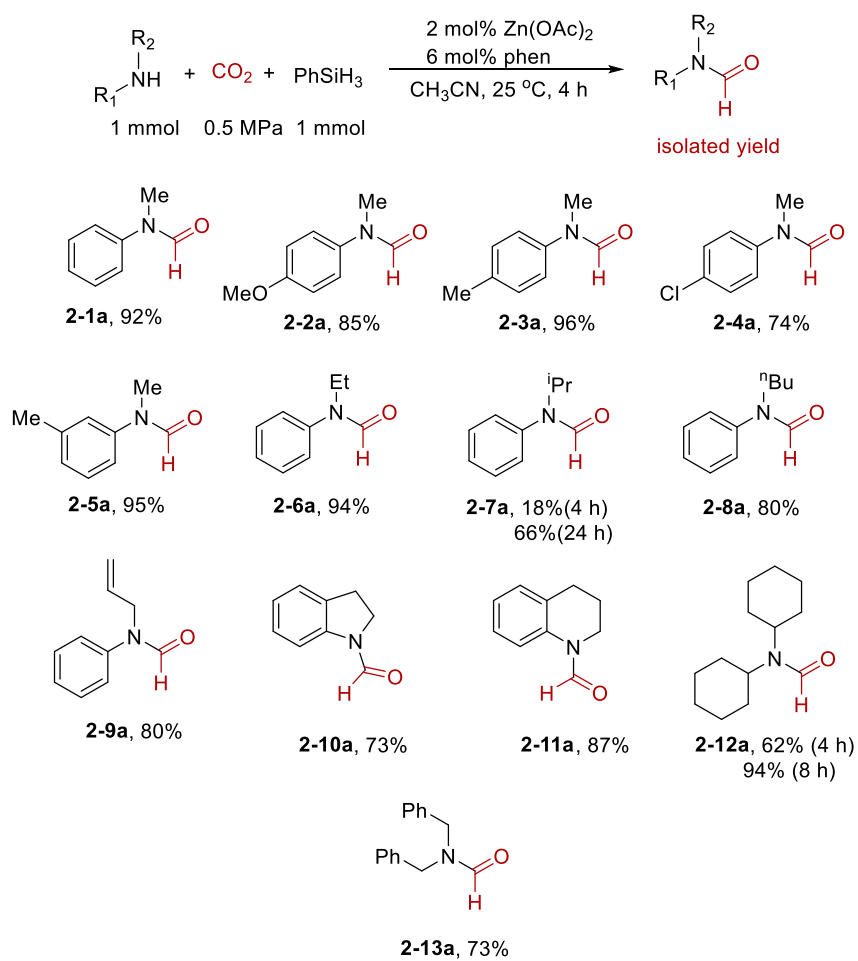


図 2-8. 第二級アミンの *N*-ホルミル化

2.5.2 第一級アミドの *N*-ホルミル化

アミドは窒素上の非共有電子対が隣接するカルボニル基と共鳴するため、窒素上の電子密度が大幅に減少し、対応するアミンより求核性が弱い。先述した通り、崔らは $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒が、アミンの活性化に関与することを見出している^[7]。そこで、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒を用いれば、アミドを活性化することにより、*N*-ホルミル化を同様に達成できるのではないかと考え、第一級アミドの *N*-ホルミル化の検討を行った。

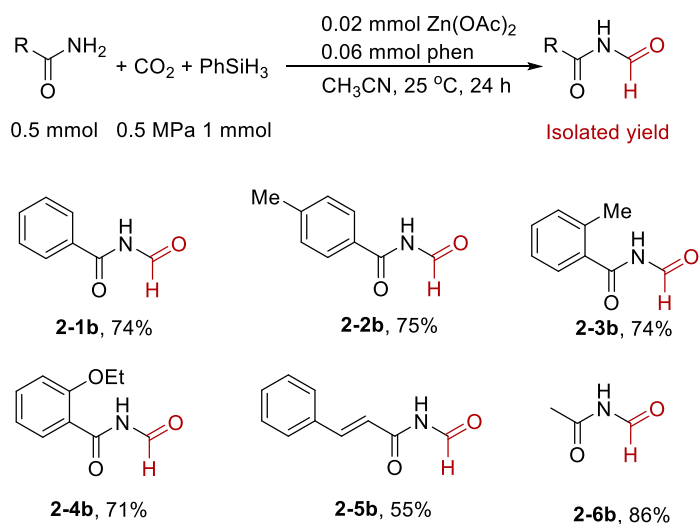


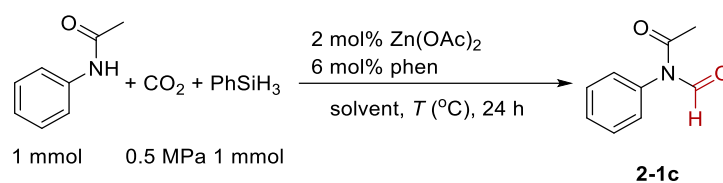
図 2-9. 第一級アミドの *N*-ホルミル化

触媒量を 4 mol%とし、反応時間を 24 h まで伸ばし、さらにフェニルシランをアミドに対して 2 当量用いることにより、様々な置換基を導入した第一級アミドの *N*-ホルミル化反応が進行し、対応する *N*-ホルムアミド生成物 (2-1b~2-6b) が 55%~86%の収率で得られた。

2.5.3 第二級アミドの *N*-ホルミル化

第二級アミドであるアセトアニリドの *N*-ホルミル化反応の検討を行った (表 2-4)。これまでの基質適用範囲の検討と同様に、アセトニトリルを溶媒とし、反応温度 25 °C、反応時間 24 h の条件で反応を行ったが、目的生成物 (2-1c) が僅か 15% の収率で得られた (エントリー 1)。そこで、反応温度を 80 °C まで上げて検討したところ、ホルムアミド生成物の収率が 27% となった (エントリー 2)。一方、溶媒をトルエンに変更して検討を行ったところ、反応温度 25 °C、反応時間 24 h の条件では反応がほとんど進行していなかったが (エントリー 4)、反応温度を 100 °C まで昇温したところ、高収率 (87%) で目的生成物を与えた (エントリー 5)。また、同様に反応温度 100 °C、反応時間 24 h の条件で、溶媒にジオキサン、THF、酢酸エチルをそれぞれ用いて検討してみたが (エントリー 6~8)、トルエンを溶媒とした場合より収率が低かったため、トルエンを最適溶媒として次の基質適用範囲の検討に進むことにした。

表 2-4. 第二級アミドの *N*-ホルミル化の条件検討



Entry	Temp. (°C)	Solvent	Yield (%) ^b
1	25	CH ₃ CN	15
2	80	CH ₃ CN	27
3	25	Toluene	trace
4	80	Toluene	76
5	100	Toluene	87
6	100	Dioxane	82
7	100	THF	58
8	100	EtOAc	41

^a Reaction conditions: Acetanilide (1 mmol), CO₂ (0.5 MPa), PhSiH₃ (1 mmol), Zn(OAc)₂ (0.02 mmol), phen (0.06 mmol), Solvent (3 mL), 24 h. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

第二級アミドの *N*-ホルミル化の基質適用範囲の検討結果を図 2-10 に示す。本触媒は種々の第二級アミドの *N*-ホルミル化反応に適用可能であり、対応する *N*-ホルムアミド生成物が 81%~99%の高収率で得られた。R¹ がアリール基、R² がメチル基の第二級アミドの場合、R¹ のベンゼン環が無置換あるいはパラ位に電子供与基を導入した基質を用いた際に、反応がスムーズに進行することが分かった (87% (**2-1c**), 91% (**2-2c**), 81% (**2-3c**))。また、R² がフェニル基あるいは長鎖アルキル基の基質を用いても目的生成物がそれぞれ 87% (**2-4c**) と 99% (**2-5c**) の高い収率で得られた。

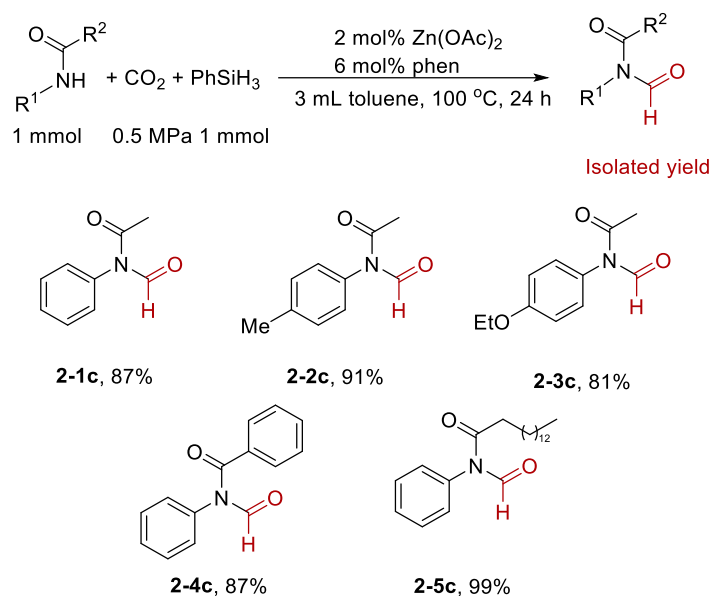


図 2-10. 第二級アミドの *N*-ホルミル化

2.5.4 カルバメートの *N*-ホルミル化

次に、求核性の低いカルバメートの *N*-ホルミル化の検討を行った。反応温度 100 °C、反応時間 24 h の条件下、トルエンを溶媒とし、CO₂ (0.5 MPa) とフェニルシランの存在下で 2 mol% の Zn(OAc)₂/phen 触媒を用いてカルバメートの *N*-ホルミル化反応の基質適用範囲の検討を行った (図 2-11)。その結果、本触媒は種々のカルバメートの *N*-ホルミル化反応にも適用可能であり、対応する *N*-ホルムアミド生成物が 63%~84%の収率で得られることがわかった。R¹ がアリール基、R² がメチル基のカルバメートにおいては、R¹ のベンゼン環が無置換あるいはベンゼン環のパラ位に電子供与基または電子吸引基を導入した基質を用いた場合、いずれも反応がスムーズに進行し、高い収率で目的生成物を与えることが分かった (73% (2-1d), 79% (2-2d), 84% (2-3d), 74% (2-4d))。一方、R² に立体障害のより大きなエチル基やイソプロピル基を導入したカルバメートを基質に用いた場合には、反応温度 100 °C では十分な収率で目的物を得ることはできなかったが、120 °C まで昇温して反応させたところ、対応するホルムアミドの生成物をそれぞれ 63% (2-5d) と 77% (2-6d) の良好な収率で得ることができた。

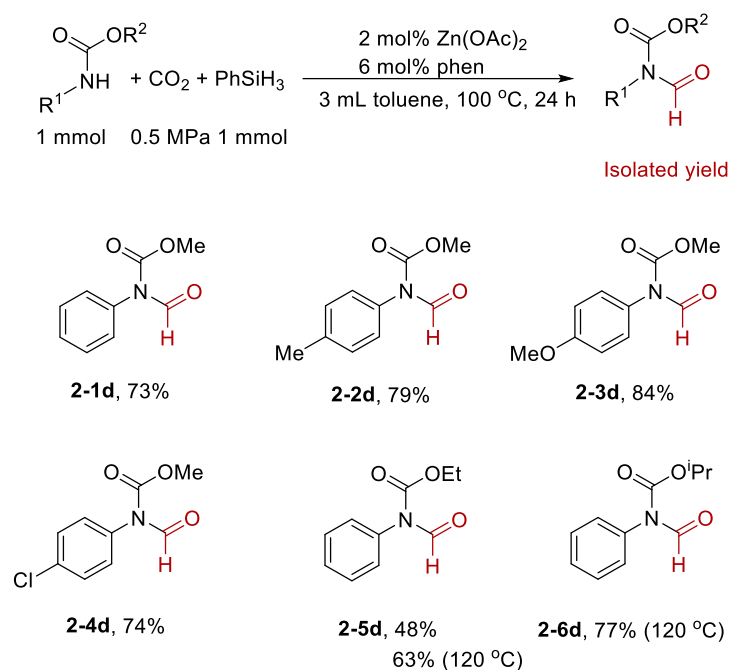


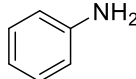
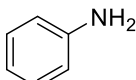
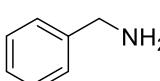
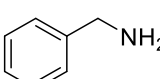
図 2-11. カルバメートの *N*-ホルミル化

2.5.5 第一級アミンの選択的モノ-とダブル-*N*-ホルミル化

2.5.5.1 モノ-*N*-ホルミル化

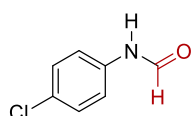
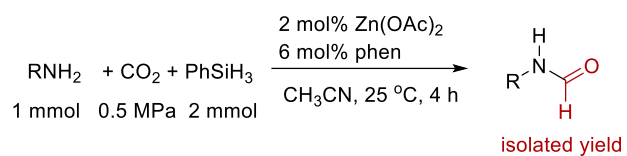
次に、第一級アミンのモノ-*N*-ホルミル化の検討を行った (表 2-5)。反応温度 25 °C、反応時間 4 h の条件下でフェニルシランの当量がモノ-*N*-ホルミル化生成物の収率に与える影響について調査を行った。アニリンを基質として用いたところ、フェニルシランが 1 当量の場合、モノ-*N*-ホルミル化生成物の収率が 48%であったが (エントリー 1)、フェニルシランを 2 当量に増加したところ、収率が 74%に向上した (エントリー 2)。脂肪族アミンであるベンジルアミンを用いた場合にも同様の結果が得られ、フェニルシランを 1 当量用いたところ、収率は 24%と低かったが (エントリー 3)、2 当量に増やしたところ、収率が 97%に向上した (エントリー 4)。以上の結果から、第二級アミンより求核性の弱い第一級アミンの *N*-ホルミル化を進行させるために、過剰量のフェニルシランを用いることが有効であることが分かった。

表 2-5. 第一級アミンのモノ-*N*-ホルミル化の条件検討

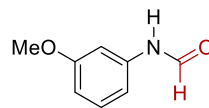
Entry	Substrate	PhSiH ₃ amount (mmol)	Yield (%) ^b
1		1	48
2		2	74
3		1	24
4		2	97

^a Reaction conditions: substrate (1 mmol), CO₂ (0.5 MPa), Zn(OAc)₂ (0.02 mmol), phen (0.06 mmol), CH₃CN (3 mL), 25 °C, 4 h. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

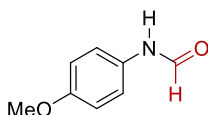
次に、アニリンのベンゼン環に置換基を導入した基質を用いて基質適用範囲の検討を行った (図 2-12)。基質によって最適反応時間が異なるが、本触媒は様々な置換基を導入したアニリン誘導体のモノ-*N*-ホルミル化反応に適用可能であり、中程度の収率 (58%~68%) ではあるが対応するモノ-*N*-ホルムアミド生成物を得ることができた。



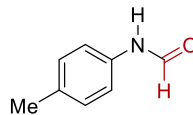
2-3e, 68% (3 h)



2-4e, 58% (1 h)



2-5e, 65%



2-6e, 64% (2 h)

図 2-12. 第一級アミン（アニリン誘導体）のモノ-*N*-ホルミル化

2.5.5.2 ダブル-N-ホルミル化

次に、第一級アミンのダブル-N-ホルミル化の検討を行った (図 2-13)。ダブル-N-ホルミル化を進行させるために、フェニルシランをアミンに対して 4 当量用い、さらに反応時間を 24h まで伸ばした。以上の条件を最適条件とすることで、様々な置換基を導入した第一級アミンのダブル-N-ホルミル化反応が進行し、対応するダブル-N-ホルミル化生成物が 73%~91%の収率で得られた。また、芳香族のみならず、脂肪族アミンであるベンジルアミンにも適用可能であった。

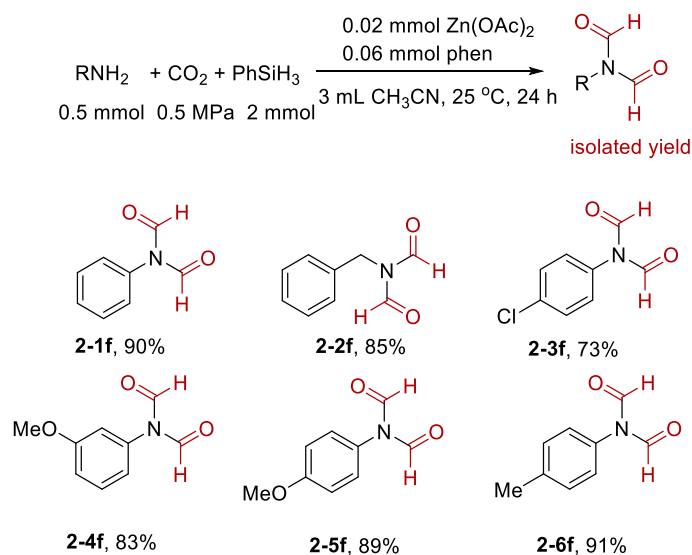


図 2-13. 第一級アミンのダブル-N-ホルミル化

2.6 アミンの *N*-メチル化

CO₂はヒドロシラン、アミンとの反応によりホルムアミドを与えるが、ここで得られたホルムアミドをさらにヒドロシランによって還元することで *N*-メチル化生成物を得ることができる (図 2-14)。そのため、*N*-メチル化を選択的に行うには、還元剤であるヒドロシランを過剰量用いる必要があるとともに、ホルムアミドをさらに還元するためにより高い反応温度が必要になるものと予想される。

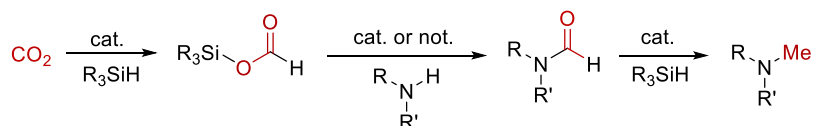
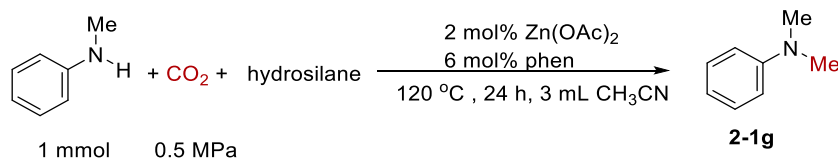


図 2-14. CO₂ とヒドロシランを用いるアミンの *N*-メチル化の反応ルート

そこで、反応温度 120 °C、反応時間 24 h を標準条件とし、*N*-メチルアニリンの *N*-メチル化の検討を行った (表 2-6)。しかしながら、3 当量のフェニルシランを用いた際には、生成物が僅か 34% の収率で得られるのみであった (エントリー 1)。そこで、フェニルシランの代わりにより反応性の低いジフェニルシラン (4 当量) を用いた結果、*N*-メチル生成物を高い収率 (92%) で得ることができた (エントリー 2)。フェニルシランを用いた際の収率が低かった原因はフェニルシランの反応性が高すぎるため、CO₂ との反応でほとんど消費され、その結果ホルムアミドを還元するためのヒドロシランが系中にほとんど存在しなくなり、*N*-メチル化生成物を与えなかったためだと考えている。一方、ジフェニルシランを用いた場合、CO₂ との反応が比較的遅いため、系中にジフェニルシランが残っており、ホルムアミドの還元が問題なく進行したと考えている。

表 2-6. アミンの *N*-メチル化の条件検討



Entry	Hydrosilane	Hydrosilanes amount (mmol)	Yield (%) ^b
1	PhSiH ₃	3	34
2	Ph ₂ SiH ₂	4	92

^a Reaction conditions: *N*-methylaniline (1 mmol), CO₂ (0.5 MPa), Zn(OAc)₂ (0.02 mmol), phen (0.06 mmol), CH₃CN (3 mL), 120 °C, 24 h. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

次に、反応温度 120 °C、反応時間 24 h を最適条件とし、CO₂ (0.5 MPa) とジフェニルシラン (4 当量) の存在下で各種二級アミンの *N*-メチル化の基質適用範囲を検討した。得られた結果を図 2-15 に示す。Zn(OAc)₂/phen 触媒は *N*-ホルミル化のみならず、様々な置換基を導入したアミン誘導体の *N*-メチル化に

も適用可能であり、対応する *N*-メチル化生成物を 63%~99%の収率で与えた。ベンゼン環のパラ位に電子供与基を導入した 4-メトキシ-*N*-メチルアニリンと 4-メチル-*N*-メチルアニリンを基質として用いた場合は、*N*-メチルアニリンを用いた結果と比べると、収率がほぼ同じであることが分かった。しかしながら、電子求引基を導入した 4-クロロ-*N*-メチルアニリンを用いた結果、収率が 63% (**2-4g**) と低下した。原因は、クロロ基の電子求引効果により窒素上の電子密度が下がって求核性が弱くなったためだと考えている。また、*N*-メチルアニリンのメチル基をエチル基に置換した *N*-ブチルアニリンとフェニル基に置換したジフェニルアミンを用いた結果、それぞれ 99% (**2-5g**) と 77% (**2-6g**) の収率で目的生成物を与えた。また、アリル基で置換した場合も、二重結合が反応せずに対応する *N*-メチル化生成物を 84% (**2-7g**) の収率で与えた。また、キノリンとインドールを基質として用いたところ、*N*-メチル化反応が同様に進行し、目的生成物がそれぞれ 79% (**2-8g**) と 65% (**2-9g**) で得られた。本触媒系は芳香族アミンのみならず、脂肪族アミンの *N*-メチル化にも適用可能であった。

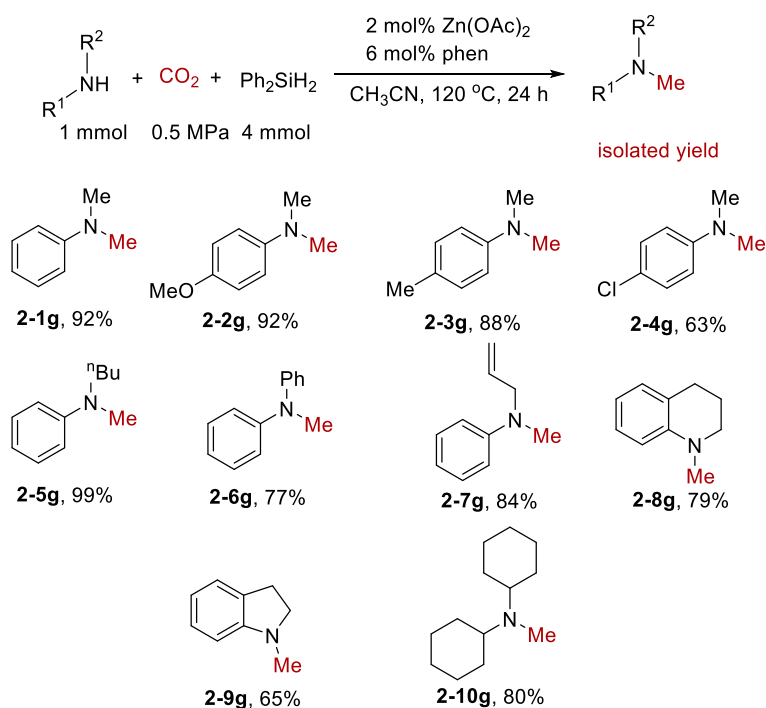


図 2-15. 第二級アミンの *N*-メチル化

2.7 スケールアップの検討

N-メチルアニリンのホルミル化反応のスケールアップの検討を行った。スケールアップに際して、オートクレーブの代わりに三口フラスコを反応容器に用いて、0.5 MPa の CO₂ 加圧条件ではなく、CO₂ バブリングにより、反応を評価した。10 mmol の *N*-メチルアニリン、10 mmol のフェニルシランを基質に用いた際の反応時間と得られた収率の関係を図 2-16 に示す。これまでの CO₂ 加圧条件下 1 mmol のスケールでの結果とほぼ一致し、4 h で目的生成物が 80% の収率で得られた。反応時間を 8 h まで伸ばしたところ、収率は 83% に達した。以上の結果から、本触媒系は、CO₂ を加圧する必要はなく、バブリング条件でも適用可能であり、さらにはグラムスケールでの実施も可能であることが分かった。

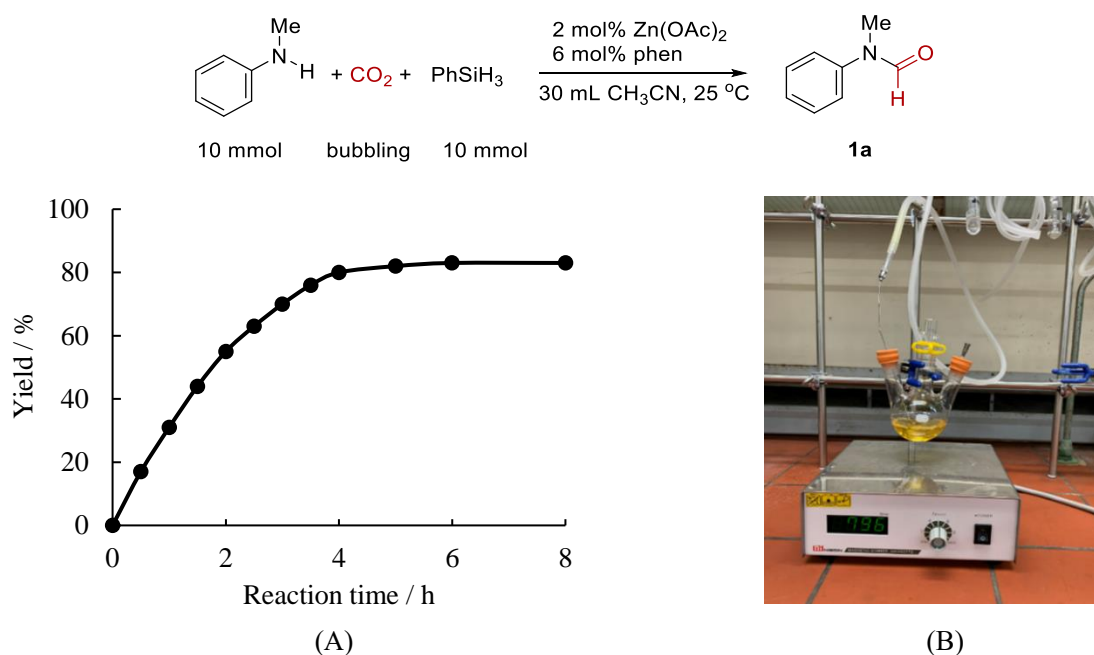


図 2-16. Zn(OAc)₂/phen 触媒によるグラムスケールでのアミンの *N*-ホルミル化：
 (A) 収率の経時変化 (B) 装置図

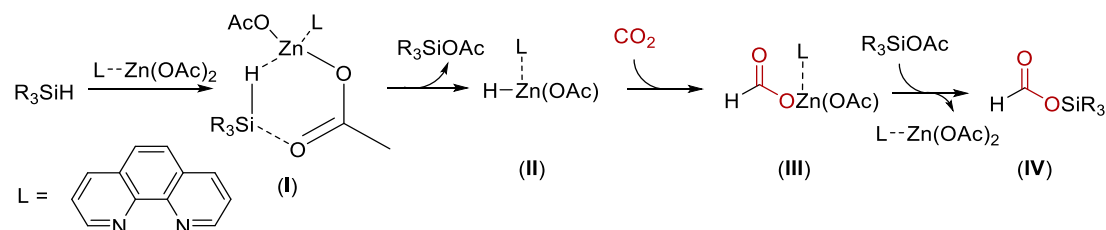
2.8 反応メカニズムの考察

Zn(OAc)₂/phen 触媒を用いる *N*-ホルミル化反応は、以下のメカニズムで進行するものと考えている。
ステップ 1：酢酸亜鉛の亜鉛原子はルイス酸として働き、ヒドロシランのヒドリドと結合することによって Si-H 結合を活性化させる。それと同時に、酢酸亜鉛のアセテート基上のカルボニル酸素がルイス塩基としてヒドロシランのケイ素原子と結合し、Si-H 結合をさらに活性化させる。その結果、亜鉛ヒドリド錯体 (II) が生成し、この Zn-H 結合に CO₂ が挿入することでギ酸亜鉛 (III) を与え、最終的にはギ酸シリル (IV) を与える^[8]。

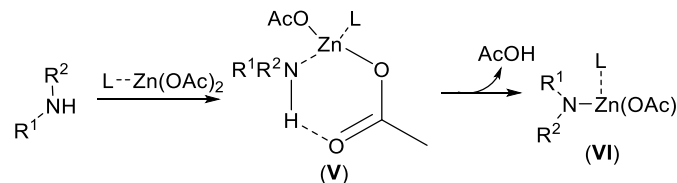
ステップ 2：酢酸亜鉛の亜鉛原子はルイス酸として働き、アミンが配位する。さらにアセテート基上のカルボニル酸素が配位によって活性化されたアミン水素を引き抜くことで、亜鉛アミド中間体 (VI) を与える^[7]。

ステップ 3：亜鉛アミド中間体 (VI) はギ酸シリル (IV) を求核攻撃し、カルボニル基への付加-脱離を経て、目的とするホルムアミド (VII) を与える。

ステップ 1：ヒドロシランの活性化



ステップ 2：アミン（誘導体）の活性化



ステップ 3：ギ酸シリルと亜鉛アミド錯体との反応

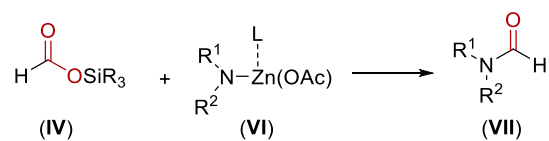


図 2-17. Zn(OAc)₂/phen による *N*-ホルミル化の推定メカニズム

ステップ 1 に関しては、Si-H 結合の活性化がすでに多くの文献で報告されている^[8]。一方、**ステップ 2** の N-H 結合の活性化については、崔らが同じ触媒である Zn(OAc)₂/phen を用いて CO₂ からカルバメート合成する研究で報告しているが^[7]、Zn(OAc)₂/phen 触媒が本反応の N-H 結合の活性化に関与するかどうかは不明だったため、次にその検証を行った。

本反応に用いたフェニルシランは反応性が高く、生成するギ酸シリルの単離が困難だったため、より反応性の低いジフェニルシランに由来するギ酸シリル (Ph₂Si(OCHO)₂) を図 2-18 に示した方法で合成し、次の検討に用いた^[9]。

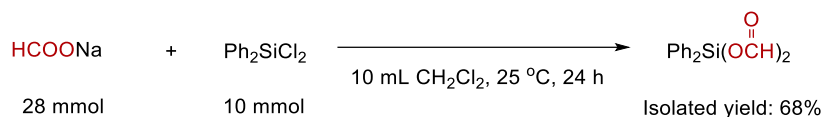
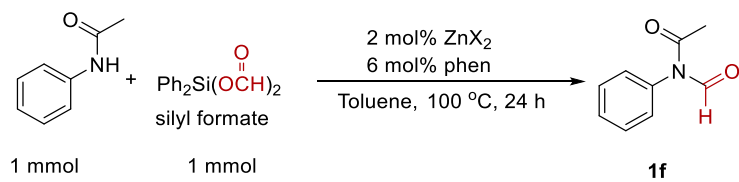


図 2-18. ギ酸シリルの別途合成法

反応温度 100 °C、反応時間 24 h にて、 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCHO})_2$ とアセトアニリドを反応させたところ、無触媒の場合では反応が全く進行しないことが分かった (表 2-7. エントリー 1)。しかしながら、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ を触媒として用いたところ、ホルムアミド生成物が 21%の収率で得られた (エントリー 2)。さらに、配位子である phen を添加したところ、収率がさらに 32%に向上した (エントリー 3)。以上の結果から、ステップ 2 において $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒が N-H 結合の活性化にも関与することが示唆された。また、別の亜鉛化合物である ZnCl_2 と $\text{ZnCl}_2/\text{phen}$ 触媒を用いた場合にも反応は進行したが、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ を用いた場合に比べて収率は低かった (エントリー 2・6)。これらの結果から、図 2-17 に示したように、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ のアセテート基が N-H 結合の活性化にも関与しているものと考えている。

表 2-7. ギ酸シリルとアミドとの反応に触媒効果の調査



Entry	cat.	Ligand	Yield (%) ^b
1	-	-	0
2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	-	21
3	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	phen	32
4 ^c	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	phen	31
5	ZnCl_2	-	2
6	ZnCl_2	phen	3

^a Reaction conditions: Acetanilide (1 mmol), $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCHO})_2$ (1 mmol), ZnX_2 (0.02 mmol), phen (0.06 mmol), Toluene (3 mL), 100 °C, 24 h. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl_3 using mesitylene as the internal standard. ^c In the presence of CO_2 (0.5 MPa).

2.9 結言

本章では $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒が CO_2 とヒドロシランの存在下でアミンの *N*-ホルミル化の優れた触媒となることを見出した。既知の反応メカニズムでは触媒がヒドロシランと CO_2 との反応過程において、ヒドロシランの **Si-H** 結合の活性化にのみ関与しているものと提唱されている。一方、本研究で中間体であるギ酸シリルを単離し、それを用いて求核性の低いアミドと反応させる検討を行った結果、今回開発した触媒は **Si-H** 結合の活性化だけではなく、アミンの **N-H** 結合の活性化にも関与することが示唆された。そのため、今回開発した触媒は、アミン類だけでなく、反応性が低いためこれまでにほとんど報告例のないアミド類やカルバメート類の *N*-ホルミル化にも適用することができた。また、本触媒を用いて一級アミンの選択的モノ-*N*-ホルミル化とダブル-*N*-ホルミル化を達成した。さらに、本触媒を用いて *N*-ホルミル化のみならず、*N*-メチル化も達成した。

2.10 参考文献

- [1] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2365-2387.
- [2] I. Omae, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 1384-1405.
- [3] S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiyama, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Konno, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 497-507.
- [4] Z. Li, Z. Yu, X. Luo, C. Li, H. Wu, W. Zhao, H. Li, S. Yang, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 33972-34005.
- [5] C. D. N. Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, T. Cantat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 187-190.
- [6] Q. Zhang, N. Fukaya, T. Fujitani, J.-C. Choi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, *92*, 1945-1949.
- [7] Q. Zhang, H.-Y. Yuan, N. Fukaya, H. Yasuda, J.-C. Choi, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 1501-1508.
- [8] Y. Zhang, T. Zhang, S. Das, *Green Chem.*, **2020**, *22*, 1800-1820.
- [9] C. C. Chong, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 12116-12120.

第三章

BP_y-PMO-TMS を用いた固定化亜鉛触媒の開発

3.1 緒言

金属錯体を不溶性担体に固定化する場合には、配位子と担体とをリンカーを介して連結する手法が用いられることがほとんどであるが、このようなリンカーを用いた間接的な固定化の多くでは、固定化後に金属錯体の触媒活性が低下してしまうという問題があった。その原因の一つとして、触媒の活性部位が担体表面あるいは隣接する活性部位との不均一な相互作用を引き起こすことが挙げられる。これに対して、2,2'-ビピリジン部位 (BPy) を骨格内に導入したメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) は、金属イオンの配位サイトとなる BPy 基が細孔表面に規則的に並んだ特異な構造を有している。そのため、第一章でも述べたように、リンカーを介することなく、様々な金属錯体をその表面に直接固定化できることから、上記の不均一な相互作用を排除した固定化触媒の合成が可能と考えられる。加えて、2 次元へキサゴナル構造をしており、その比表面積は $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度と大きく、細孔径も 3.8 nm 程度あることから基質の拡散に有利である。さらに、この BPy-PMO 粉末を金属錯体の溶液に分散させるだけで、種々の金属錯体を直接固定できることが分かっている。また、BPy-PMO の細孔表面のシラノール基をトリメチルシリル (TMS) 基で化学修飾した BPy-PMO-TMS も開発されている (図 3-1)。

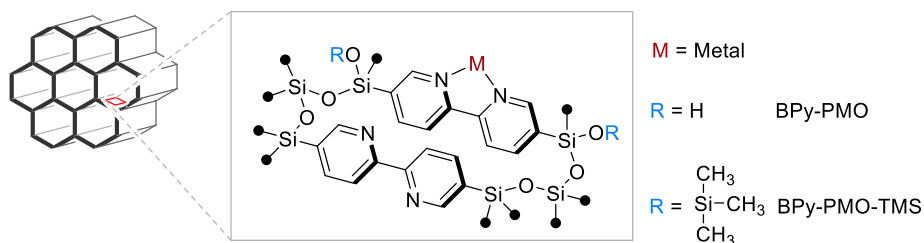


図 3-1. BPy-PMO と BPy-PMO-TMS の構造

一方、第二章では $\text{Zn}(\text{OAc})_2 / \text{Phen}$ 触媒が CO_2 とヒドロシランによるアミン類の *N*-ホルミル化において高い触媒活性を示すことを見出した。この反応では、1,10-フェナントロリンのような N 系二座配位子の添加が必須であり、配位子の非存在下では目的とするホルムアミドがほとんど得られない (図 3-2)。そのため、1,10-フェナントロリンと同様の配位構造を形成する 2,2'-ビピリジン部位が細孔表面に規則的に並んでいる BPy-PMO を固体配位子として用いることによって、同様に触媒活性を示すのではないかと考えた。さらに、固定化することによって、触媒の回収・再利用に関する課題も解決できると考えられる。そこで、第三章では、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ を BPy-PMO-TMS に固定化した新規固定化亜鉛錯体触媒の合成とこれを触媒に用いたアミン類の *N*-ホルミル化の検討を行った。

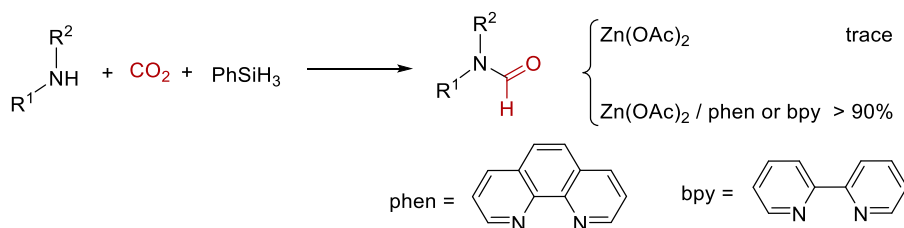


図 3-2. $\text{Zn}(\text{OAc})_2 / \text{Phen}$ or BPy 触媒によるアミン類の *N*-ホルミル化反応

3.2 Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)(固定化触媒)の合成

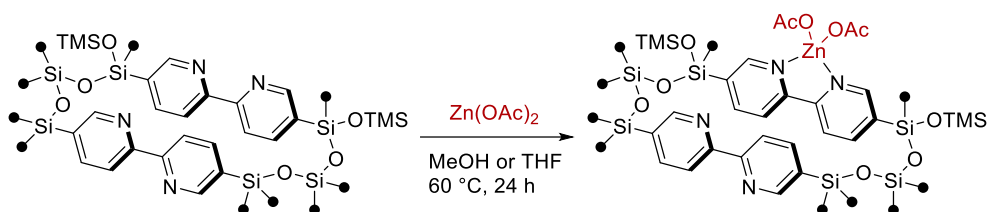


図 3-3. Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)の合成

固定化触媒 (Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)) の合成法を図 3-3 に示す。まず、BPy-PMO-TMS 粉末を THF あるいは MeOH に懸濁させ、ここに Zn(OAc)₂ の THF 溶液あるいは MeOH 溶液を加え、60°C で 24h 加熱攪拌した。室温まで冷却した後、ろ過・洗浄・乾燥することにより目的とする Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)を得た。溶媒には MeOH あるいは THF を使い、BPy-PMO-TMS の BPy 部位に対して導入する Zn(OAc)₂ の比率を 3/10、1/10、1/20 で変化させることで 5 つの固定化触媒 (cat. 3-1~cat. 3-5) を調製した (表 3-1)。BPy-PMO-TMS に固定化された亜鉛の量については、回収したろ液・洗浄液中の亜鉛の量を EDX (エネルギー分散型 X 線分析) 測定により決定し、そこから算出した。cat. 3-2、cat. 3-4、cat. 3-5 については、用いた亜鉛のほとんどが固定化されていることがわかったが、BPy 部位に対する導入量の多い cat. 3-1 と cat. 3-3 では十分に固定化が進行せずに、一部の亜鉛種がろ液・洗浄液中に回収された。

表 3-1. 固定化に用いられた溶媒及び触媒担持量

Entry	Solvent	initial Zn / BPy molar ratio	Zn loading amount (mmol g ⁻¹)
cat. 3-1	MeOH	3/10	0.69
cat. 3-2	MeOH	1/10	0.28
cat. 3-3	THF	3/10	0.79
cat. 3-4	THF	1/10	0.29
cat. 3-5	THF	1/20	0.15

3.3 固体核磁気共鳴スペクトル (Solid State NMR) による分析

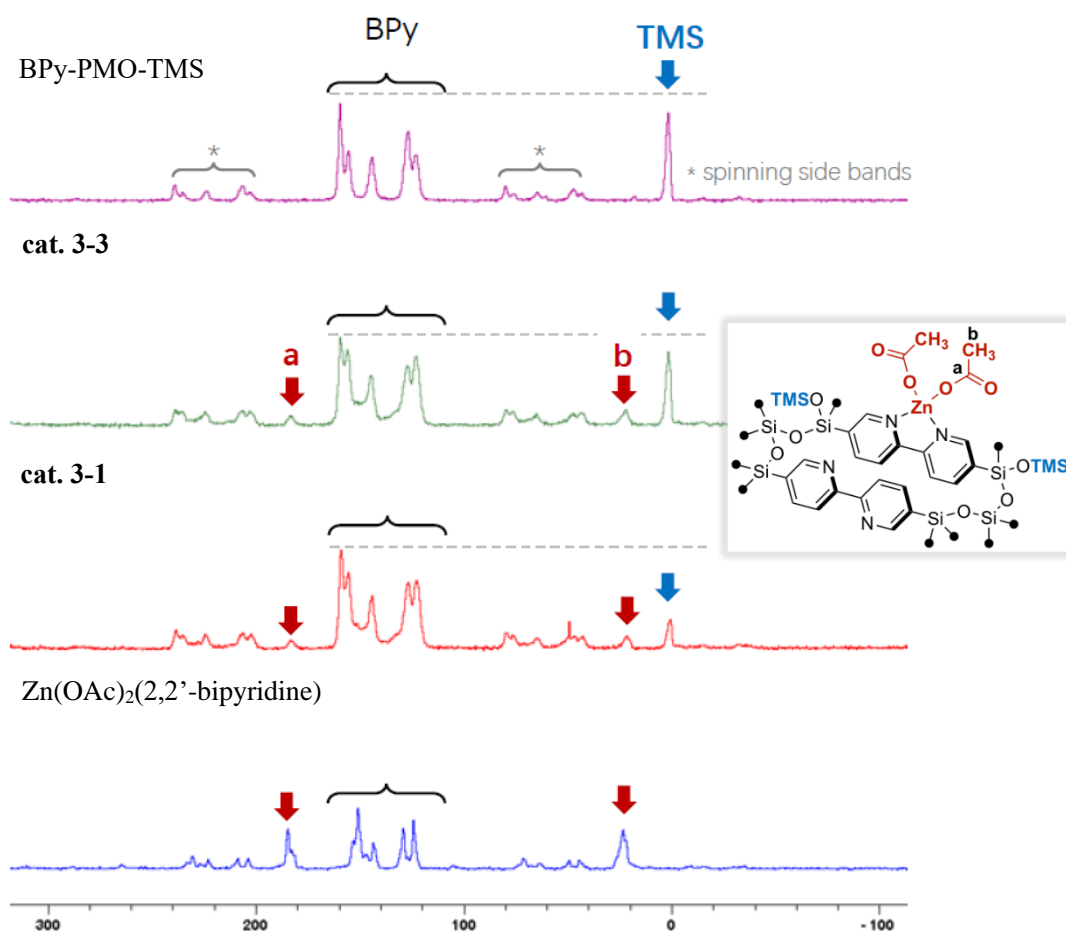


図 3-4. BPy-PMO-TMS、固定化触媒 (cat. 3-1 と cat. 3-3) と $\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$ の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル

固定化担体である BPy-PMO-TMS、MeOH 中で合成した固定化触媒 **cat. 3-1**、THF 中で合成した固定化触媒 **cat. 3-3** 及び $\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$ 錯体^[1,2]の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを測定した (図 3-4)。BPy-PMO-TMS 単独のスペクトルで観測された 165.4 ppm から 118.8 ppm までの領域に現れるピークは 2,2'-ビピリジン基に由来し、1.9 ppm に現れるピークは TMS 基に由来するものである。241.0 ppm から 197.5 ppm までの領域および 83.1 ppm から 40.2 ppm までの領域に現れる小さいピークは BPy のスピニングサイドバンドである。この BPy-PMO-TMS の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルと比較すると、**cat. 3-1** および **cat. 3-3** の ^{13}C CP-MAS スペクトルには 183.1 ppm 及び 21.6 ppm 近くに新たなピークが観測されていることが分かる。一方で、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$ 錯体のアセトキシ基に由来するピークは 184.8 ppm と 23.1 ppm に現れており、これらの化学シフト値はほぼ一致した。このことから、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ は BPy-PMO-TMS のビピリジン基に配位することで固定され、目的通りに $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 固定化錯体が得られたものと判断した。

興味深いことに、MeOH 溶媒中で合成した **cat. 3-1** と THF 溶媒中で合成した **cat. 3-3** の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを比較すると、1.3 ppm の BPy-PMO-TMS の TMS 基に由来するピークの強度がかなり異なることが分かった。BPy-PMO-TMS の骨格内のビピリジンのピーク強度と比較すると、MeOH 溶媒

中で合成した **cat. 3-1** の TMS のピークの強度が相対的に小さくなっていることが分かった。さらに、MeOH 溶媒中で固定化を行った後に得られたろ液を GC-MS 及び ^1H NMR で測定したところ、TMS の脱離により生成したものと考えられる TMSOMe が検出された。これらのことから、MeOH 溶媒中で合成した場合には一部の TMS 基が担体から脱離したものと考えられる。脱離についての詳細なメカニズムは未確認であるが、THF は非プロトン性極性溶媒でプロトンを供給できない一方、MeOH はプロトン性極性溶媒でプロトンを供給できるため、MeOH 中では一部の TMS 基が脱離してシラノールとなっているものと思われる (図 3-5)。

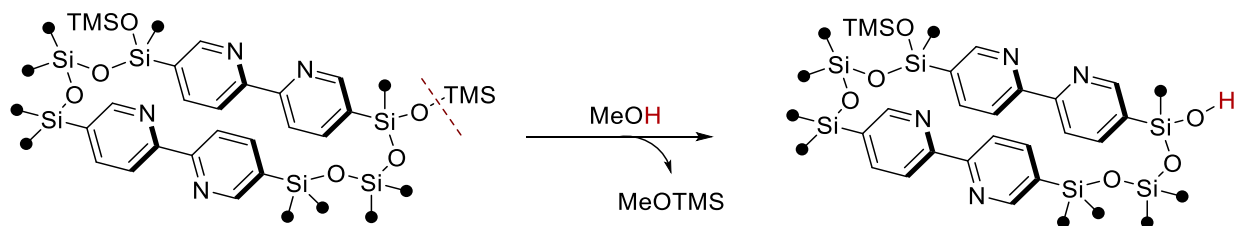


図 3-5. BPY-PMO-TMS の TMS 基の脱離の推定メカニズム

3.4 窒素ガス吸着法による平均細孔径・比表面積の分析

Belsorp-mini（日本ベル株式会社製）を使用し、液体窒素温度 77 K で窒素吸脱着測定を行った。試料はあらかじめ、真空下 80 °C で 120 分前処理し、水などの吸着物質を取り除いた。BPy-PMO-TMS と合成した固定化触媒（cat. 3-1～3-5）の窒素吸脱着等温線を図 3-6～図 3-11 に示す。

cat. 3-1～3-5 の BET 比表面積と BJH 細孔径は、固定化前の BPy-PMO-TMS に比べて若干減少したものの、BPy-PMO-TMS と同様に cat. 3-1～3-5 はいずれも IV 型の吸脱着等温線を示しており、固定化後も BPy-PMO-TMS のメソポーラス構造が維持されていることが示唆された。3.3 で示した固体 NMR の測定結果と合わせて、酢酸亜鉛は BPy-PMO-TMS に固定化され、目的通りに $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 固定化錯体が得られたものと判断した。

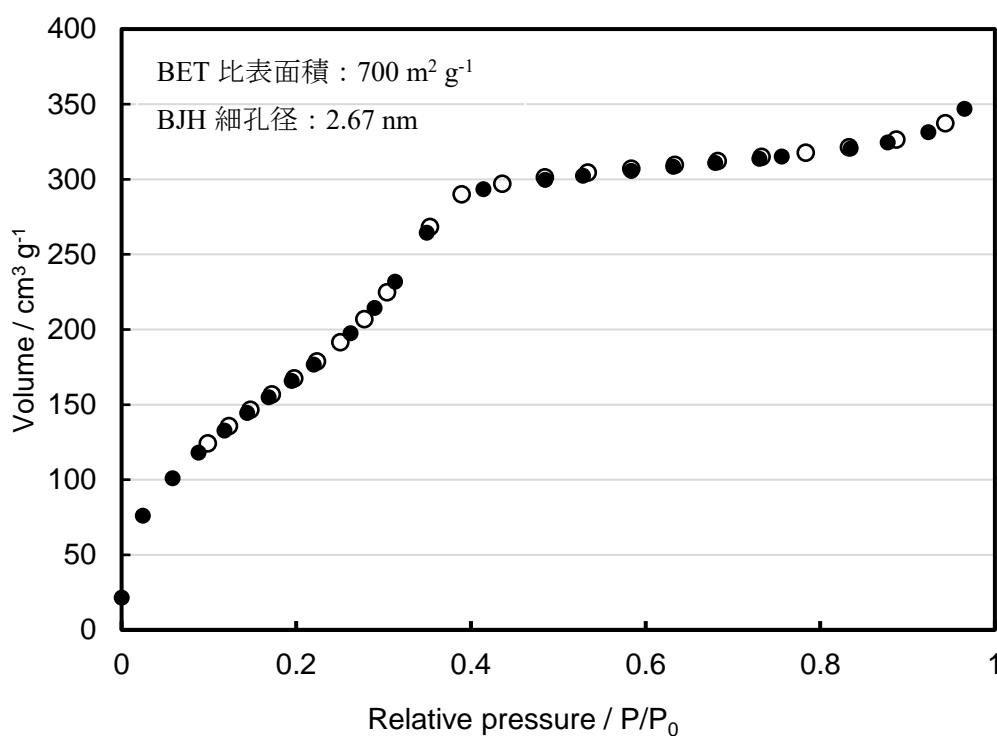


図 3-6. BPy-PMO-TMS の窒素吸脱着等温線

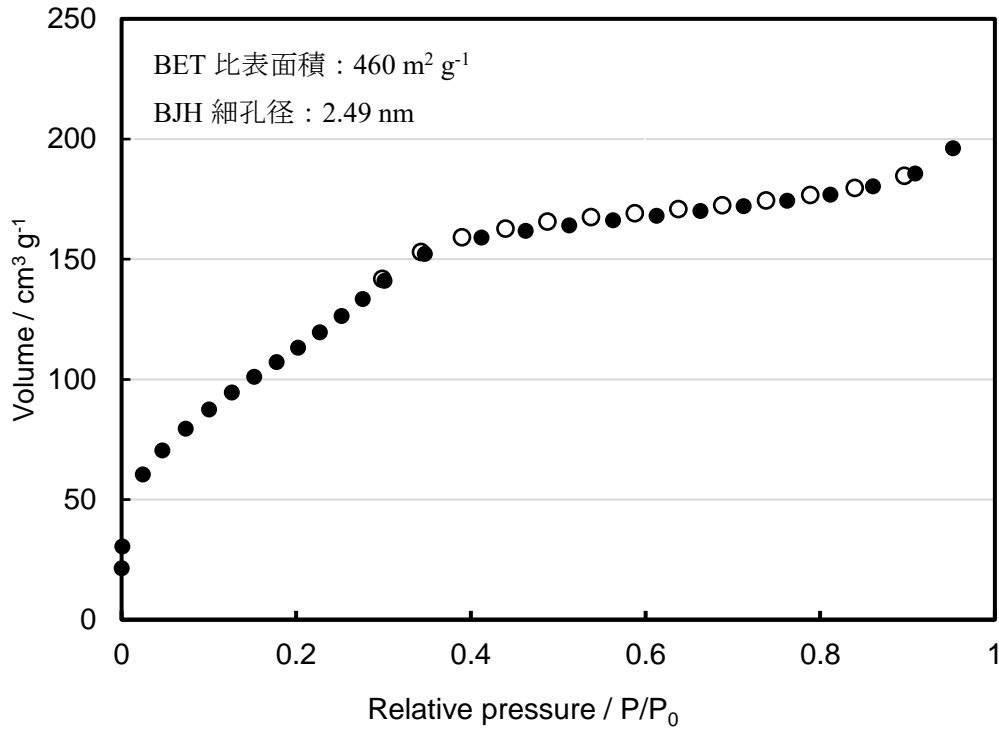


図 3-7. cat. 3-1 の窒素吸脱着等温線

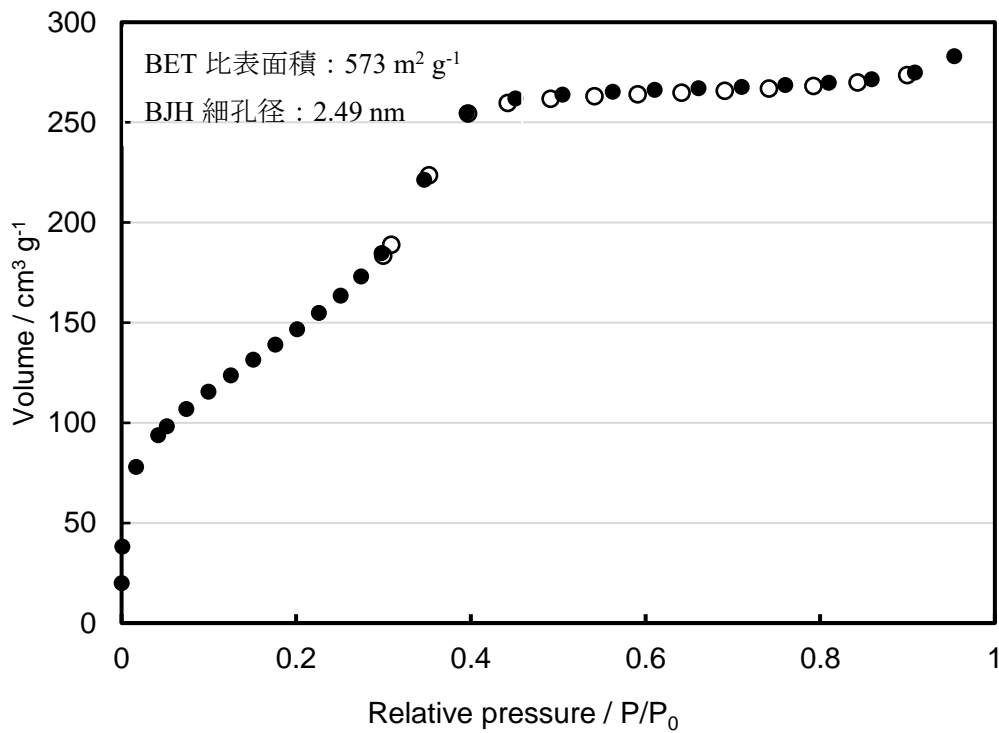


図 3-8. cat. 3-2 の窒素吸脱着等温線

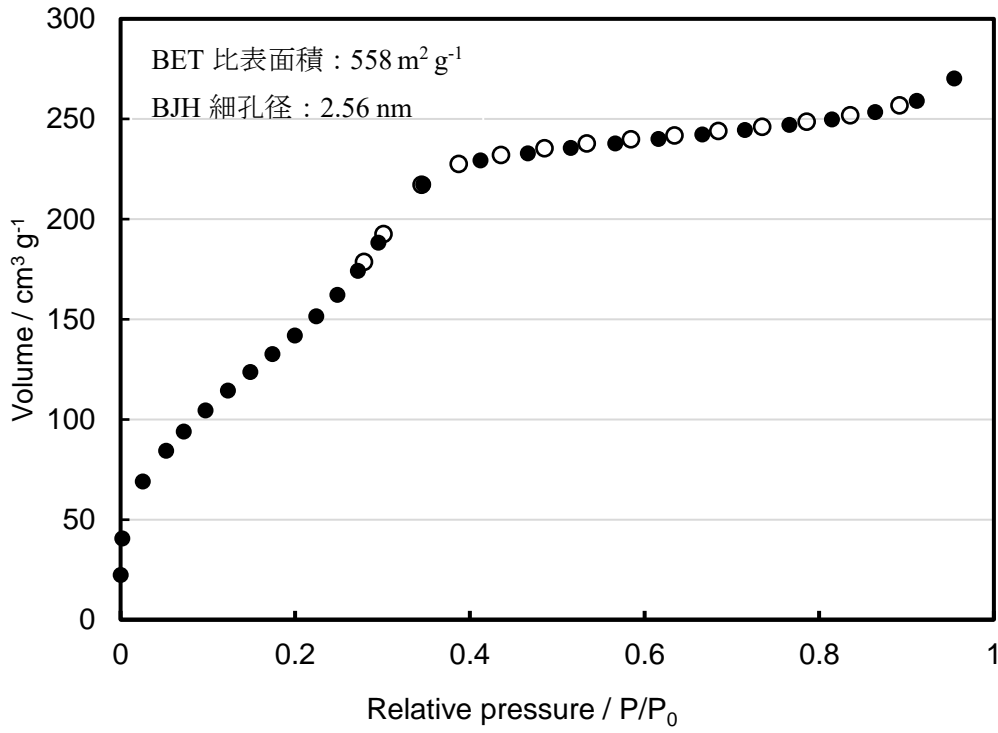


図 3-9. cat. 3-3 の窒素吸脱着等温線

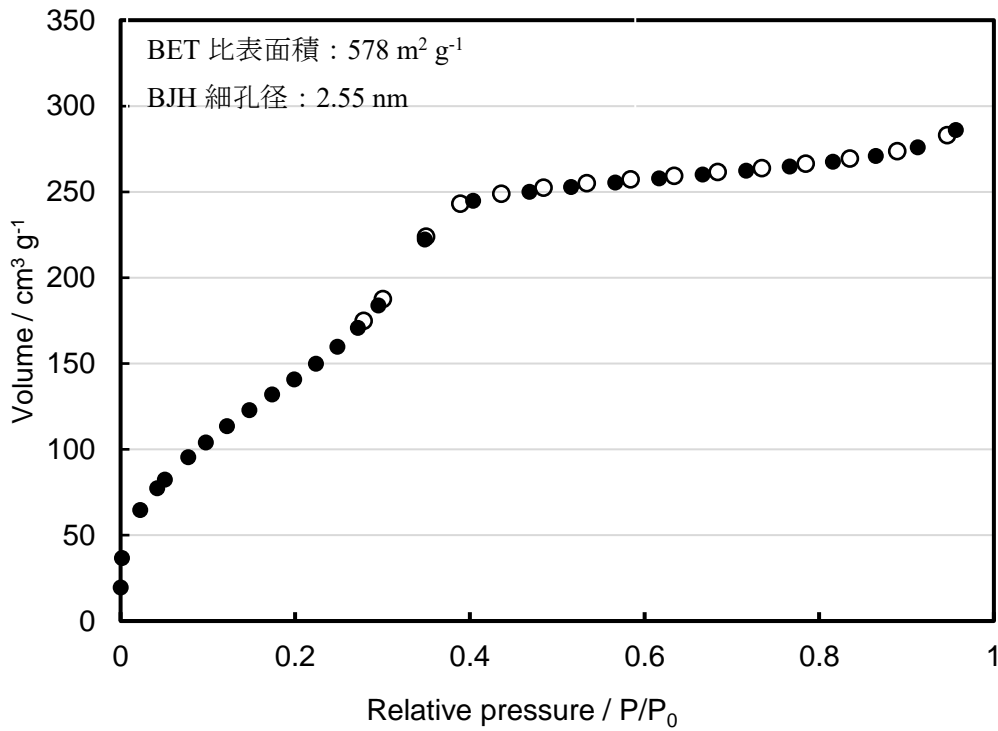


図 3-10. cat. 3-4 の窒素吸脱着等温線

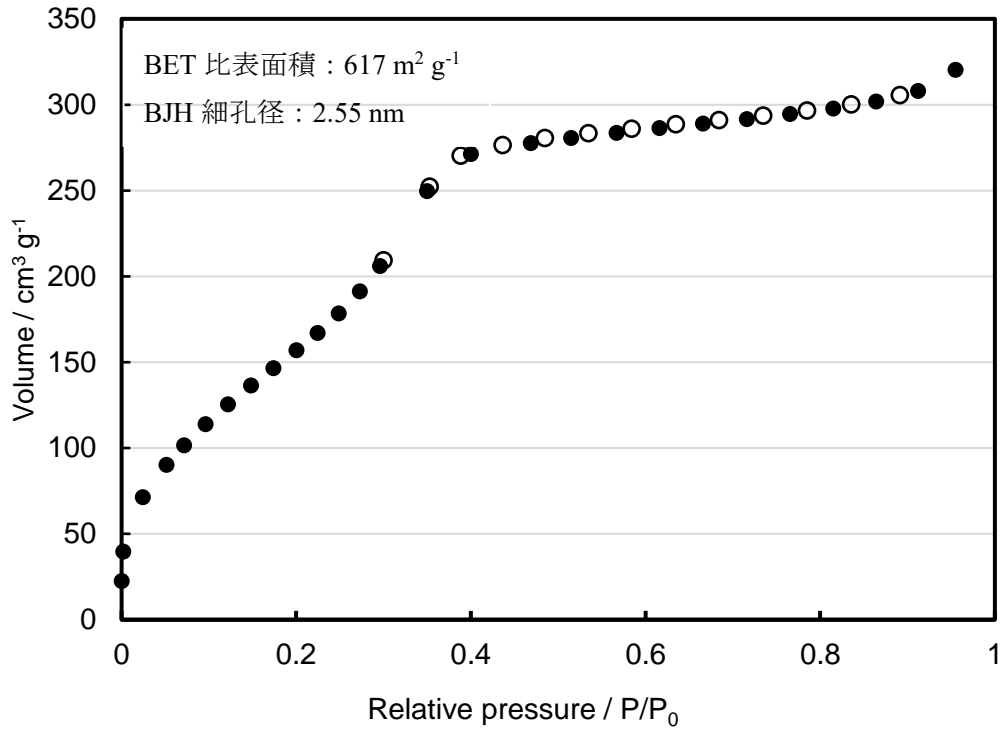


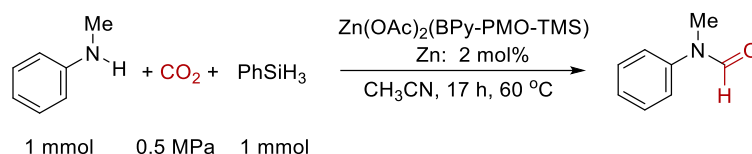
図 3-11. cat. 3-5 の窒素吸脱着等温線

3.5 固定化亜鉛触媒 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ の活性評価

3.5.1 固定化に用いた溶媒と触媒活性の関係

得られた固定化亜鉛触媒 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$) を、*N*-メチルアニリン、 CO_2 (0.5 MPa) とフェニルシラン (PhSiH_3) からホルムアミドを合成する反応に適用した (表 3-2)。反応温度 60 °C、反応時間 17 h を標準条件として検討を行ったところ、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ のみを触媒として用いた場合、目的とするホルムアミドが得られなかった (エントリー 1)。次に、亜鉛錯体 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$) を触媒として用いて反応させたところ、97% の収率でホルムアミドが得られた (エントリー 2)。2,2'-bipyridine を配位子として用いることで触媒活性が劇的に向上することから、配位子である 2,2'-bipyridine は本反応において不可欠であることを確認した。続いて、MeOH あるいは THF 溶媒で合成した固定化亜鉛触媒を用いて活性評価を行った。MeOH 中で固定化した **cat. 3-2** を触媒に用いた場合、60 °C で 17 h 反応させると、収率 25% でホルムアミドが得られた (エントリー 3)。低収率ながらも触媒活性を示したことから、想定通り $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ が BPy-PMO-TMS の 2,2'-ビピリジン部位に配位することで、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$ 様の錯体を形成しているものと推察される。一方、THF 中で固定化した **cat. 3-4** を用いた場合には、94% の高収率でホルムアミドを与えることがわかった (エントリー 4)。

表 3-2. 固定化に用いた溶媒と触媒活性の関係



Entry	cat.	Zn amount (mmol g ⁻¹)	Solvent used in immobilization	Yield (%) ^b
1	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	-	-	trace
2	$\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$	-	-	97
3	cat. 3-2	0.28	MeOH	25
4	cat. 3-4	0.29	THF	94

^a Reaction conditions: *N*-Methylaniline (1 mmol), CO_2 (0.5 MPa), PhSiH_3 (1 mmol), $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (Zn: 0.02 mmol), CH_3CN (3 mL), 60 °C, 17 h. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl_3 using mesitylene as the internal standard.

3.3 の図 3-4 に示した **cat. 3-1** (MeOH 中で固定化) と **cat. 3-3** (THF 中で固定化) の ¹³C CPMAS NMR スペクトルでは、**cat. 3-1** の TMS 基由来のピーク強度が **cat. 3-3** のそれに比べてかなり小さいことから、MeOH 中で固定化を行なった場合には、一部の TMS 基が切断されている可能性が示唆されている。**cat. 3-2** も **cat. 3-4** も共に触媒活性を示したことから、MeOH 中で固定化した場合と THF 中で固定化した場合の両方とも、想定した $\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$ 様の錯体種を形成するものの、MeOH 中で固定化した際には TMS 基が一部切断されるため、これによって生じたシラノール基に一部の $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ が固定化されており、この種が活性を持たない、もしくは活性が著しく低いために収率が低下するものと推察される (図 3-12)。

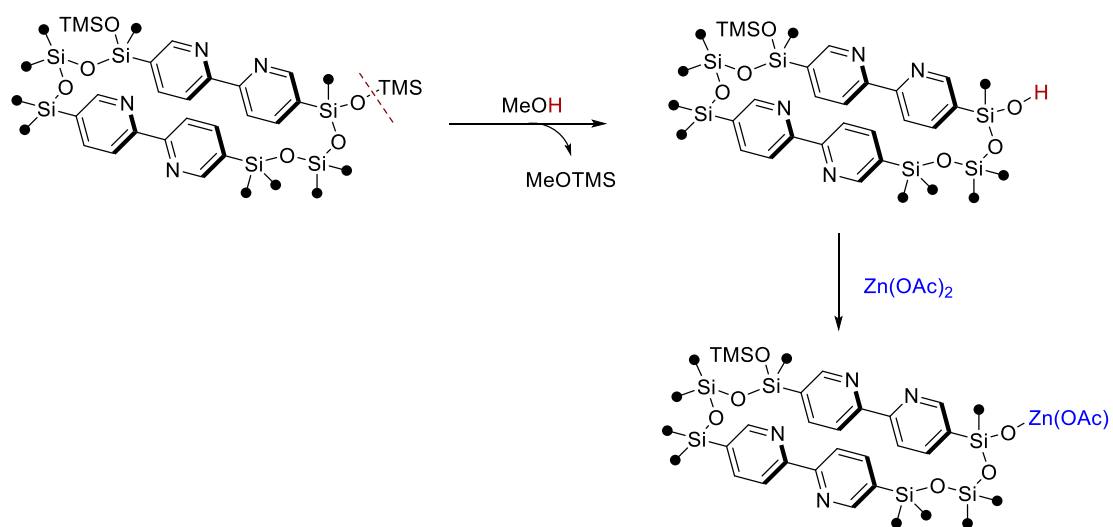


図 3-12. BPy-PMO-TMS の TMS 基の切断によって生じたシラノール基に $Zn(OAc)_2$ の固定化

3.5.2 亜鉛担持量及び触媒量と活性の関係

亜鉛基準の触媒量を 2 mol% に設定し、**cat. 3-3** (Zn: 0.79 mmol g⁻¹) と **cat. 3-4** (Zn: 0.29 mmol g⁻¹) の触媒活性の比較を行った (表 3-3)。その結果、亜鉛担持量の少ない **cat. 3-4** の方が高収率でホルムアミドを与えることが分かった (エントリー 1・2)。この傾向は触媒量を 1 mol% にて、**cat. 3-4** (Zn: 0.29 mmol g⁻¹) と **cat. 3-5** (Zn: 0.15 mmol g⁻¹) の触媒活性の比較を行った際も同様であり、担持量の少ない **cat. 3-5** の方が触媒活性が高かった (エントリー 3・4)。亜鉛カルボキシレート類はカルボキシレート架橋により多核錯体を形成することが知られていることから^[2-5]、Zn(OAc)₂ の担持量が多いほど、図 3-13 に示したようなアセテート架橋した種の生成量が増えてしまい、その結果亜鉛基準の触媒活性が低下するものと考えている。なお、担体である BPy-PMO-TMS を単独で用いた場合には、わずかしかな反応が進行しないことを確認した (エントリー 5)。

表 3-3. 触媒担持量と触媒活性の関係



Entry	cat.	Zn amount (mmol g ⁻¹)	mol% Zn	Yield (%) ^b
1	cat. 3-3	0.79	2	43
2	cat. 3-4	0.29	2	94
3	cat. 3-4	0.29	1	86
4	cat. 3-5	0.15	1	93
5	BPy-PMO-TMS ^c	-	-	6

^a Reaction conditions: *N*-Methylaniline (1 mmol), CO₂ (0.5 MPa), PhSiH₃ (1 mmol), CH₃CN (3 mL), 60 °C, 17 h.

^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard. ^c BPy-PMO-TMS (69 mg) was used

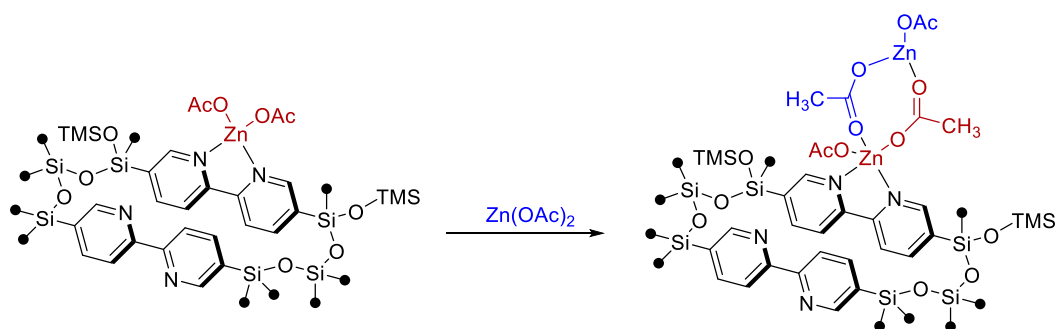
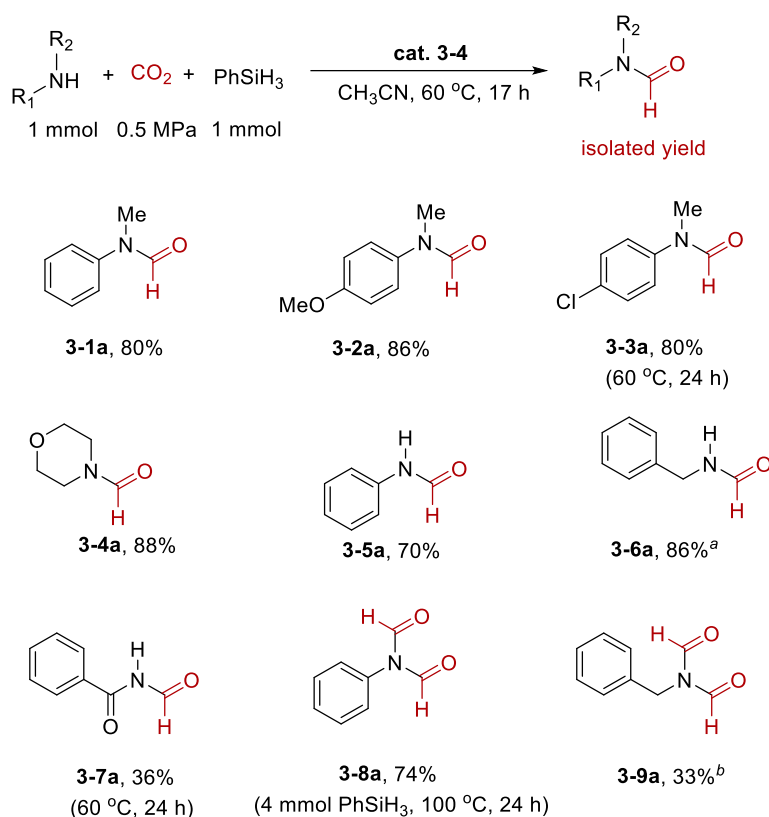


図 3-13. アセテート架橋した種の形成

3.6 基質適用範囲の検討

亜鉛基準で 1 mol% の **cat. 3-4** を用いて、60 °C、17 h で基質適用範囲の検討を行った (図 3-14)。



^a After the reaction of PhSiH_3 and CO_2 at 60 °C for 17 h, substrate was added and the mixture was stirred at room temperature for 30 min. ^b After the reaction of PhSiH_3 (4 mmol) and CO_2 at 60 °C for 17 h, substrate was added and the mixture was stirred at 100 °C for 24 h.

図 3-14. $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ を用いた N-ホルミル化の基質適用範囲

N-メチルアニリンのベンゼン環のパラ位に電子供与基を導入した 4-メトキシ-*N*-メチルアニリンを用いた場合は、*N*-メチルアニリンを用いた際と収率があまり変わらないことが分かった (**3-2a**)。しかし、電子求引基を導入した 4-クロロ-*N*-メチルアニリンを用いた場合は収率が低下し 60%となった (**3-3a**)。そこで、反応時間を 24 h まで延長したところ、収率が 81%まで向上した。このことから、収率低下の原因は触媒失活ではなく、単純に反応速度が遅いためだと考えられる。次に、脂肪族アミンであるモルフォリンを用いて反応させた結果、88%の収率で目的生成物を与えた (**3-4a**)。一方、アニリンを用いた場合は、収率が 70%に低下した (**3-5a**)。また、ベンジルアミンを用いた場合、著しく収率が低かったが、この原因はベンジルアミンの強い配位力により触媒が失活したためだと考えた。そこで、フェニルシランと CO_2 を 17 h、60 °C で反応させて、ギ酸シランを発生させた後に、ベンジルアミンを加え、さらに室温で 30 分反応させる検討を行った。その結果、目的生成物 (**3-6a**) が 86%の収率で得られた。ベンズアミド (**3-7a**) を用いた検討も行ったところ、反応は進行するものの収率は 36%と低いものであった。さらに、ダブル *N*-ホルミル化の検討を行った。アニリンを用いた場合、ダブルホルミル化生成物が 74%

の収率で得られた (**3-8a**)。しかしながら、ベンジルアミンを用いた場合、ダブルホルミル化生成物の収率が 33%と低下した (**3-9a**)。

電子求引基を導入した際に反応速度・収率が低下する傾向や求核性の低いアミドの *N*-ホルミル化やダブルホルミル化へ適用可能である点は、第二章で述べた均一系 $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒を用いた際の検討結果と一致するものである。この基質適用範囲の検討からも、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒に類似する $\text{Zn}(\text{OAc})_2(2,2'$ -bipyridine)様の錯体種が生成しているものと推定される。しかしながら、本固定化触媒は均一系 $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒に比べると、触媒活性は低いものであった。

3.7 触媒回収・再利用の検討

次に、**cat. 3-4** を用いて、触媒の回収・再利用の実験を行なった（**図 3-15**）。*N*-メチルアニリンの *N*-ホルミル化を行なった後、反応容器を室温に戻し、窒素雰囲気グローブボックス中で CO_2 を徐々に排気した。その後、グローブボックス中で反応混合物をメンブレンフィルターでろ過し、アセトニトリルで洗浄して、固定化亜鉛触媒を回収した。回収した **cat. 3-4'** を用いて同じ条件で 2 回目の反応を行なった。

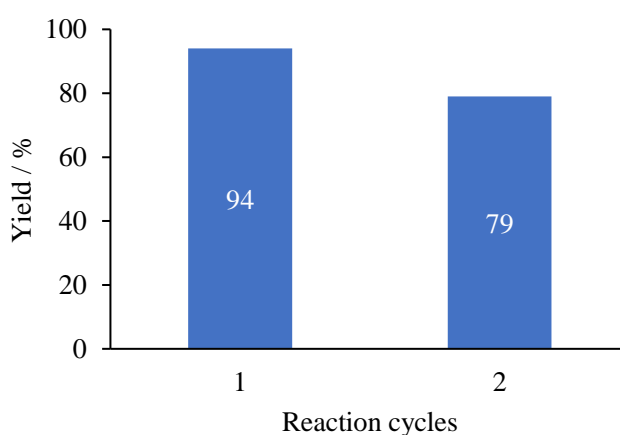
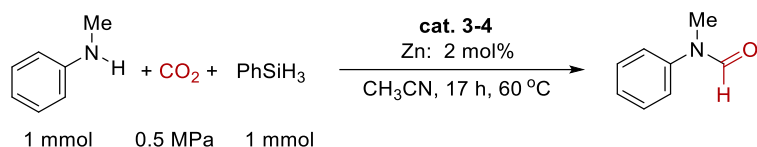


図 3-15. $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ の回収・再利用

1 回目の反応では、**cat. 3-4** は高い触媒活性を示し、収率 94% でホルムアミドを与えたが、再利用した 2 回目の収率は 79% と顕著に低下することが分かった。本反応では、**図 3-16** に示すように、フェニルシランと CO_2 が反応し、ギ酸シリルを与える。得られたギ酸シリルは基質である *N*-メチルアニリンとさらに反応し、ホルムアミドを与えると同時に、副生成物であるシラノール誘導体を与える^[6]。副生成物であるシラノール誘導体が発酵の阻害の原因になっているものと考えられる。そこで、回収した **cat. 3-4'** を固体 NMR、窒素ガス吸脱着法及び XRD により調査した。

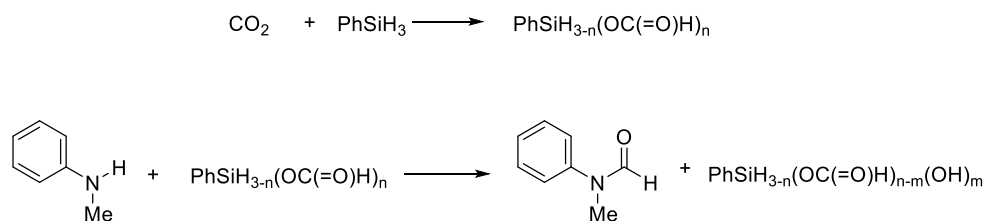


図 3-16. 副生成物であるシラノール誘導体の生成

固体 NMR による回収した触媒の分析

反応前

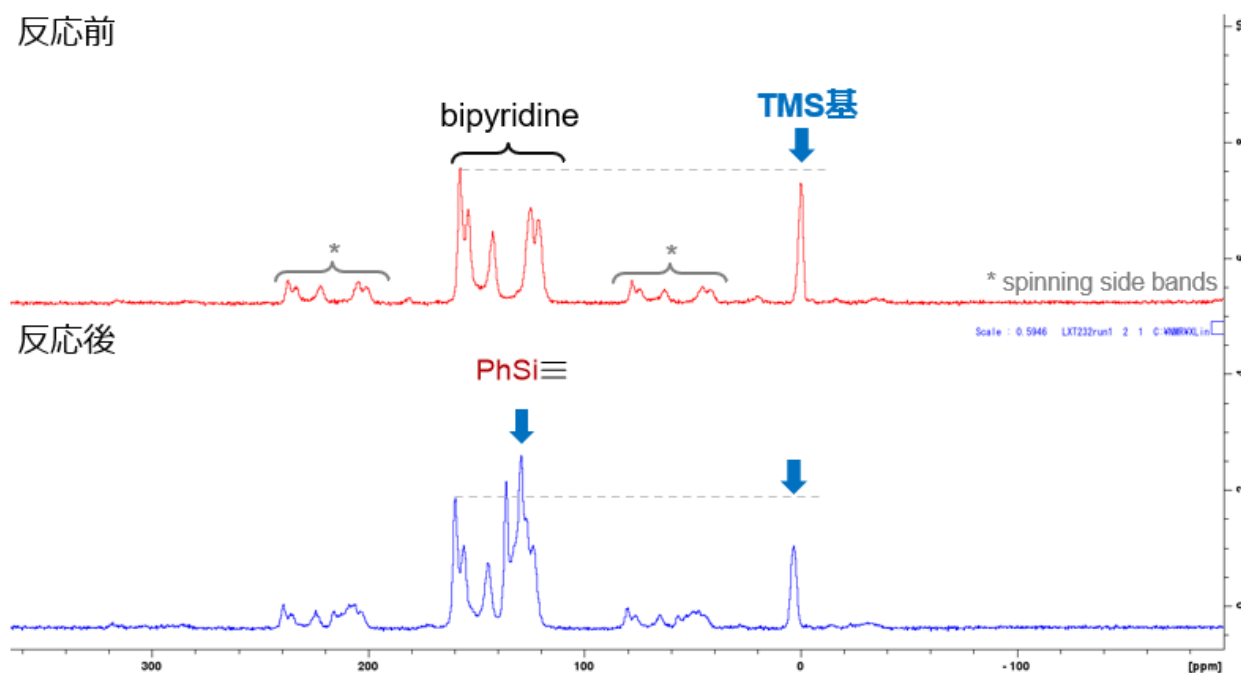


図 3-17. 反応前後触媒の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル

図 3-17 に示した反応前後の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを比較すると、反応後のスペクトルでは TMS に由来するピーク強度が明らかに減少した。原因は反応後に担体である BPy-PMO-TMS の TMS 基が副生成物であるシラノールと反応することで、一部が脱離したものと考えられる。さらに、120 ppm から 140 ppm 付近のベンゼン環に相当する領域に新たなピークを確認した。これは、TMS の脱離により生じたシラノール末端が副生成物であるシラノール誘導体と脱水縮合により生じたシロキサンフェニル基に由来するピークと考えられる (図 3-18)。

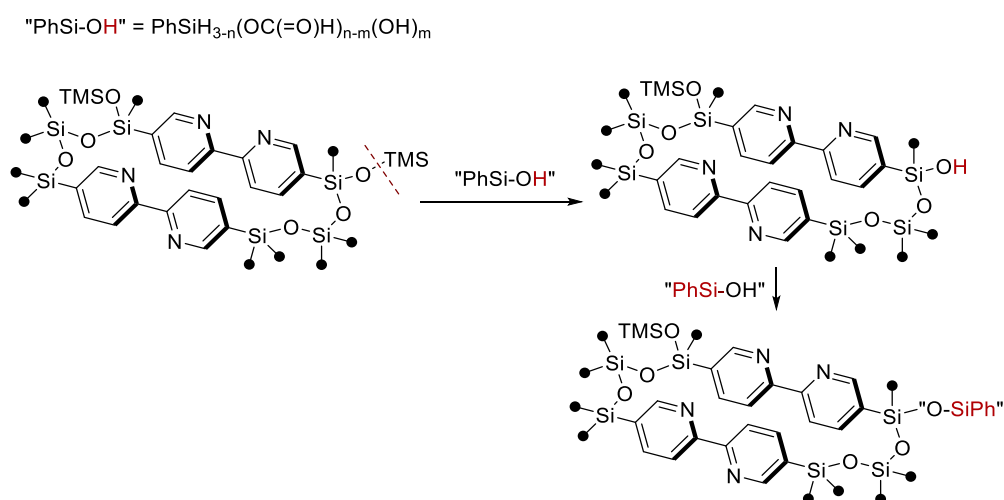
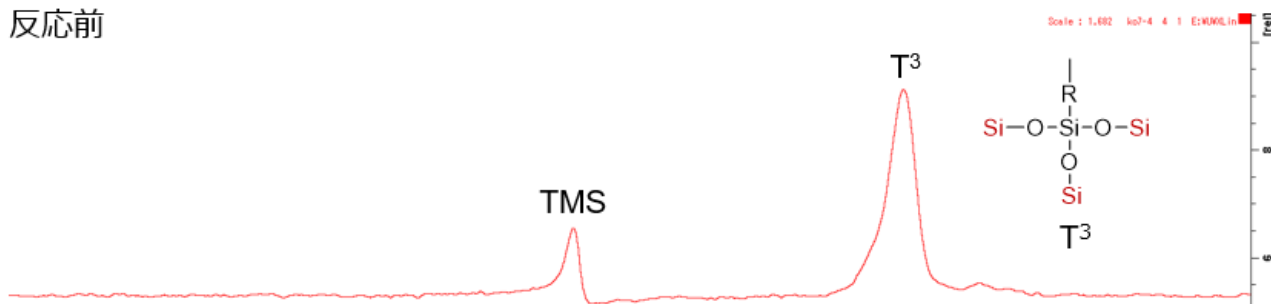


図 3-18. シラノール誘導体によって BPy-PMO-TMS の TMS 基の切断及びシロキサン結合の形成

反応前



反応後

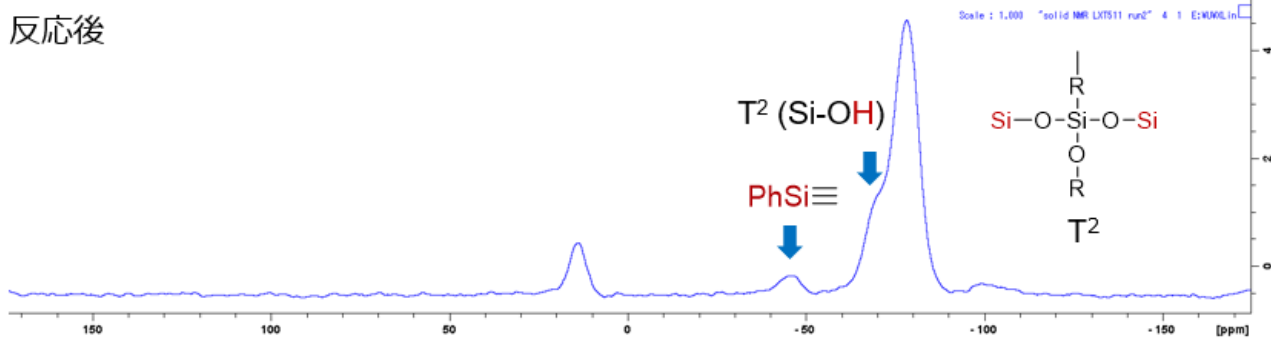


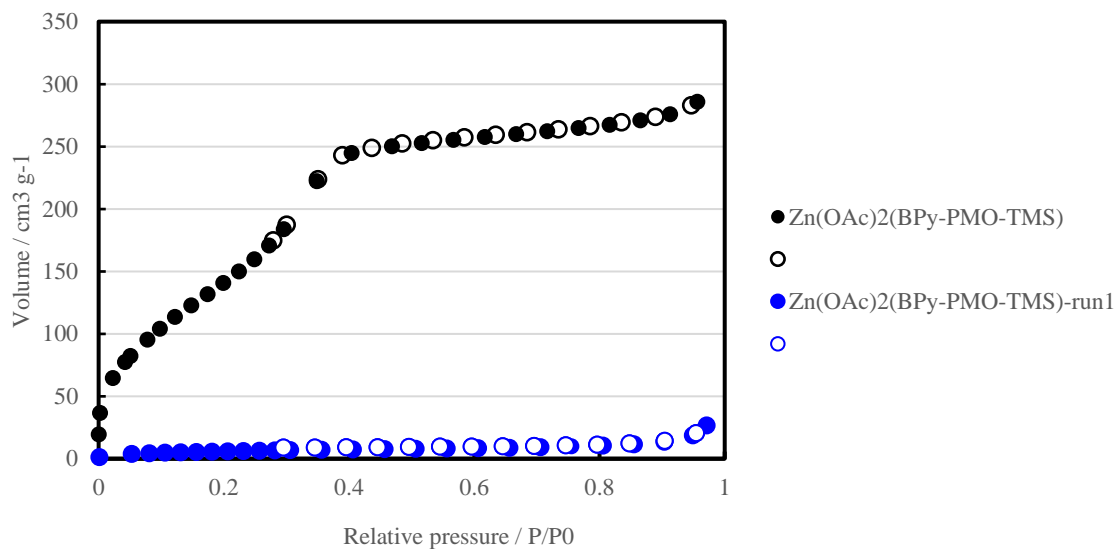
図 3-19. 反応前後触媒の ^{29}Si CP-MAS NMR スペクトル

一方、図 3-19 に示した ^{29}Si CP-MAS NMR スペクトルにおいても、シラノール基 (Si-OH) に由来する T^2 単位が出現した。このことから、BPy-PMO-TMS の TMS 基が脱離することが示唆された。さらに、反応後の触媒のスペクトルに -50 ppm から -35 ppm に新しいピークがはっきり観測されるようになった。これは、生じたシロキサンに由来するピークであると考えられ、図 3-17 の ^{13}C CP-MAS NMR の測定結果と一致する。

窒素ガス吸脱着法による回収した触媒の分析

反応前後の触媒の窒素吸脱着等温線を比較すると、反応後の触媒の吸脱着量が明らかに減少しており、反応後の触媒の BET 比表面積と BJH 細孔径は反応前触媒に比べると、大幅に減少したことが分かった。この原因として、メソ孔の閉塞あるいはメソ細孔構造の崩壊が考えられる。そこで次に、回収後にメソ細孔構造が保持されているかどうかを確認するために XRD 測定を行なった。

表 3-4. 反応前後触媒の窒素ガス吸脱着法による分析結果



Entry	BET 比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	BJH 細孔径 (nm)
Zn(OAc) ₂ (BPy-PMO-TMS)	578	2.55
Zn(OAc) ₂ (BPy-PMO-TMS)-run1	244	1.25

X線回折法(XRD)による回収した触媒の分析

黒線が BPy-PMO-TMS、赤線が $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 、青線が反応後の $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ の X 線回折パターンである (図 3-20)。下に示した低角側 XRD パターンを比較すると、反応後の触媒のスペクトルにも 2D ヘキサゴナルのメソ構造に由来するピークが観測されていることから、反応後もメソ細孔構造が崩れずに維持されていることが明らかになった。

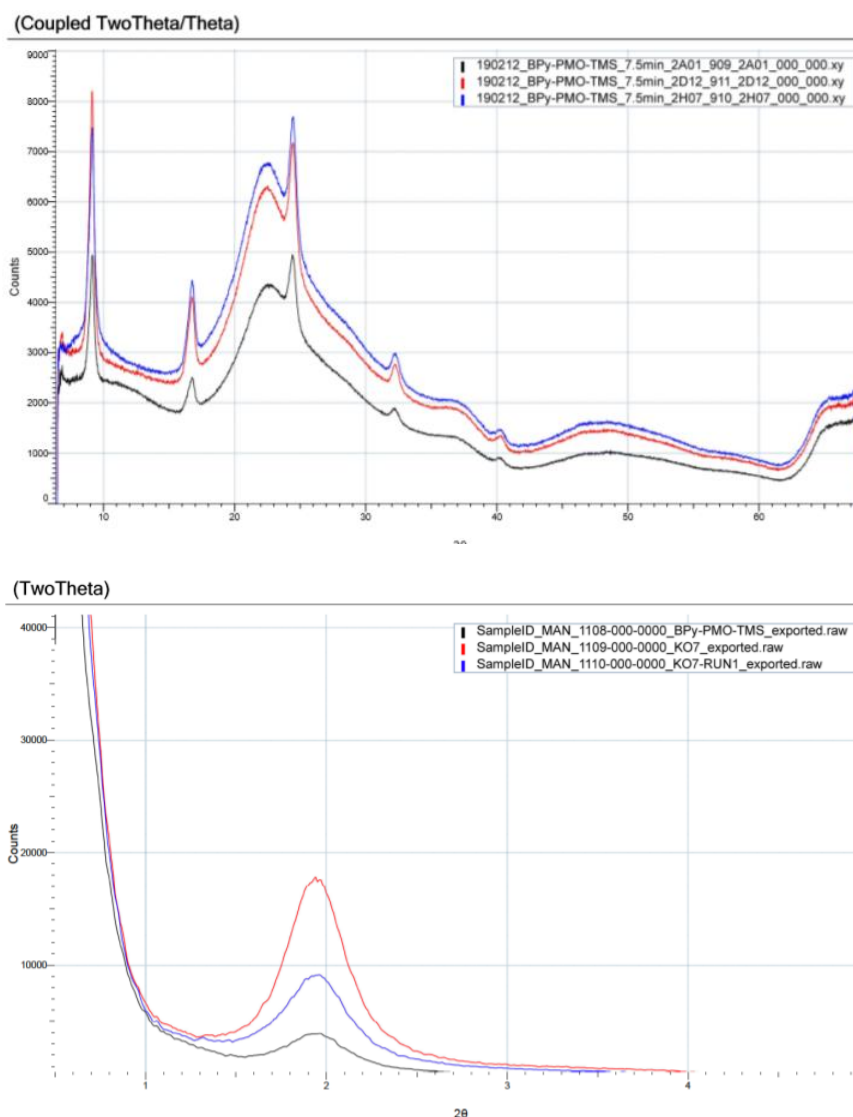


図 3-20. BPy-PMO-TMS(黒)、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (赤)及び反応後の $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (青)の XRD による分析結果

以上の解析結果から、触媒活性が低下した原因は、触媒のメソ細孔構造が崩れたことではなく、ギ酸シリル中間体とアミンが反応した際に副生成するシラノール誘導体によって BPy-PMO-TMS の TMS 基が脱離し、さらに生じた末端シラノール基がシラノール誘導体との脱水縮合によりシロキサン結合を形成することで (図 3-18)、BPy-PMO-TMS のメソ孔を閉塞したためだと考えられる。

3.8 結言

本章では、BPy-PMO-TMS に酢酸亜鉛を固定化した新規 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 固定化触媒を開発した。固定化に用いる溶媒の選択が重要であり、MeOH 中で合成した固定化触媒は TMS 基の切断が起こるが、THF 中で固定化した場合にはそれが起こらないことが分かった。また、THF 中で固定化して得られた $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 固定化錯体は、 CO_2 とフェニルシランによるアミンの *N*-ホルミル化の触媒となることを見出した。さらに、酢酸亜鉛の担持量が低い触媒ほど高い触媒活性を示すことがわかった。担持量が多い場合には、一部の酢酸亜鉛が架橋構造を形成し、触媒活性が低下するためだと考察した。一方で、反応後に回収した触媒を再利用した場合、活性が低下することが分かった。その原因を調査したところ、固体 NMR、窒素ガス吸脱着法及び XRD の測定結果から、ギ酸シリル中間体とアミンが反応した際に副生成するシラノール誘導体によって BPy-PMO-TMS の TMS 基が脱離し、さらに生じた末端シラノール基がシラノール誘導体との脱水縮合によりシロキサン結合を形成し、BPy-PMO-TMS のメソ孔を閉塞したためだと考えられる。

3.9 参考文献

- [1] E. B. Dianov, I. G. Pervova, E. A. Dvoskin, P. A. Slepukhin, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2018**, *88*, 843-845.
- [2] J. A. d. N. Neto, C. C. d. Silva, L. Ribeiro, G. A. Vasconcelos, B. G. Vaz, V. S. Ferreira, L. H. K. Q. Jr, L. J. Q. Maia, A. M. Sarottic, F. T. Martins, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 12843-12853.
- [3] R. B. Nielsen, K. O. Kongshaug, H. Fjellvåg, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1002-1005.
- [4] R. A. Taylor, H. A. Ellis, P. T. Maragh, N. A. S. White, *J. Mol. Struct.*, **2006**, *787*, 113-120.
- [5] W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *Acta Cryst.*, **1986**, *C42*, 1701-1703.
- [6] M. Hulla, G. Laurencyzy, P. J. Dyson, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 10619-10630.

第四章

BP_y-PMO-TMS を用いた固定化鉄錯体触媒の開発

4.1 緒言

鉄は、地殻中に最も多く存在する非貴金属であり、また毒性が低いため、触媒として魅力的であることから、近年鉄錯体触媒に関する研究が注目を浴びている。これまでに鉄錯体触媒を用いた有機変換反応が数多く開発されているが、代表例としてクロスカップリング、C-H 活性化、ヒドロシリル化、ヒドロホウ素化などの反応がある^[1]。

貴金属錯体触媒の活性に匹敵する鉄錯体触媒はまだ開発途上であるが、高い触媒活性を達成するためには、鉄錯体の配位子を設計することが非常に重要である。配位不飽和な鉄錯体は反応性が高く、多くの有機変換反応の触媒としての利用が期待できる。しかしながら、配位不飽和鉄錯体は通常不安定であり、配位的に飽和な錯体種を形成する傾向がある^[2]。配位飽和鉄錯体の形成を防ぐために、現在最も一般的に用いられる方法は鉄中心の近傍に立体的に嵩高い置換基を持つ二座配位子あるいは三座配位子を導入することである^[3]。この方法により活性の高い鉄錯体触媒を得ることができるが、このような配位子の設計・合成には通常は高価な試薬や複雑な操作が必要であり、また触媒の回収・再利用も困難である。

先述した通り、2,2'-ビピリジン (BPy) 部位をメソ細孔壁内に導入したメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO および BPy-PMO-TMS) は多くの金属錯体触媒の固体配位子として利用され、様々な有機変換反応に適用可能であることが分かっている。BPy-PMO および BPy-PMO-TMS は、2,2'-ビピリジン部位が細孔表面に規則的に配列しており、BPy 基同士の相対的な位置関係は PMO のシロキサン骨格によって既定されている。そこで著者は、均一系では合成が困難な $\text{Fe}(\text{OAc})_2(2,2'\text{-bipyridine})$ やその低原子価類縁体を、BPy-PMO あるいは BPy-PMO-TMS を用い、その細孔表面に形成することができるものと期待した。さらに、固定化することによって回収・再利用も可能になるものと考えた。

均一系鉄錯体触媒の先行研究の 1 例を挙げる。Zhu らは、非常に嵩高い 2,4,6-triisopropylphenyl 基を 2 位と 9 位に導入した 1,10-フェナントロリン配位子が FeCl_2 との 1:1 錯体を選択的に形成し、得られた鉄錯体がアルキンのヒドロシリル化反応の優れた触媒となることを報告している (図 4-1) ^[4]。この反応では、 $\text{Fe}(0)$ 活性種を発生させるために、有機金属試薬である臭化エチルマグネシウム (EtMgBr) が還元剤として用いられている。 EtMgBr は BPy-PMO のシラノール基や BPy-PMO-TMS の TMS 基と反応することが懸念されるため、この反応系をそのまま BPy-PMO や BPy-PMO-TMS 固定化鉄錯体に適用することは困難であると考えた。加えて、 EtMgBr 由来の金属種が触媒のメソ細孔中に混入する可能性があり、触媒の再利用の阻害となることも懸念された。

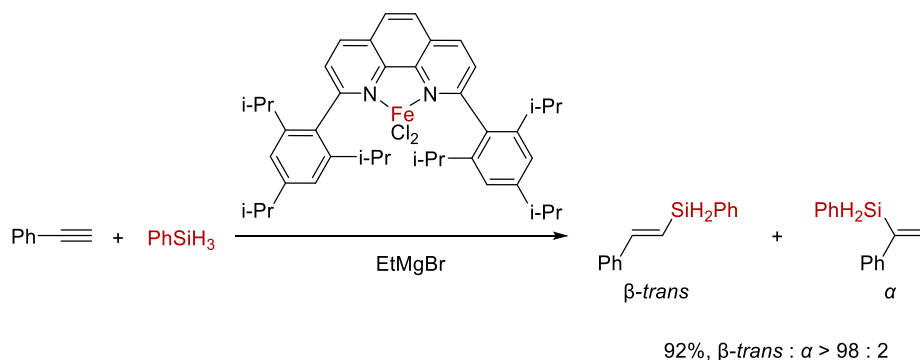


図 4-1. 1,10-フェナントロリン配位子からなる Fe 錯体を用いたヒドロシリル化反応

一方、先行研究では、酢酸鉄 ($\text{Fe}(\text{OAc})_2$) とヒドロシランが σ 結合メタセシス型の反応により、Fe ジヒドリド錯体を形成し、この Fe ジヒドリド錯体から水素が還元的脱離することで、 $\text{Fe}(0)$ を発生させることが可能と報告されている (図 4-2) [5]。そのため、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ を BPy-PMO に固定化した触媒を用いれば、 EtMgBr のような含金属還元剤を使わずに反応系内にて活性種である $\text{Fe}(0)$ を発生させることが可能と考えた。

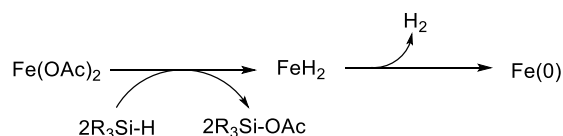


図 4-2. $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ を用いた $\text{Fe}(0)$ の発生

そこで第四章では、BPy-PMO と BPy-PMO-TMS を $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ の固体配位子として利用することで、BPy-PMO あるいは BPy-PMO-TMS 固定化鉄錯体を調製し、鉄中心近傍に嵩高い置換基を導入しなくともヒドロシリル化反応に対して高い触媒活性を示し、かつリサイクル可能な固定化鉄錯体触媒を開発することを目的とした研究を行った。

4.2 固定化鉄錯体触媒の合成

固定化鉄錯体触媒の合成は、BPy 含有の不溶性担体を EtOH に分散させ、ここに $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ の EtOH 溶液を加えることによって行った (図 4-3)。固定化担体として、BPy-PMO-TMS、BPy-PMO、TMS 基よりも立体障害の大きなジメチルエチルシラン(DMES)で保護した BPy-PMO-DMES、エチレンとビピリジンからなる BPy-Et-PMO-TMS、およびメソポーラスシリカ MCM-41 にビピリジン部位がリンカーを介して導入された担体をそれぞれ用いて、同じ条件で種々の固定化触媒の合成を行った。なお、BPy-PMO-TMS、BPy-PMO、BPy-PMO-DMES は第一章で述べたとおり、細孔壁の中で BPy 基が規則構造を有しているのに対して、BPy-Et-PMO-TMS の細孔壁はアモルファスである。

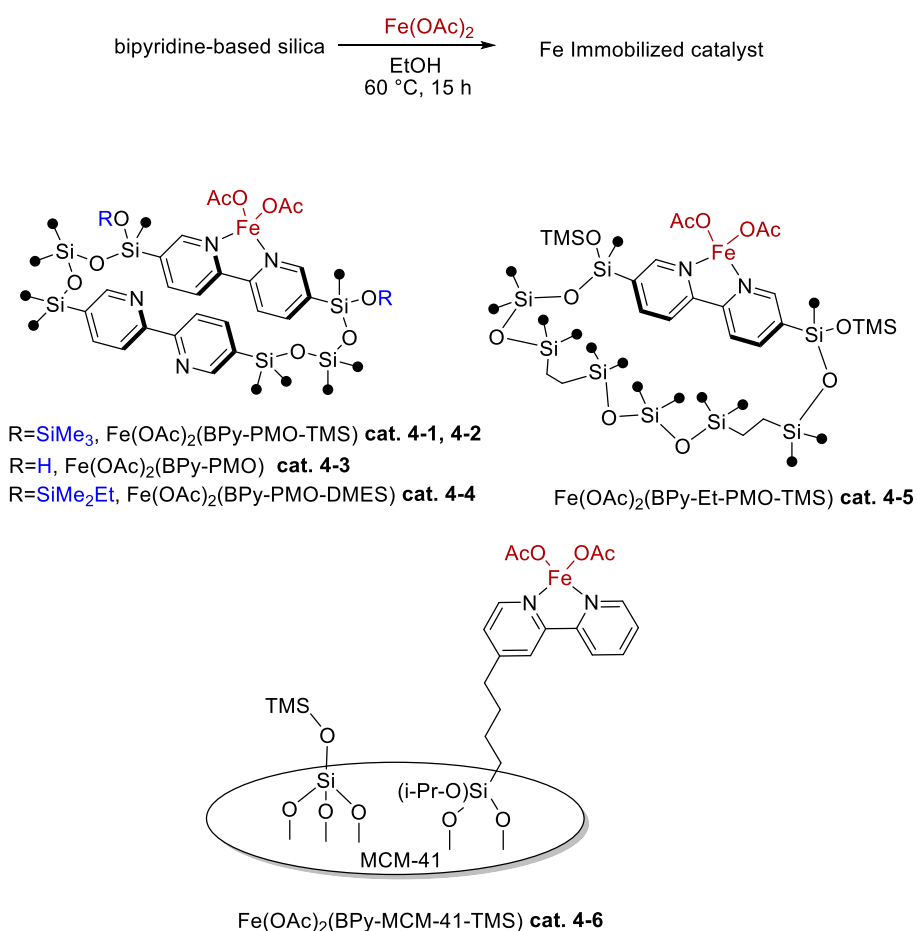


図 4-3. 各固定化鉄触媒の合成

4.3 固定化鉄触媒の鉄担持量の測定

固定化鉄触媒の担持量は、ろ過・洗浄後のろ液・洗浄液中の鉄の量を EDX (エネルギー分散型 X 線分析) 測定により決定し、そこから推定した。EDX により **cat.4-1**～**cat.4-6** の鉄の担持量を**表 4-1** に示す。

表 4-1. EDX による各固定化鉄触媒の担持量

Entry	Support	initial Fe / BPy molar ratio	Fe amount (mmol g ⁻¹)
cat. 4-1	BPy-PMO-TMS	1/10	0.15
cat. 4-2	BPy-PMO-TMS	1/2	0.65
cat. 4-3	BPy-PMO	1/10	0.25
cat. 4-4	BPy-PMO-DMES	1/2	0.68
cat. 4-5	BPy-Et-PMO-TMS	1/10	0.05
cat. 4-6	BPy-MCM-41-TMS	1/1	0.33

4.4 窒素吸脱着法による平均細孔径・比表面積の分析

Belsorp-max（日本ベル株式会社製）を使用し、液体窒素温度 77 K で窒素吸脱着測定を行った。試料はあらかじめ、真空下 80 °C で 120 分前処理し、水などの吸着物質を取り除いた。各担体と合成した固定化触媒（cat. 4-1～cat. 4-6）の窒素吸脱着等温線を図 4-4～図 4-14 に示す。

BPy-PMO-TMS、BPy-PMO、BPy-PMO-DMES、BPy-Et-PMO-TMS と BPy-MCM-41-TMS はいずれも IV 型の吸脱着等温線を示したことから、固定化後もメソポーラス構造を有することを確認した。また、各固定化触媒（cat. 1～cat. 6）は固定化前の担体に比べると、BET 比表面積と DFT 細孔径が若干減少したことから、Fe(OAc)₂ が各担体に固定化されたものと考えている。

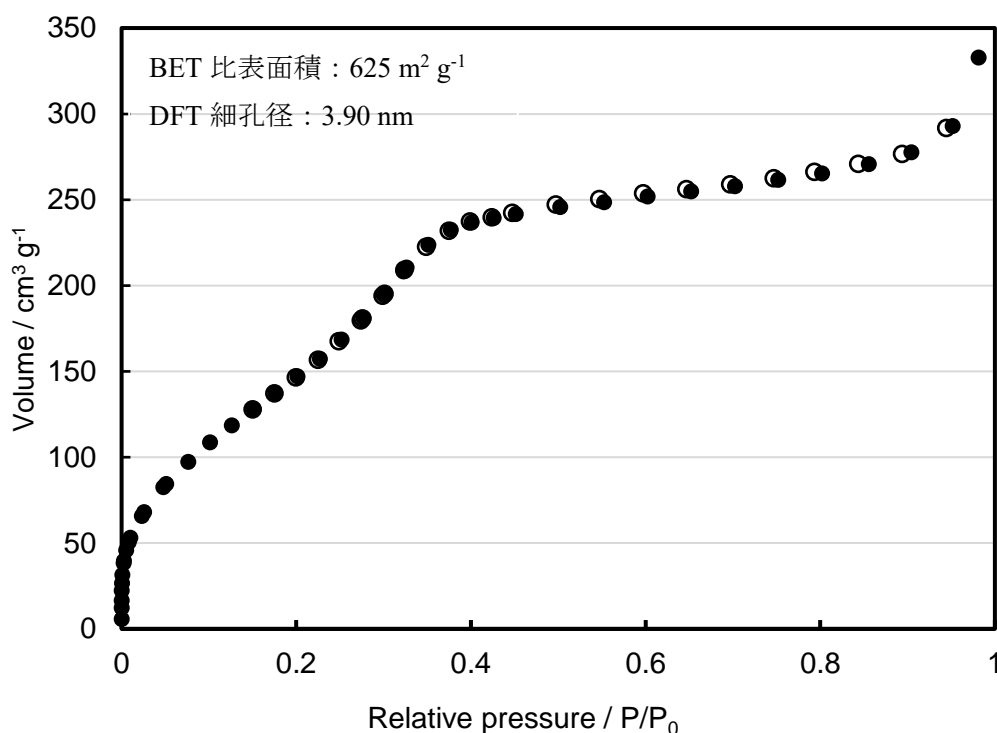


図 4-4. BPy-PMO-TMS の窒素吸脱着等温線

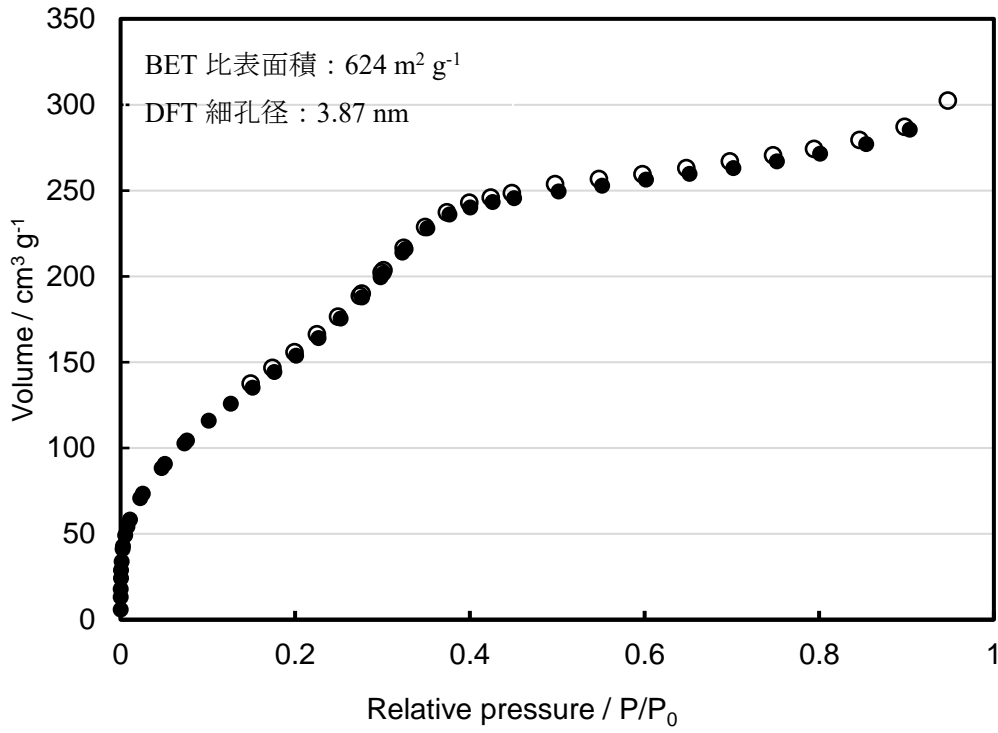


図 4-5. Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)(cat. 4-1)の窒素吸脱着等温線

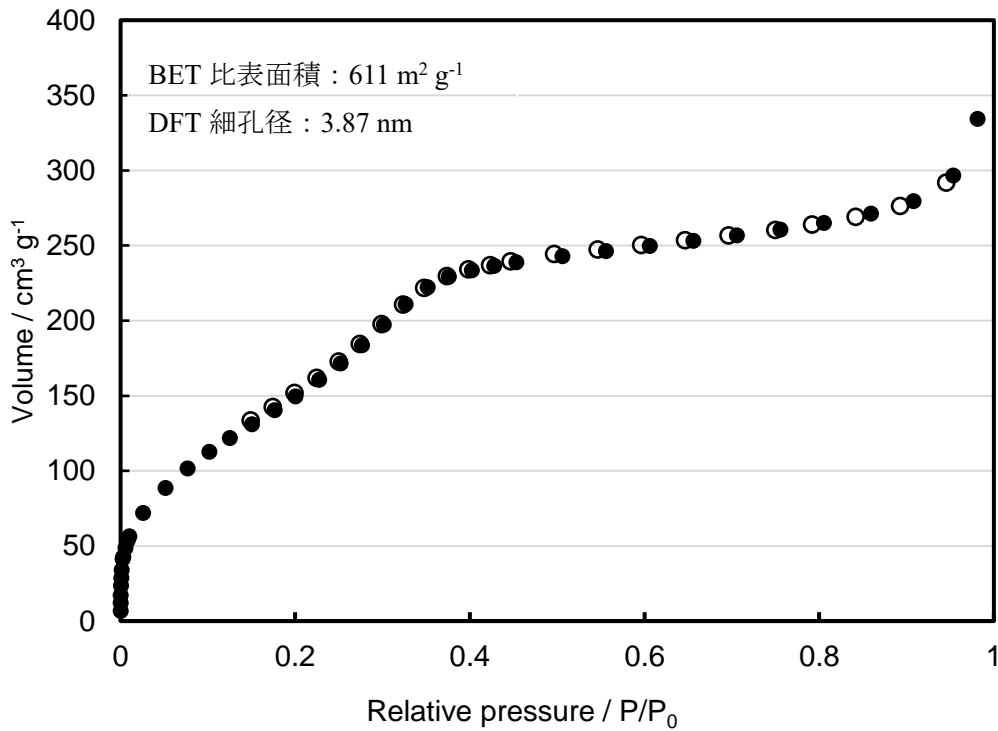


図 4-6. Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)(cat. 4-2)の窒素吸脱着等温線

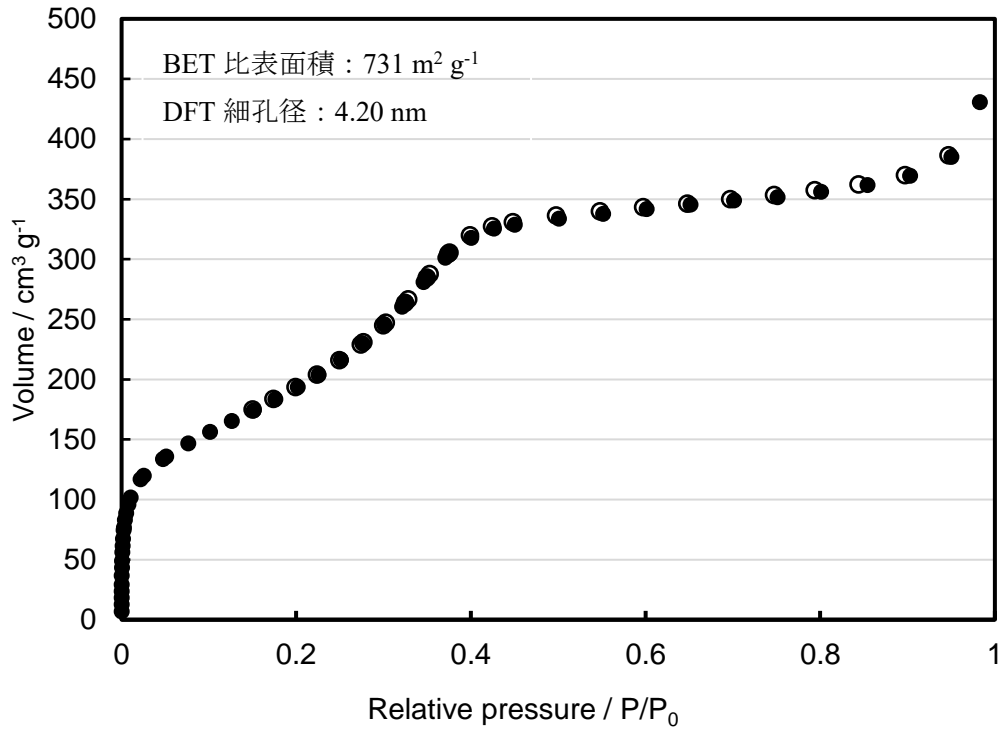


図 4-7. BPy-PMO の窒素吸脱着等温線

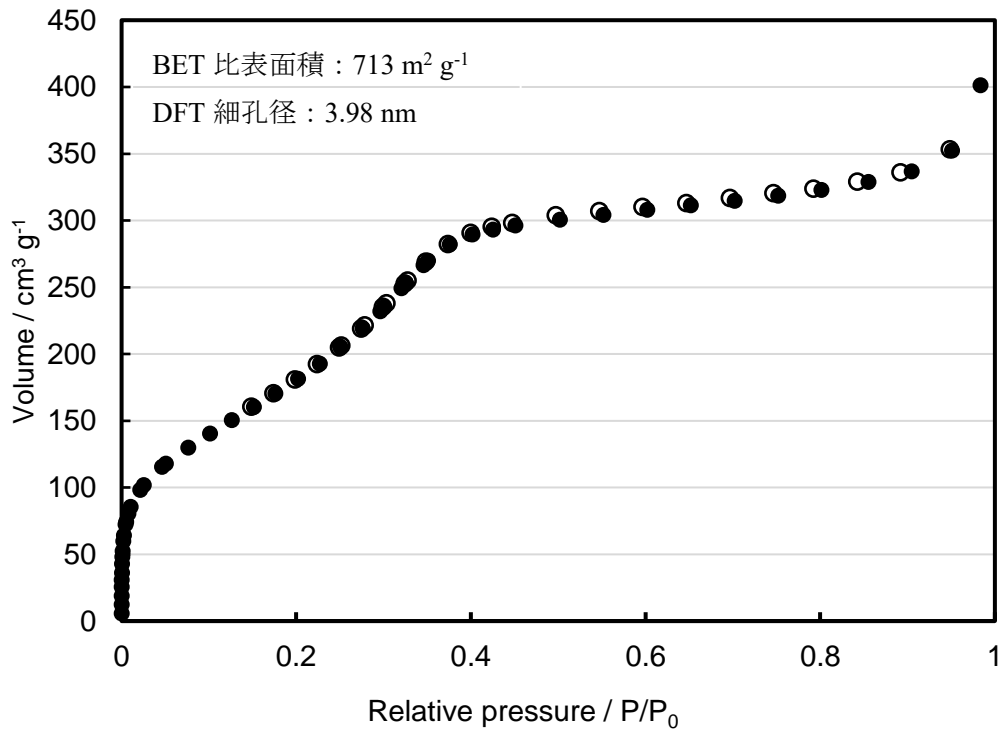


図 4-8. Fe(OAc)₂(BPy-PMO) (cat. 4-3) の窒素吸脱着等温線

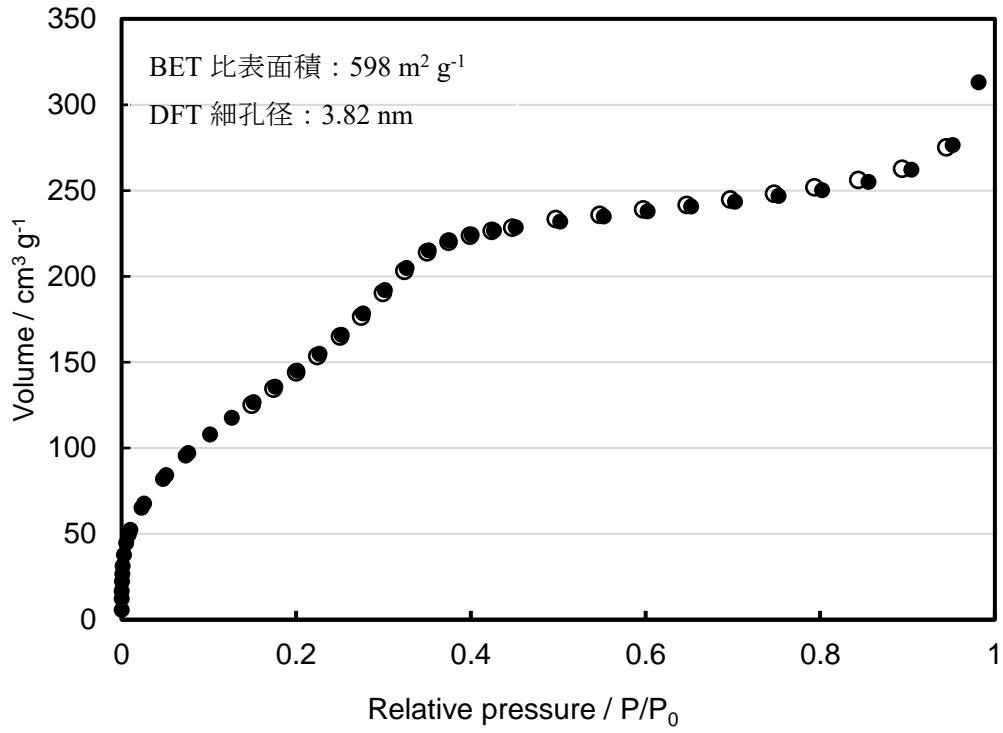


図 4-9. BPy-PMO-DMES の窒素吸脱着等温線

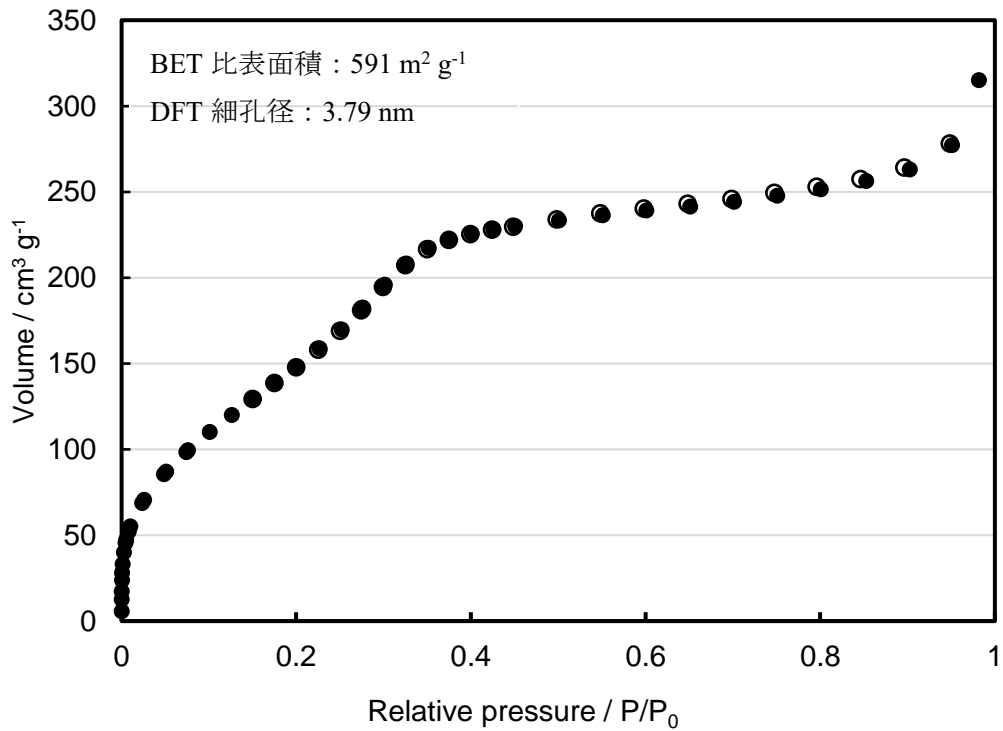


図 4-10. Fe(OAc)₂(BPy-PMO-DMES) (cat. 4-4)の窒素吸脱着等温線

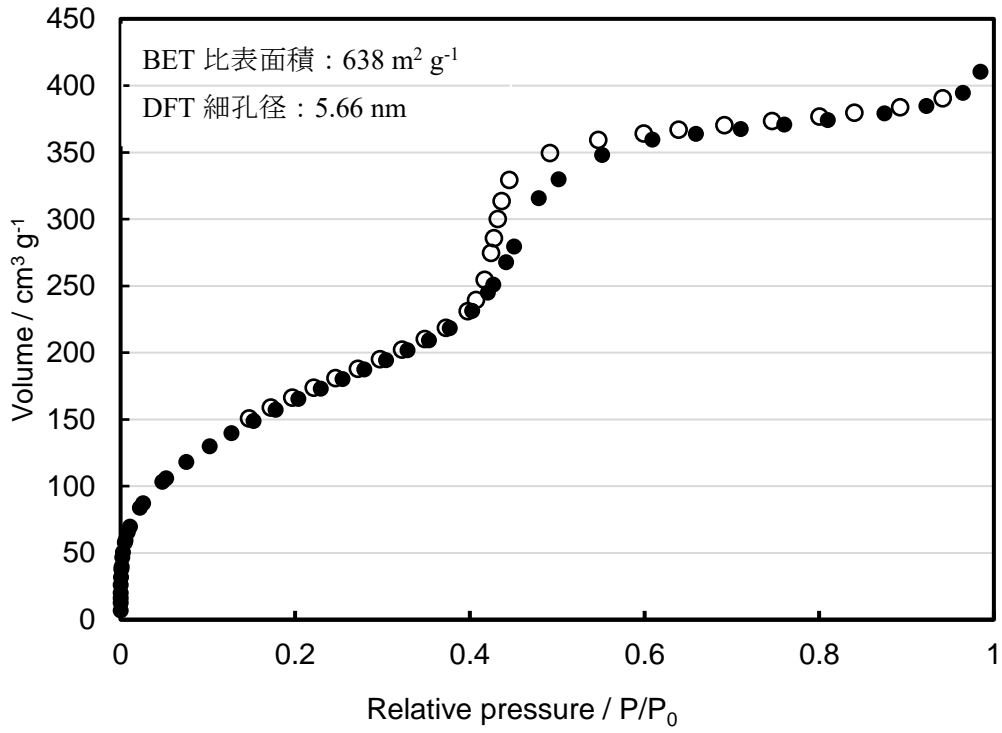


図 4-11. BPy-Et-PMO-TMS の窒素吸脱着等温線

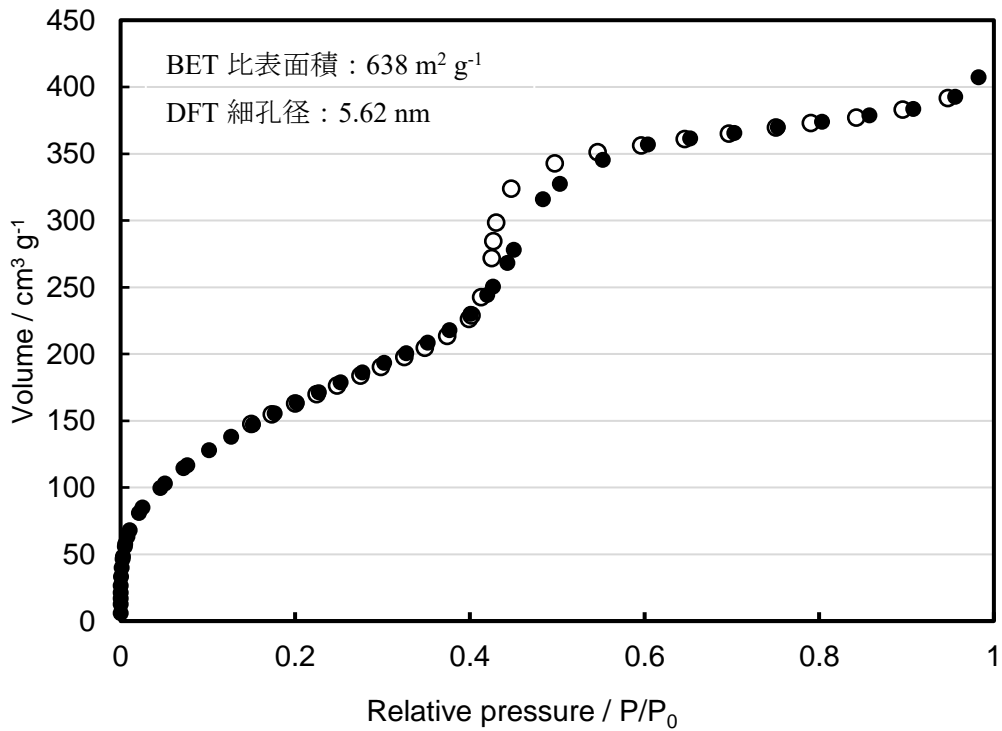


図 4-12. $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ (BPy-Et-PMO-TMS) (cat. 4-5) の窒素吸脱着等温線

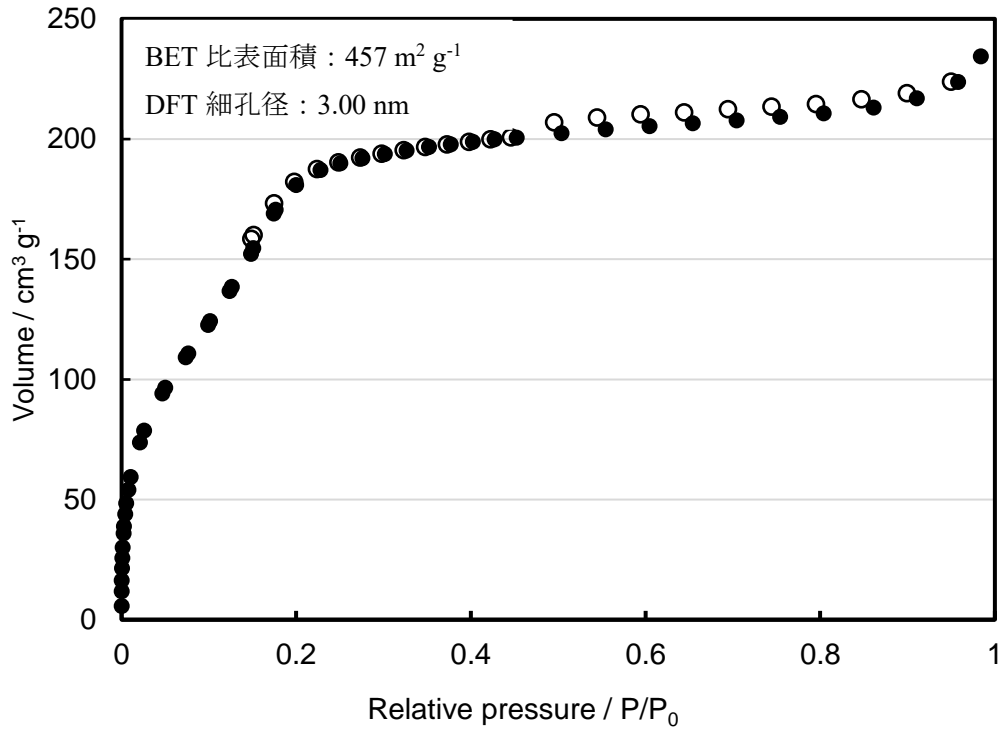


図 4-13. BPy-MCM-41-TMS の窒素吸脱着等温線

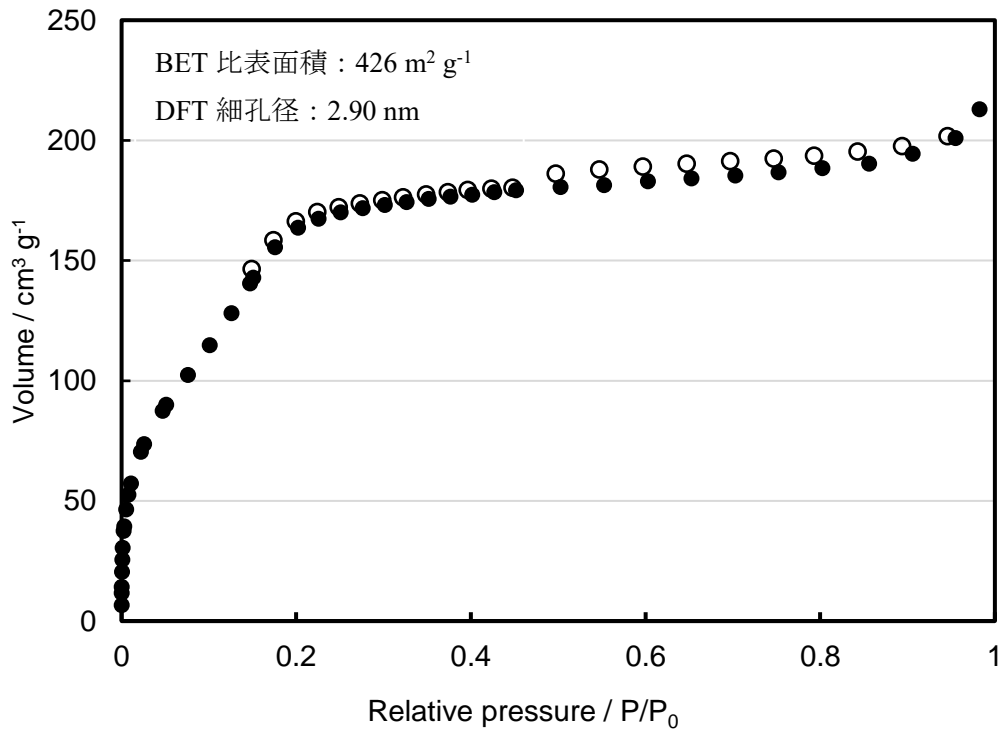


図 4-14. $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-MCM-41-TMS})$ (cat. 4-6) の窒素吸脱着等温線

4.5 アルキンのヒドロシリル化

4.5.1 反応温度の検討

合成した固定化触媒 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-1**) 及び $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO})$ (**cat. 4-3**) を触媒に用いて、フェニルアセチレンのフェニルシラン (PhSiH_3) によるヒドロシリル化反応の検討を行った。窒素雰囲気下、室温でねじ口試験管に触媒 (0.5 mol%)、フェニルアセチレン (0.8 mmol)、フェニルシラン (1 mmol) と溶媒 (1 mL)、を順次に加えた後に密封し、所定の温度にて反応させた。反応後、容器を室温まで戻して標準物質となるメシチレンを加え、 $^1\text{H NMR}$ にて収率と生成物である $\beta\text{-trans}:\alpha$ の比率を算出した。THF を溶媒とし、反応時間を 17 h として、反応温度を検討した結果を表 4-2 に示す。

表 4-2. 反応温度の検討

Entry	cat.	Temp.(°C)	Conv.(%) ^b	Yield(%) ^b	$\beta:\alpha$ ^c
1	$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (cat. 4-1)	40	20	9	7:2
2	$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (cat. 4-1)	60	100	89	10:1
3	$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (cat. 4-1)	80	100	90	15:1
4	$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (cat. 4-1)	100	100	90	16:1
5	$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO})$ (cat. 4-3)	60	100	62	6:1
6	$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO})$ (cat. 4-3)	80	100	71	6:1
7	$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO})$ (cat. 4-3)	100	100	69	7:1

^a Reaction conditions: Phenylacetylene (0.8 mmol), PhSiH_3 (1 mmol), Toluene (1 mL), 17 h. ^b The conversion and yield were determined by $^1\text{H NMR}$ in CDCl_3 using mesitylene as the internal standard. ^c Product ratios $\beta\text{-trans}/\alpha$ was determined by $^1\text{H NMR}$.

$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-1**) を触媒に用いた際、反応温度 40 °C では収率も位置選択性も低いものであった (エントリー 1)。そこで、温度を 60 °C に昇温したところ、収率と選択性がともに向上した (エントリー 2)。温度をさらに 80 °C と 100 °C までに上げたところ、収率はあまり変わらないが、 $\beta\text{-trans}:\alpha$ の選択率がそれぞれ 15 : 1 と 16 : 1 に向上した (エントリー 3・4)。一方、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO})$

(**cat. 4-3**)を触媒として用いたところ、温度を上げても収率と選択性に大きな変化は見られなかった(エントリー5~7)。また、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-1**) と比べると、収率と位置選択性は共に総じて低いものであった。この低収率の原因としては、ヒドロシランや生成したヒドロシリル化生成物がBPy-PMOの末端シラノール基と反応してしまうことが考えられる。一方、位置選択性については、4.12のメカニズムの箇所で言及する。

4.5.2 経時変化の検討

反応温度 80 °C の条件下で経時変化を調査した。得られた結果を図 4-15.に示す。

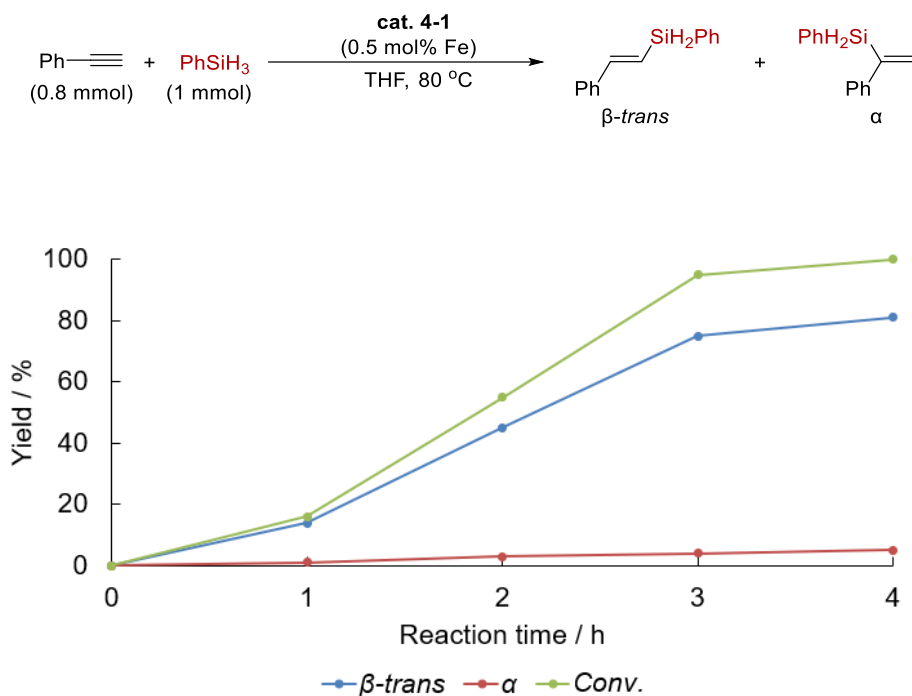


図 4-15. ヒドロシリル化反応に経時変化の調査 (80 °C)

約 4 h で反応が完結したことが分かった。また、1 h 以内では反応の速度が遅く、誘導期が観測された。原因としては、Fe(II)から活性種である Fe(0)を発生するのに時間を要するためだと考えられる。また、位置選択性については、反応を通してほぼ同じであったことから、触媒構造には変化がないことが示唆された。

続いて、より高い 100 °C の条件下で経時変化をさらに調査した (図 4-16)。

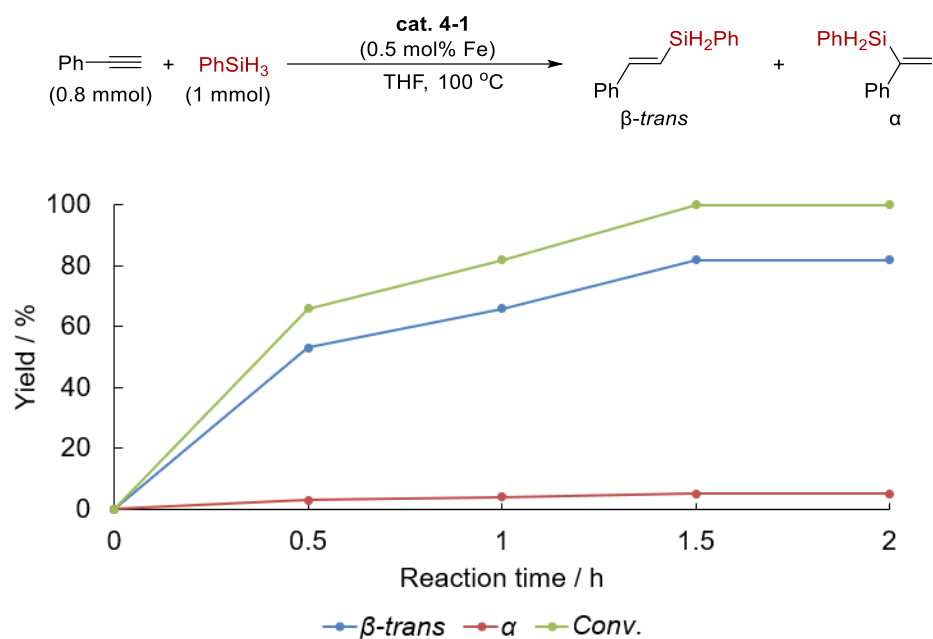
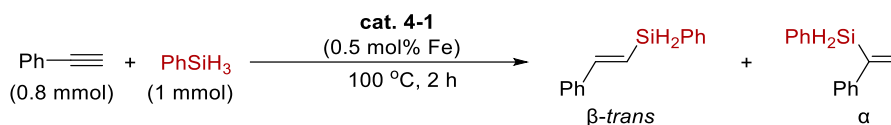


図 4-16. ヒドロシリル化反応に経時変化の調査 (100 °C)

100 °C では、2 h 以内に反応が完結したことが分かった。80 °C での条件と比べると、所要時間が半分程度短縮でき、なおかつ位置選択性が若干向上した。以上の結果に基づき最適条件は反応温度を 100 °C、反応時間を 2 h にして次の検討に進むことにした。

4.5.3 反応溶媒の検討

表 4-3. 反応溶媒の検討



Entry	solvent	Boiling point (°C)	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b	β:α ^c
1	THF	66	100	90	16:1
2	1,4-dioxane	101	100	91	16:1
3	1,2-dimethoxyethane	85	100	86	16:1
4	Toluene	110	100	85	16:1

^a Reaction conditions: Phenylacetylene (0.8 mmol), PhSiH₃ (1 mmol), Solvent (1 mL), 100 °C, 2 h.

^b The conversion and yield were determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

^c Product ratios β-*trans*/α was determined by ¹H NMR.

最適反応温度は THF の沸点より高いため、安全面から考えると、沸点の高い溶媒の使用が望ましい。そのため、より沸点の高い溶媒を用いて溶媒効果の検討を行った。得られた結果を表 4-3 に示すように、溶媒は反応収率と選択性に影響を与えないことが分かった。また、毒性や大量合成の際の安全性を考慮して、最も沸点の高い溶媒であるトルエンを最適溶媒にして次の検討に進むことにした。

4.6 担持量の検討

低担持量の固定化鉄触媒 **cat. 4-1** (0.15 mmol g^{-1}) と高担持量の固定化鉄触媒 **cat. 4-2** (0.65 mmol g^{-1}) を用いて検討を行った (表 4-4)。その結果、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ の担持量は触媒活性と位置選択性の双方に影響を与えないことを明らかにした。このことから、触媒活性種近傍の構造が均一になっていることが示唆された。

表 4-4. 異なる担持量を持つ $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ を用いたヒドロシリル化反応

$$\text{Ph-C}\equiv\text{C} + \text{PhSiH}_3 \xrightarrow[\text{Toluene, 100 }^\circ\text{C, 2 h}]{\text{cat. (0.5 mol\% Fe)}} \text{Ph-CH=CH-SiH}_2\text{Ph} + \text{Ph}_2\text{Si-CH=CH-Ph}$$

β -trans
 α

Entry	cat.	Fe amount (mmol g^{-1})	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b	β : α ^c
1	$\text{Fe}(\text{OAc})_2\text{BPy-PMO-TMS}$ (cat. 4-1)	0.15	100	88	16:1
2	$\text{Fe}(\text{OAc})_2\text{BPy-PMO-TMS}$ (cat. 4-2)	0.65	100	87	16:1

^a Reaction conditions: Phenylacetylene (0.8 mmol), PhSiH_3 (1 mmol), Toluene (1 mL), 100 °C, 2 h. ^b The conversion and yield were determined by ^1H NMR in CDCl_3 using mesitylene as the internal standard. ^c Product ratios β -trans/ α was determined by ^1H NMR.

4.7 最大触媒回転数の調査

続いて、高担持量の固定化鉄触媒 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) を用いて触媒量を変更することによって最大触媒回転数 TON を測った (表 4-5)。触媒量を 0.5 mol% から 0.3 mol% まで下げても収率は低下することなく、触媒量が 0.3 mol% の時に、TON は 287 であった。さらに触媒量を 0.1 mol% に下げたところ、収率が 50% になったが、この時の TON は最大の 520 であった。いずれも位置選択性が同じであったことから、反応中に触媒構造に変化が起こっていないことが示唆された。

表 4-5. 触媒活性の調査

$\text{Ph-C}\equiv\text{C-H} + \text{PhSiH}_3 \xrightarrow[\text{Toluene, 100 }^\circ\text{C, 2 h}]{\text{cat. 4-2 (0.5 mol\% Fe)}} \text{Ph-CH=CH-SiH}_2\text{Ph} + \text{PhH}_2\text{Si-CH=CH-Ph}$					
$\text{(0.8 mmol)} \quad \text{(1 mmol)} \quad \beta\text{-trans} \quad \alpha$					
Entry	Catalyst amount (mol%)	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b	$\beta:\alpha^c$	TON
1	0.5	100	87	16:1	174
2	0.3	100	86	16:1	287
3	0.1	60	50	16:1	520

^a Reaction conditions: Phenylacetylene (0.8 mmol), PhSiH_3 (1 mmol), Toluene (1 mL), 100 °C, 2 h. ^b The conversion and yield were determined by ¹H NMR in CDCl_3 using mesitylene as the internal standard. ^c Product ratios $\beta\text{-trans}/\alpha$ was determined by ¹H NMR.

4.8 担体の評価

用いる担体がヒドロシリル化の触媒活性および位置選択性に与える影響について評価を行った。得られた結果を表 4-6 に示す。

表 4-6. 異なる担体を用いた固定化鉄触媒の触媒活性評価

$$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{PhSiH}_3 \xrightarrow[\text{Toluene, 100 }^\circ\text{C, 2 h}]{\text{cat. (0.5 mol\% Fe)}} \text{Ph}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{SiH}_2\text{Ph})-\text{H} + \text{Ph}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Ph})-\text{H}$$

β -trans
 α

Entry	cat.	Fe amount (mmol g ⁻¹)	Conv. (%) ^b	Yield (%) ^b	β:α ^c
1	Fe(OAc) ₂ (BPy-PMO-TMS) (cat. 4-1)	0.15	100	88	16:1
2	Fe(OAc) ₂ (BPy-PMO-TMS) (cat. 4-2)	0.65	100	87	16:1
3	Fe(OAc) ₂ (BPy-PMO) (cat. 4-3)	0.25	100	69	7:1
4	Fe(OAc) ₂ (BPy-PMO-DMES) (cat. 4-4)	0.68	100	87	17:1
5	Fe(OAc) ₂ (BPy-Et-PMO-TMS) (cat. 4-5)	0.05	58	44	3:1
6	Fe(OAc) ₂ (MCM-41-TMS) (cat. 4-6)	0.33	42	12	1:1
7	Fe(OAc) ₂	–	0	0	–
8	Fe(OAc) ₂ /2,2'-bipyridine	–	52	30	4:3

^a Reaction conditions: Phenylacetylene (0.8 mmol), PhSiH₃ (1 mmol), Toluene (1 mL), 100 °C, 2 h. ^b The conversion and yield were determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard. ^c Product ratios β-trans/α was determined by ¹H NMR.

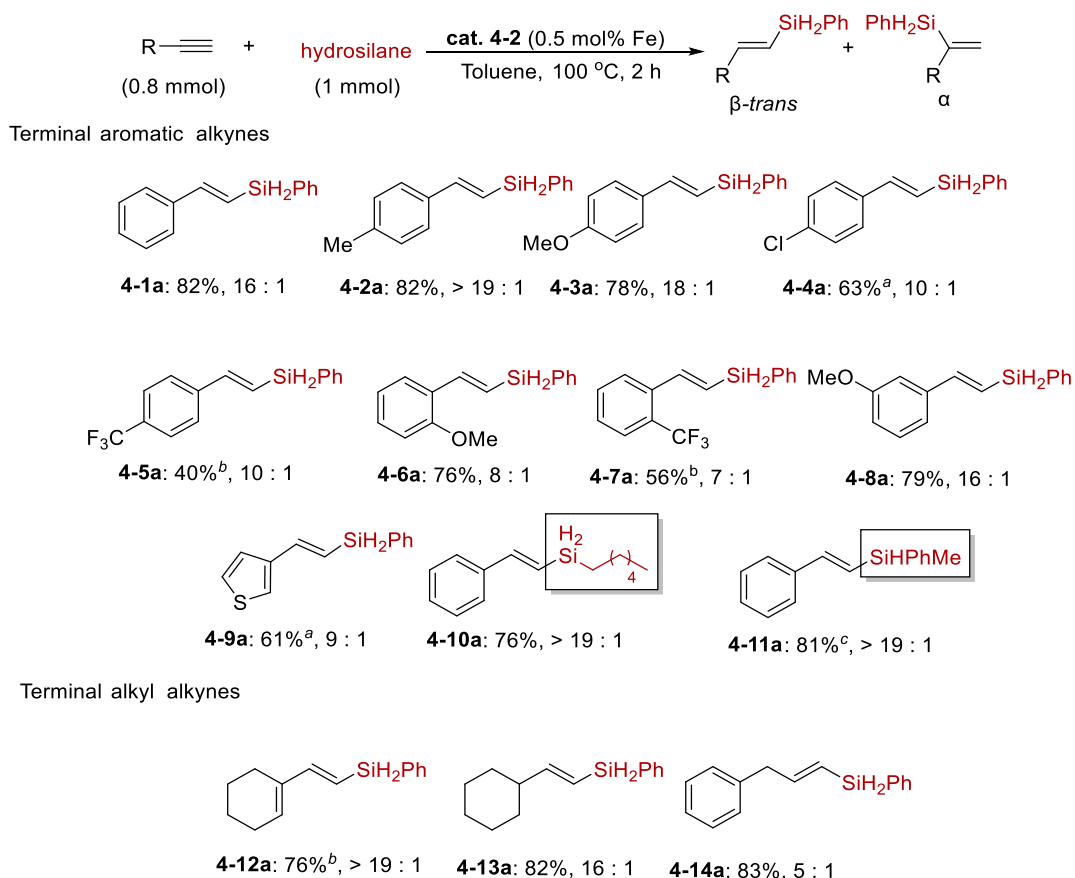
先に示した通り、Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)固定化触媒 (cat. 4-1 と cat. 4-2) は高い活性と位置選択性を示すが (エントリー 1・2)、対応する均一系触媒である Fe(OAc)₂ 単独および Fe(OAc)₂/2,2'-bipyridine は低い活性と選択性を示した (エントリー 7・8)。これは、BPy-PMO-TMS の BPy 基同士が空間的に規制されていることで、配位的に飽和な鉄錯体の形成や鉄錯体同士による凝集・失活が抑えられるためと考えている。また、末端シラノール基を有する Fe(OAc)₂(BPy-PMO) (cat. 4-3) を触媒として用いたところ、選択性と収率が共に低下したが (エントリー 3)、TMS より立体障害の大きな DMES を有する Fe(OAc)₂(BPy-PMO-DMES) (cat. 4-4) を用いたところ、選択性が若干向上した (エントリー 4)。この結果から、BPy-PMO のシラノールの保護基の立体障害が反応の位置選択性に大きな影響を及ぼすことが

明らかとなった。具体的な要因については4.12「反応メカニズムの検討」で説明する。また、細孔壁がアモルファス状の $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-Et-PMO-TMS})$ (cat. 4-5) を用いたところ、収率と選択性が大幅に減少し、細孔壁の立体障害も選択性に影響を与えることが示唆された。さらに、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{MCM-41-TMS})$ (cat. 4-6) を用いたところ、収率と選択性が大幅に低下したことから、BPy-PMO での直接固定化法と比べると、MCM-41 を用いたリンカー法では、配位的に飽和した鉄錯体の形成と鉄錯体同士による凝集・失活を抑えることは困難ではないかと考えている。

4.9 基質適用範囲の検討

4.9.1 末端アルキンの検討

固定化鉄触媒 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) を用い、反応温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、反応時間 2 h を最適条件とし、末端アルキンの基質適用範囲を検討した。結果を図 4-17 に示すように、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) は様々な置換基を導入した芳香族末端アルキンと脂肪族末端アルキンに適用可能であることが分かった。



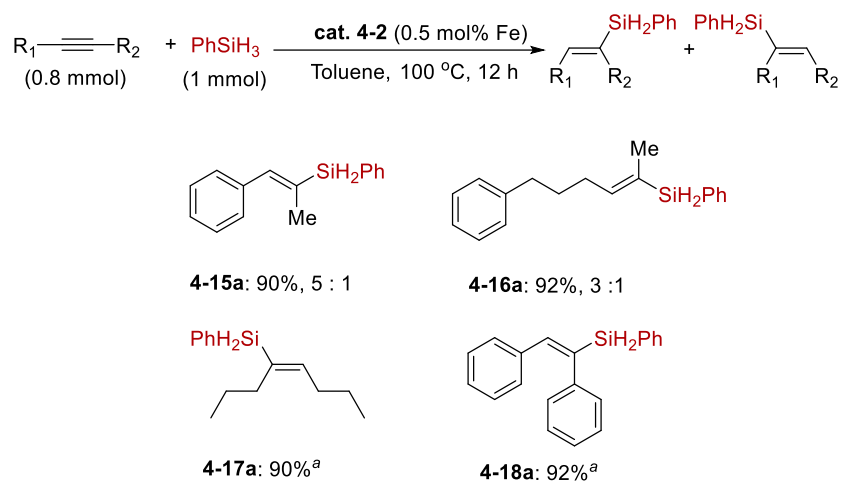
Isolated yields were given. ^a 1 mol% Fe. ^b 6 h. ^c After the $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) was reduced by PhSiH_3 (5 mol%) at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, substrate and PhMeSiH_2 was added and the mixture was stirred at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h.

図 4-17. 末端アルキンの基質適用範囲

ベンゼン環のパラ位に電子供与基を導入した 4-エチニルトルエン (**4-2a**) と 4-メトキシフェニルアセチレン (**4-3a**) を基質として用いた場合は、フェニルアセチレンでの結果と比べると、収率はほぼ変わらないが、 β -trans 体の選択性が向上した (β -trans: α =>18:1)。しかしながら、ベンゼン環のパラ位に電子求引基を導入した 4-クロロフェニルアセチレン (**4-4a**) と 4-エチニルベンゾトリフルオリド (**4-5a**) を基質として用いた場合は、収率と β -trans 体の選択性が共に減少したことが分かった。また、ベンゼン環のオルト位に電子供与基を導入した 2-メトキシフェニルアセチレン (**4-6a**) を基質として用いたところ、パラ位にメトキシ基を導入した基質での結果に比べ、収率には大きな変化がないが、位置選択性が

大幅に減少した。同じくベンゼン環のオルト位にトリフルオロメチル基を導入した 2-エチニルベンゾトリフルオリド (**4-7a**) を用いた結果、 β -*trans* 体の選択性の減少も見られた。収率は中程度であるが、本触媒は含硫黄化合物である 3-Ethynylthiophene (**4-9a**) のヒドロシリル化にも適用可能であった。さらに、フェニルシランだけではなく、*n*-ヘキシルシラン (**4-10a**) とメチルフェニルシラン (**4-11a**) を用いても反応がスムーズに進行した。ただし、メチルフェニルシランの反応性はフェニルシランほど強くないので、Fe(0)を発生させるため、フェニルシランを用いて事前に Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. **4-2**) を還元させることが必要であった。芳香族末端アルキンのほかに、脂肪族末端アルキン (**4-12a**, **4-13a** と **4-14a**) にも適用可能であった。

4.9.2 内部アルキンの検討



Isolated yields were given. ^a 24 h.

図 4-18. 内部アルキンの基質適用範囲

次に、内部アルキンへの適用性の検討を行った (図 4-18)。その結果、末端アルキンのヒドロシリル化に比べるとより長い反応時間を必要としたが、種々の内部アルキンのヒドロシリル化にも適用可能であることがわかった。なお、三重結合の片方の置換基が水素である末端アルキンと比較すると、内部アルキンの両端の置換基の立体的な差が小さくなるため、位置選択性はあまり高くはない (4-15a: 5:1; 4-16a: 3:1)

4.10 熱ろ過実験による評価

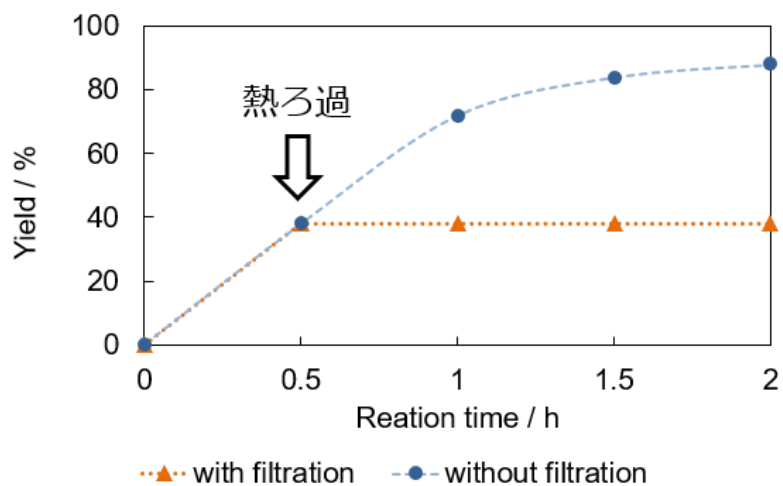
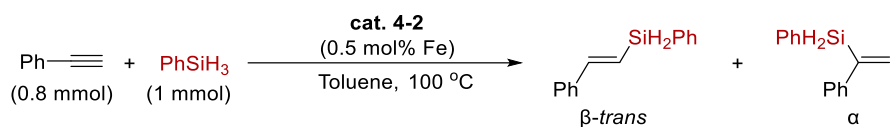


図 4-19. Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. 4-2)の熱ろ過実験による評価

Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. 4-2) を用いたヒドロシリル化において熱ろ過実験を行った。図 4-19 に示すように、反応途中 (0.5 h) に触媒をメンブレンフィルターでろ過すると反応が完全に止まることが分かった。この結果から、本反応はBPy-PMO-TMSに固定化された鉄種によって進行したものであり、溶出した鉄種によるものではないことが確認された。

4.11 触媒のリサイクル性の評価

Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. 4-2) のリサイクル性をグラムスケールでのヒドロシリル化によって評価した (図 4-20)。触媒は少なくとも 5 回のリサイクルが可能であり、収率だけでなく位置選択性にも変化がないことを確認した。

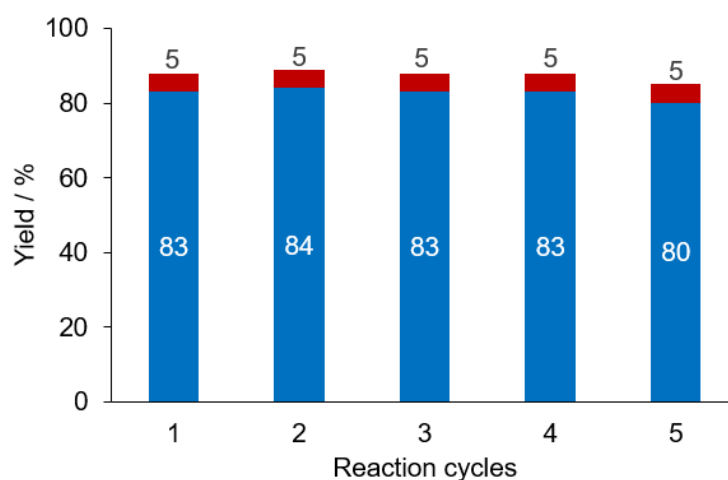
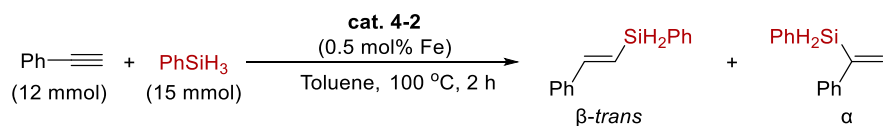


図 4-20. Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. 4-2) のリサイクル性の評価

加えて、反応前の触媒、1回目及び5回目の反応後に回収した $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (cat. 4-2) の窒素吸脱着測定を行った (図 4-21)。その結果、回収後も type IV の吸脱着等温線を示したことから、BPy-PMO-TMS のメソポーラス構造が維持されていることが判明した。しかしながら、5回目で回収した触媒の BET 比表面積は減少しており (表 4-7)、何かしらの物質が細孔内に残留していることが示唆された。詳細は不明であるが、フェニルアセチレンの重合反応によりオリゴマーやポリマーが生成し、これが残留しているのではないかと考えている (図 4-22)。

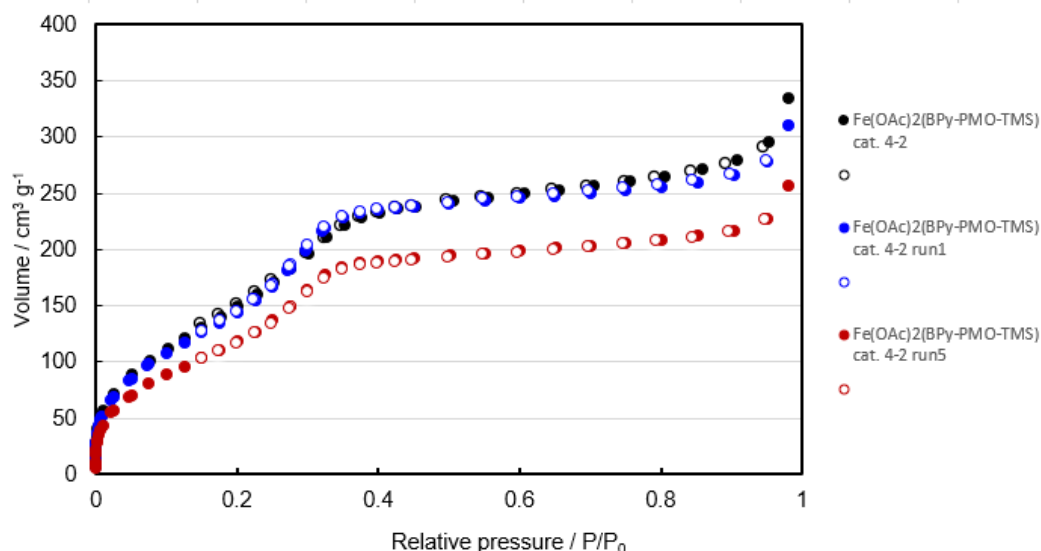


図 4-21. $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (cat. 4-2)、1回目反応後及び5回目反応後の触媒の窒素吸脱着等温線

表 4-7. $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (cat. 4-2)、1回目反応後及び5回目反応後の触媒の BET 比表面積及び DFT 細孔径

sample	BET 比表面積 (m^2/g)	DFT 細孔径 (nm)
$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$	611	3.87
$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})\text{-run1}$	581	3.87
$\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})\text{-run5}$	476	3.83

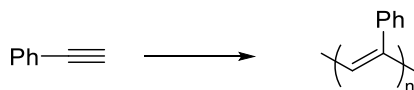


図 4-22. フェニルアセチレンのポリマー化

4.12 反応メカニズムの検討

4.12.1 推定メカニズム

現在のところ中間体の単離や分光学的手法による直接的な観測には至っていないが、均一系触媒 FeCl_2 /フェナントロリン誘導体触媒の先行研究^[4]に基づき、本固定化触媒を用いたアルキンのヒドロシリル化反応のメカニズムを下のように推定している。

ステップ 1 : Fe-O 結合と Si-H 結合の σ 結合メタセシスにより、 Fe ジヒドリド錯体を形成する。その後、 Fe ジヒドリド錯体から水素が還元的脱離することで Fe(0) 種が生成する (図 4-23) ^[5]。

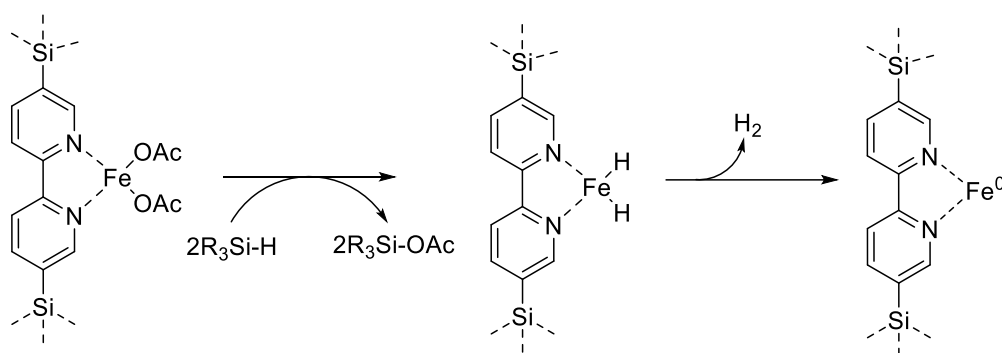


図 4-23. Fe(0) 活性種の発生

ステップ 2 : Fe(0)種(I)が触媒活性種として働き、反応は Chalk-Harrod 機構に従って進行すると考えている。まずは、Fe(0)活性種(I)はヒドロシランとの酸化的付加により Fe シリルヒドリド錯体(II)が形成される。次に、遷移状態(III)を経由して、Fe シリルヒドリド錯体(II)の Fe-H 結合にアルキンが挿入し、Fe シリルビニル錯体(IV)を与える。最後に、Fe シリルビニル錯体(IV)は還元的脱離により、アルケン配位錯体(V)を経由した後で対応する生成物を与えると同時に、Fe(0)活性種(I)が再生する (図 4-24)。

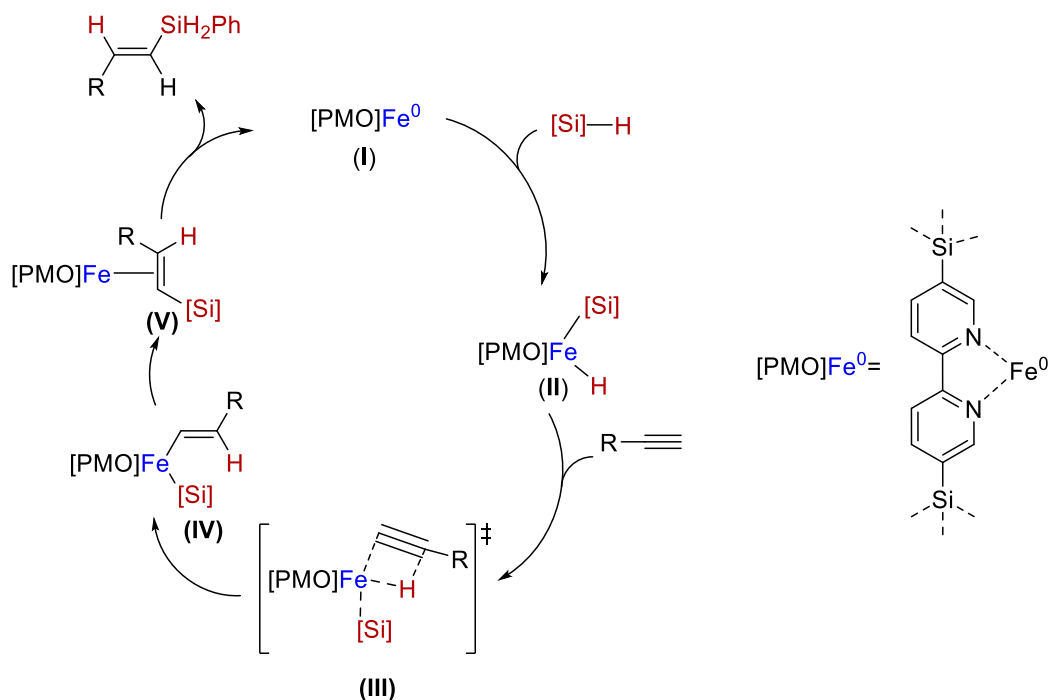


図 4-24. $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ を用いたアルキンのヒドロシリル化反応の推定メカニズム

4.12.2 位置選択性に関する考察

FeCl₂/フェナントロリン誘導体均一系触媒に関する先行研究により、位置選択性に影響を与えるステップは Fe シルリド錯体(II)の Fe-H 結合にアルキンが挿入する段階と考えられる。図 4-25 に示したのは β -*trans* 生成物への遷移状態(III)と α 生成物への遷移状態(III')であり、ここに担体が影響を及ぼしているものと考えられる。

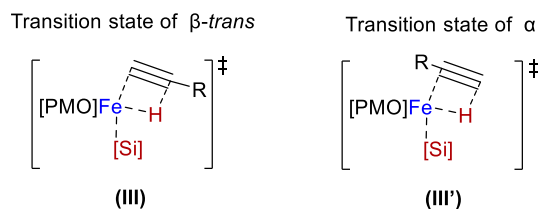


図 4-25. β -*trans* 生成物と α 生成物への遷移状態

本章 4.8 に示した実験結果により、PMO のシラノール基上の置換基の立体障害が位置選択性に大きな影響を与えることが分かっている。すなわち、立体障害が最も小さい Fe(OAc)₂(BPy-PMO)を用いた結果、 β -*trans* 生成物と α 生成物の位置選択性は 7:1 であったが、立体障害のより大きな Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)を用いた結果、選択性は 16:1 に大きく向上した。さらに大きな Fe(OAc)₂(BPy-PMO-DMES)では、選択性が 17:1 となった。また、均一系 Fe(OAc)₂/2,2'-bipyridine ではほとんど選択性が発現しないことも分かっている。現在のところ、位置選択性発現の具体的な要因はまだ明らかになっていないが、遷移状態(III)と遷移状態(III')を考慮すれば、アルキンの置換基 R が PMO の骨格および TMS あるいは DMES との接近を避けた際に遷移状態(III)が有利になるものと考えている。図 4-26 に示したのは Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)を触媒として用いたフェニルアセチレンが Fe ヒドリド錯体(II)へ接近する CG イメージであり(II→III)、末端に立体障害の相対的に大きな TMS が存在するため、フェニルアセチレンは CG イメージに示した向きで Fe ヒドリド錯体(II)へ接近する傾向が強くなると考えている。この向きで Fe ヒドリド錯体(II)と挿入反応が起これば、 β -*trans* 生成物が生成する。そのため、末端の立体障害の大きな Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)あるいは Fe(OAc)₂(BPy-PMO-DMES)を用いた場合、 β -*trans* 生成物への選択率は末端の立体障害の小さい Fe(OAc)₂(BPy-PMO)を用いた場合より高い。また、以上の想定に基づき、本章 4.5.1 に示した温度の検討結果もよく説明できると考えている。Fe(OAc)₂(BPy-PMO)の末端に立体障害がほとんどないため、反応温度を上げても反応の選択性があまり変わらないのに対して、Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS)では反応温度を上げたところ、 β -*trans* 生成物への選択率がより高くなった。原因は温度の上昇に従って、TMS の振動が強くなるのに伴い、立体効果が強くなるためと推測している。

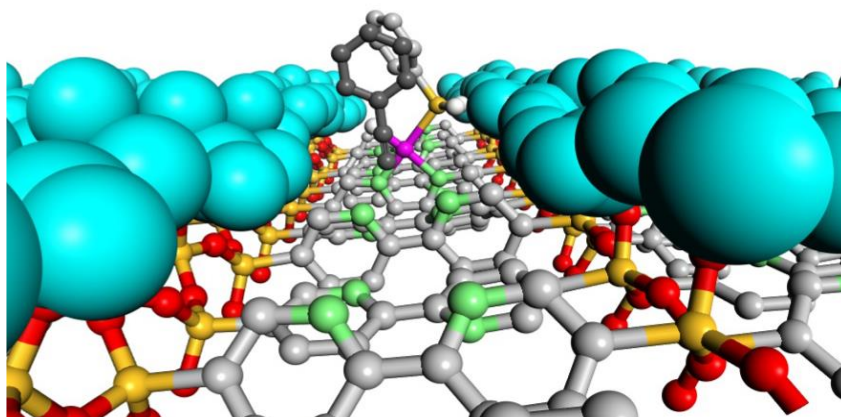


図 4-26. フェニルアセチレンが Fe ヒドリド錯体(II)へ接近する CG イメージ
(豊田中研・稲垣伸二先生から提供)

4.13 結言

本章では、BPy-PMO-TMS の 2,2'-ビピリジン基同士の相対的な位置関係が PMO のシロキサン骨格によって既定されていることを活かし、均一系では合成が困難な Fe と BPy が 1:1 である固定化錯体 $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ を合成した。得られた $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ はアルキンのヒドロシリル化において、高い位置選択性及び高い収率を示すことを見出した。また、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2\text{BPy-PMO-TMS}$ は種々の末端アルキンと内部アルキンにも適用可能であり、少なくとも 5 回の繰り返し使用が可能であった。固定化鉄錯体の構造に関する詳細は明らかではないが、ヒドロシリル化の反応性および位置選択性から、想定したように BPy 部位に $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ が配位した 1:1 錯体であると考えている。

4.14 参考論文

- [1] S. Rana, J. P. Biswas, S. Paul, A. Paik, D. Maiti, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 243-472.
- [2] L. Adak, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 1125-1141.
- [3] H. Nagashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 761-775.
- [4] M. Hu, P. He, T. Qiao, W. Sun, W. Li, J. Lian, J. Li, S. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 16894-16902.
- [5] D. Noda, A. Tahara, Y. Sunada, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 2480-2483.

第五章

新規 Phen-Et-PMO 担体の開発

5.1 緒言

第三章及び第四章では、BPy-PMO および BPy-PMO-TMS を亜鉛錯体と鉄錯体の固体配位子として用い、得られた固定化金属錯体触媒が CO₂の変換反応及びヒドロシリル化反応に適用可能であることを明らかにした。このように、BPy-PMO およびその誘導体は固定化触媒の担体として魅力的であるが、2,2'-ビピリジン配位として適用可能な金属種および得られた金属錯体を触媒として用いることのできる反応には限りがある。そのため、BPy とは異なる配位部位を有する PMO の開発が求められている。これらを研究背景に、著者は 1,10-フェナントロリン (phen) に着目した。1,10-フェナントロリンは 2,2'-ビピリジンに類似した配位構造を形成しつつも、平面性が強く、より広い π 共役系を有することから、適用可能な金属種や触媒反応の拡大が期待できる。例えば、ピリジンの C-H アリール化反応及びアルカンの C-H ホウ素化反応において、2,2'-ビピリジンあるいはその誘導体を配位子として用いた場合にはほとんど活性を示さないものの、1,10-フェナントロリンあるいはその誘導体を配位子として用いた際に、高い触媒活性を示す例が報告されている (図 5-1) [1-2]。

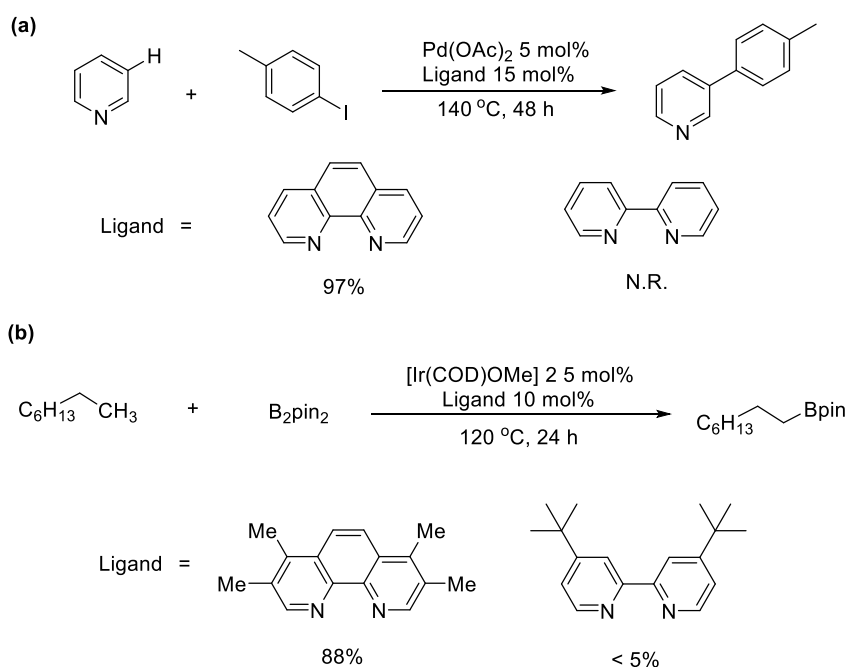


図 5-1. 2,2'-ビピリジンと 1,10-フェナントロリンを配位子としての比較例：(a) ピリジンのアリール化反応 (b) アルカンのホウ素化反応

Phen-PMO を合成するに際して、その前駆体の設計は重要である。PMO の代表的な合成条件は酸性であるため、フェナントロリン骨格に直接トリアルコキシシリル基を導入した際には、その Si-C 結合がプロト脱シリル化によって切断されてしまうことが想定された^[3]。そこで、1,10-フェナントロリンの 3 位および 8 位にメチレンリンカーを介してトリアルコキシシリル基を導入した Phen-PMO 前駆体を合成ターゲットに設定した (図 5-2)。本章では、新たに設計した Phen-PMO 前駆体の合成及びそれを用いた新しい固定化担体である Phen-PMO の開発を目的とする。

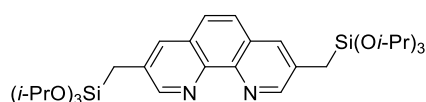


図 5-2. 新たに設計した Phen-PMO 前駆体

5.2 Phen-PMO 前駆体の合成

5.2.1 合成ルート設計

本研究で固体配位子としての Phen-PMO に着目したように、フェナントロリン誘導体は潜在的に配位子として作用する。一方、金属錯体を触媒として用いる反応では、配位によって触媒反応が阻害されることが懸念される。そのため、フェナントロリン誘導体へ適用可能な触媒反応が限られているが、Ni(dppp)Cl₂ を触媒に用いた熊田・玉尾カップリング反応はフェナントロリン誘導体へ適用可能であると報告されている^[4]。そこで、3,8-ジブロモフェナントロリンを出発原料、クロロメチルトリイソプロポキシシラングリニャール試薬 (ClMgCH₂Si(O*i*-Pr)₃) をカップリングパートナーとして Ni(dppp)Cl₂ 触媒を用いた熊田・玉尾カップリング反応による Phen-PMO 前駆体の合成を検討した (図 5-3)。

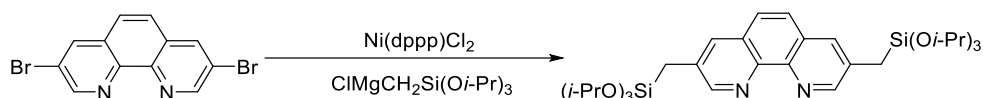


図 5-3. Phen-PMO 前駆体合成ルート設計

5.2.2 クロロメチルトリイソプロポキシシラングリニャール試薬の合成

Phen-PMO 前駆体を合成するため、ClMgCH₂Si(O*i*-Pr)₃ の合成を行った (図 5-4)。マグネシウム (削り状) を用いた場合、マグネシウムが未反応のまま反応が進行しないことを確認した。そこで、より反応性の高いマグネシウム粉末を用いることで、目的とする ClMgCH₂Si(O*i*-Pr)₃ を合成した。

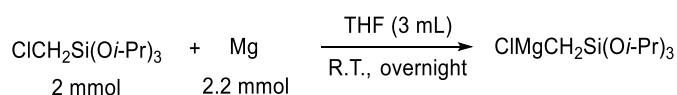


図 5-4. クロロメチルトリイソプロポキシシラングリニャール試薬の合成

グリニャール試薬の生成は図 5-5 に示した水によるクエンチ実験で確認した。クエンチした後の試料と原料の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを比べると、原料の 2.75 ppm 近くメチレン基に由来するピーク (図 5-6 下段 a) が消失し、クエンチした後に 0.08 ppm 近くに新たなメチル基 (図 5-6 上段 d) と思われるピークが出現したことがわかる。以上のことから、クエンチした後に、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ の生成を確認し、 $\text{ClMgCH}_2\text{Si}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を合成することに成功したと判断した。

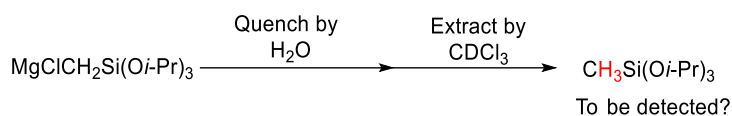


図 5-5. グリニャール試薬のクエンチ実験

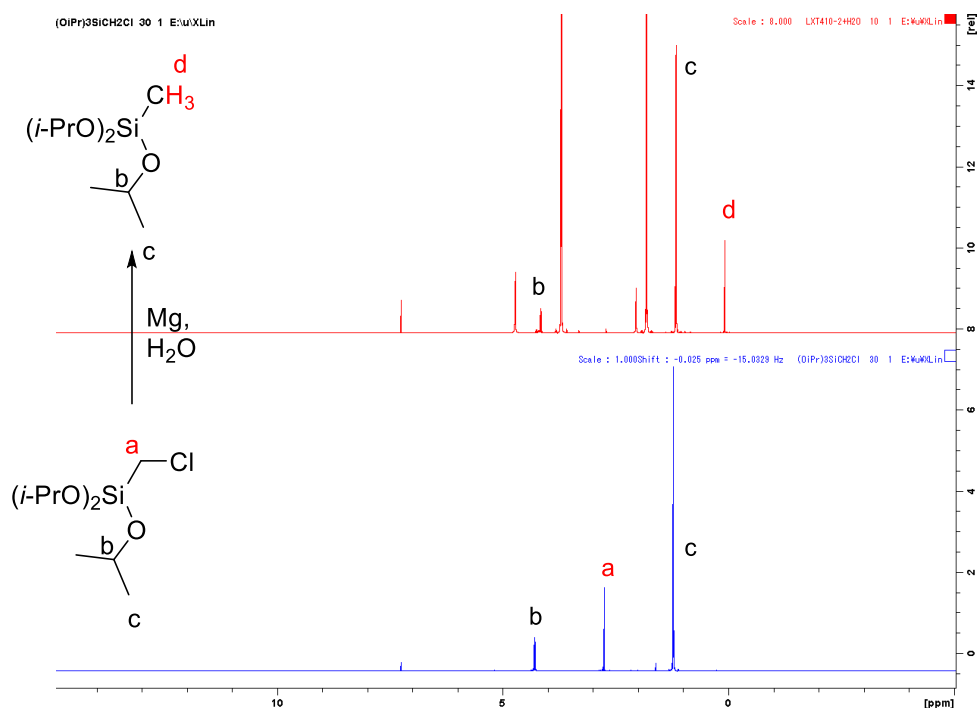
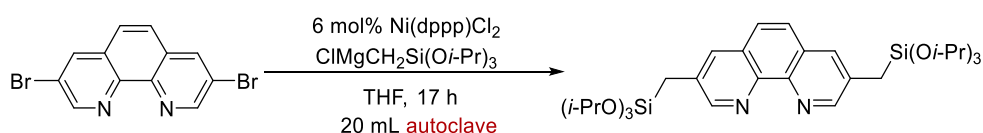


図 5-6. グリニャール試薬のクエンチ前後の $^1\text{H NMR}$ スペクトル

5.2.3 反応温度の検討

20 mL のオートクレーブを反応容器に用い、3,8-ジブロモフェナントロリンを出発原料に、 $\text{ClMgCH}_2\text{Si}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ をカップリングパートナーに用いた $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ 触媒による熊田・玉尾カップリング反応により、Phen-PMO 前駆体の合成を行った (表 5-1)。反応温度 60 °C では、基質が残ったままで、まったく反応が進行していないことが分かった (エントリー 1)。反応温度を 80 °C まで上げて反応させたところ、反応は進行したものの、収率が非常に低かった (エントリー 2)。さらに昇温し、90 °C で反応させたところ、収率が 50%程度に向上した (エントリー 3)。興味深いことに、同様の温度下でシュレンクフラスコを用いたリフラスクス条件下では反応はほとんど進行しない結果が得られた (エントリー 4)。これは、フラスクス条件下で反応温度は THF の沸点 (66 °C) までしか到達できないためと考えている。これは、反応を進行させるために、より高い温度が必要であることを示唆する。そこで、反応温度を 120 °C に昇温したところ、収率が 71%に向上した (エントリー 5)。反応温度を 140 °C にした結果、収率が 75%に増加した (エントリー 6)。以上の結果から、この反応は、高い温度下では高い収率をもたらすことが分かった。反応温度 140 °C を最適温度にして次の検討に進むことにした。

表 5-1. Phen-PMO 前駆体の合成に反応温度の検討



Entry	温度(°C) (設定温度)	Yield (%) ^b
1	60	N.R.
2	80	trace
3	90	50
4 ^c	90 (リフラスクス)	trace
5	120	71
6	140	75

^a Reaction conditions: 3,8-dibromophenanthroline (0.7 mmol), $\text{ClMgCH}_2\text{Si}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ (2 mmol), $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (6 mol%), THF (8 mL), 17 h. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl_3 using mesitylene as the internal standard. ^c Schlenk tube was used.

5.2.4 ニッケル触媒の検討

まずは、クロロベンゼンとノルマルブチルマグネシウムブロマイドとのカップリング反応をモデル反応にして各種のニッケル触媒の検討を行った。得られた結果を表 5-2 に示す。

表 5-2.モデル反応に各種ニッケル錯体触媒の検討

Entry	cat.	配位挟角(°)	Yield (%) ^b
1	Ni(dppm)Cl ₂	72	23
2	Ni(dppe)Cl ₂	78	100
3	Ni(dppp)Cl ₂	91	100
4 ^c	Ni(dppe)Cl ₂	91	90
5 ^c	Ni(dppp)Cl ₂	91	100
6	Ni(dppf)Cl ₂	99	49
7	Ni(DPEphos)Cl ₂	102	70
8	Ni(Xantphos)Cl ₂	110	88

^a Reaction conditions: chlorobenzene (1 mmol), BrMg(CH₂)₃CH₂ (1.2 mmol), catalyst (1 mol%), THF (1 mL), 20 h, reflux. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard. ^c 5h.

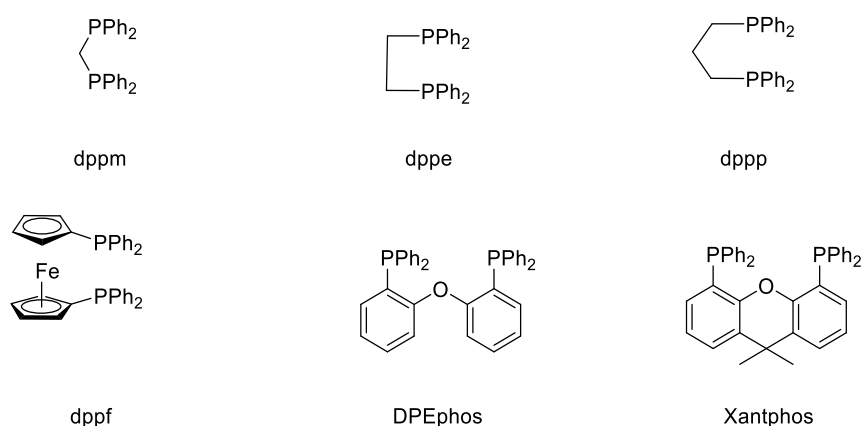


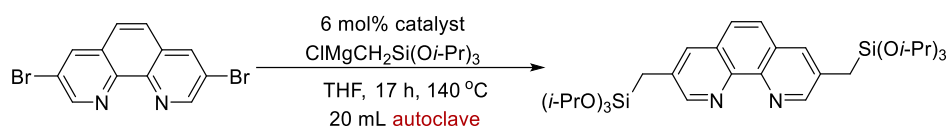
図 5-7. 各種配位子

反応時間が 20 h の場合は、Ni(dppe)Cl₂ および Ni(dppp)Cl₂ が最もよい収率であり、ほぼ定量的に反応が進行した (エントリー 2・3)。Ni(dppp)Cl₂ 及び Ni(dppe)Cl₂ の触媒活性を詳しく比較するために、反応時間を短縮して反応を行ったところ、Ni(dppp)Cl₂ が Ni(dppe)Cl₂ よりも高い活性を示すことが分かった (エントリー 4・5)。以上の結果をまとめると、触媒活性は、Ni(dppp)Cl₂ > Ni(dppe)Cl₂ > Ni(Xantphos)Cl₂ > Ni(DPEphos)Cl₂ > Ni(dppf)Cl₂ > Ni(dppm)Cl₂ という順番であった。錯体を形成する配位子の配位挟角と触媒活性とに密接な相関関係が見られることがある。一般に、配位挟角がある程度大きい方が還元的脱離

を促進するが、あまり配位挟角が大きくなると1つのリン配位子が外れてしまうとされる。この反応では、配位挟角が大きい配位子の錯体である Ni(dppf)Cl₂、Ni(DPEphos)Cl₂ 及び Ni(Xantphos)Cl₂ では触媒活性が低かったが、これは Ni が 3d 金属であり、配位に関与する 3d 軌道が小さいので、配位挟角の大きい配位子とあまり相性が良くなかったためと考えている。その結果、適度な配位挟角を有する Ni(dppp)Cl₂ が最も良い触媒活性を示した。

次に、モデル反応に用いた各 Ni 触媒を使用して Phen-PMO 前駆体の合成反応を検討した。得られた結果を表 5-3 に示す。触媒活性は、モデル反応と同様に、Ni(dppp)Cl₂ > Ni(dppe)Cl₂ > Ni(dppf)Cl₂ > Ni(DPEphos)Cl₂ > Ni(Xantphos)Cl₂ = Ni(dppm)Cl₂ という順番であった。以上の触媒検討の結果をまとめると、Phen-PMO 前駆体の合成反応では Ni(dppp)Cl₂ が最も良い触媒であると考えている。

表 5-3. Phen-PMO 前駆体合成反応に各種 Ni 錯体触媒の検討



Entry	cat.	配位挟角(°)	Yield (%) ^b
1	Ni(dppm)Cl ₂	72	12
2	Ni(dppe)Cl ₂	78	55
3	Ni(dppp)Cl ₂	91	77
4	Ni(dppf)Cl ₂	99	52
5	Ni(DPEphos)Cl ₂	102	14
6	Ni(Xantphos)Cl ₂	110	12

^a Reaction conditions: 3,8-dibromophenanthroline (0.175 mmol), ClMgCH₂Si(Oi-Pr)₃ (0.5 mmol), catalyst (6 mol%), THF (2 mL), 17 h, 140 °C. ^b The yield was determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

熊田・玉尾カップリング反応においては Ni(dppp)Cl₂ は活性種ではなく、真の活性種は Ni(0) であることが知られている。Ni(0) を発生させるため、**図 5-8** に示すように、反応系に加えた一部のグリニャール試薬 (Ni(dppp)Cl₂ に対して 2 当量) は犠牲試薬として Ni(II) を還元するために消費される。そのため、本反応では過剰量のグリニャール試薬を加えないと反応が完結しないと考えている。そこでグリニャール試薬の量を削減するために、Ni(0) 種である Ni(COD)₂ を触媒として用いた検討も行った (**表 5-4**)。まず、Ni(COD)₂ 及び配位子である dppp を触媒として用い、グリニャール試薬の量を基質の 2 当量加え反応させたところ、反応が完全に進行し、収率は 74% であった (エントリー 1)。しかしながら、Ni(dppp)Cl₂ を触媒として用いた場合、グリニャール試薬の量が基質の 2 当量の場合には、反応の進行は不完全であり、転化率は 86%、収率は 51% であった (エントリー 2)。そこで、グリニャール試薬の量を基質の 2.6 当量まで増やしたところ、反応は完全に進行し、75% の収率で目的生成物を与えた (エントリー 3)。以上の結果から、Ni(0) を用いることにより、グリニャール試薬の使用量を削減することが可能であることが示唆される。しかしながら、Ni(COD)₂ は比較的不安定であるため、大量合成の観点から考えると、より安定性の高い Ni(dppp)Cl₂ を触媒として用いることが有効であると考えた。

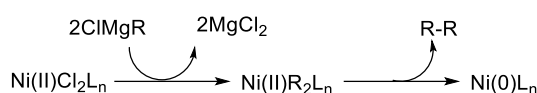
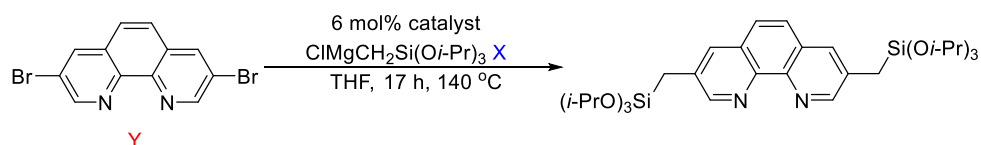


図 5-8. Ni(0) 活性種の発生

表 5-4. Phen-PMO 前駆体合成反応に Ni(II) と Ni(0) 触媒の比較



Entry	Catalyst	X/Y	Yield (%) ^b
1	Ni(COD) ₂ + dppp	2	74
2	Ni(dppp)Cl ₂	2	51
3	Ni(dppp)Cl ₂	2.6	75

^a Reaction conditions: 3,8-dibromophenanthroline (0.175 mmol), CIMgCH₂Si(Oi-Pr)₃ (0.5 mmol), catalyst (6 mol%), THF (2 mL), 17 h, 140 °C. ^b Determined by ¹H NMR in CDCl₃ using mesitylene as the internal standard.

5.2.5 スケールアップの検討

次に、**図 5-9** に示した反応式に従って Phen-PMO 前駆体のグラムスケールでの合成を行った。125 ml 耐酸性耐圧反応容器を用い、室温で 1h 攪拌した後、140 °C で 17h 加熱攪拌した。その結果、Phen-PMO 前駆体が ¹H NMR 収率 62%、単離収量 1.18 g、単離収率 43 % で得られた。

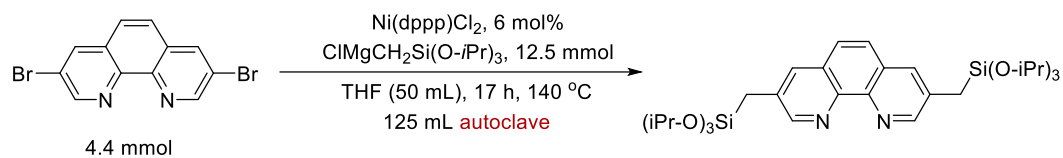


図 5-9. Phen-PMO 前駆体のグラムスケール合成

5.3 Phen-Et-PMO の合成

Phen-PMO 前駆体単独で PMO 化することは困難であった。そこで、BTEE (1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane) との共縮合による PMO 化の検討を行ったところ、Phen-Et-PMO を合成することができた (図 5-10)。

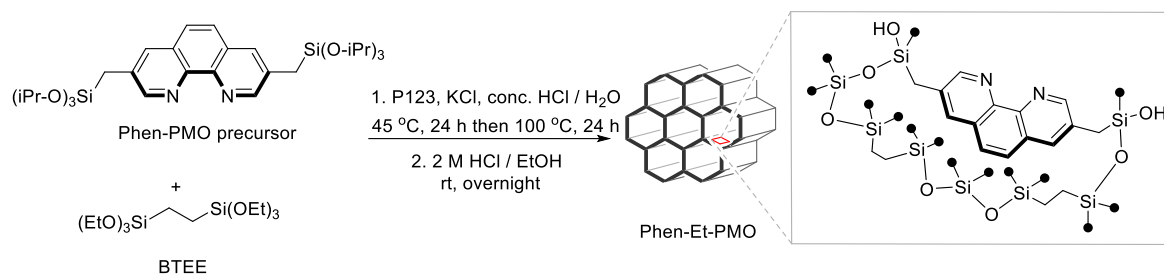


図 5-10. Phen-Et-PMO の合成

5.4 Phen-Et-PMO の物性評価

5.4.1 固体核磁気共鳴 (Solid State NMR) による分析

得られた Phen-Et-PMO の固体核磁気共鳴スペクトルを測定した。その NMR スペクトルを図 5-11 に示す。フェナントロリン部位、C1 スペーサー及び Et 部位に由来するピークがそれぞれ確認できた。このことから、フェナントロリンを PMO に導入することに成功したことが分かった。

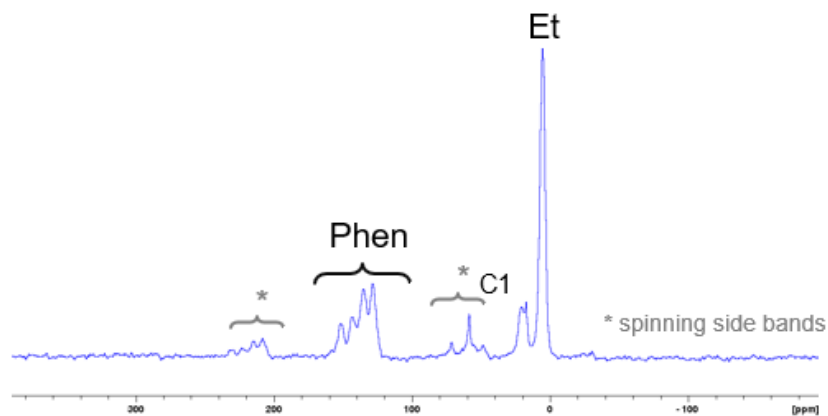


図 5-11. Phen-Et-PMO の ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル

^{29}Si CP-MAS NMR スペクトル (図 5-12) において、Q 単位に由来するピークが確認されないことから、前駆体の Si-C 結合はしっかりと維持されていることが分かった。また、 T^2 単位と T^3 単位に由来するピークの出現を確認した。

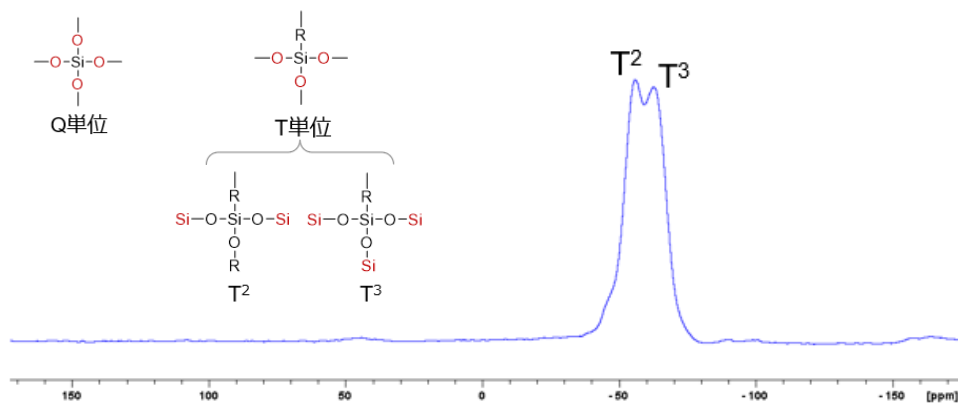
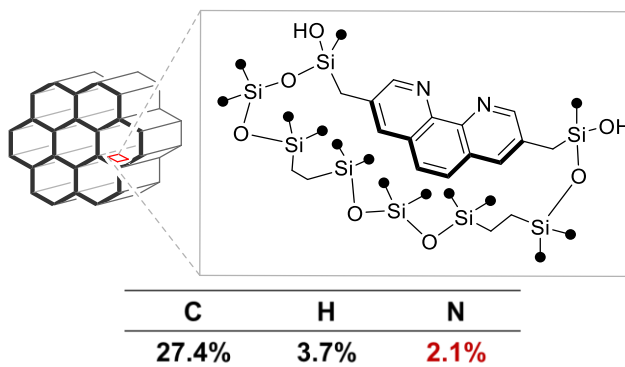


図 5-12. Phen-Et-PMO の ^{29}Si CP-MAS NMR スペクトル

5.4.2 元素分析

元素分析により窒素含有量、すなわちフェナントロリン導入量を見積もった。表 5-5 に示すように、窒素含有量は 1.50 mmol g^{-1} であり、ここからフェナントロリンの導入量は 0.71 mmol g^{-1} であると計算した。

表 5-5. Phen-Et-PMO の元素分析結果



5.4.3 窒素吸脱着法による平均細孔径・比表面積の分析

Belsorp-mini（日本ベル株式会社製）を使用し、液体窒素温度 77 K で窒素吸脱着測定を行った。試料はあらかじめ、真空下 80 °C で 120 分前処理し、水などの吸着物質を取り除いた。Phen-Et-PMO の窒素吸脱着等温線を図 5-13 に示す。Phen-Et-PMO が IV 型の等温線を示すことにより、均一性の高いメソ細孔が形成されていると示唆された。また、BET 比表面積と BJH 細孔径はそれぞれ $683 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と 8.06 nm であることが分かった。

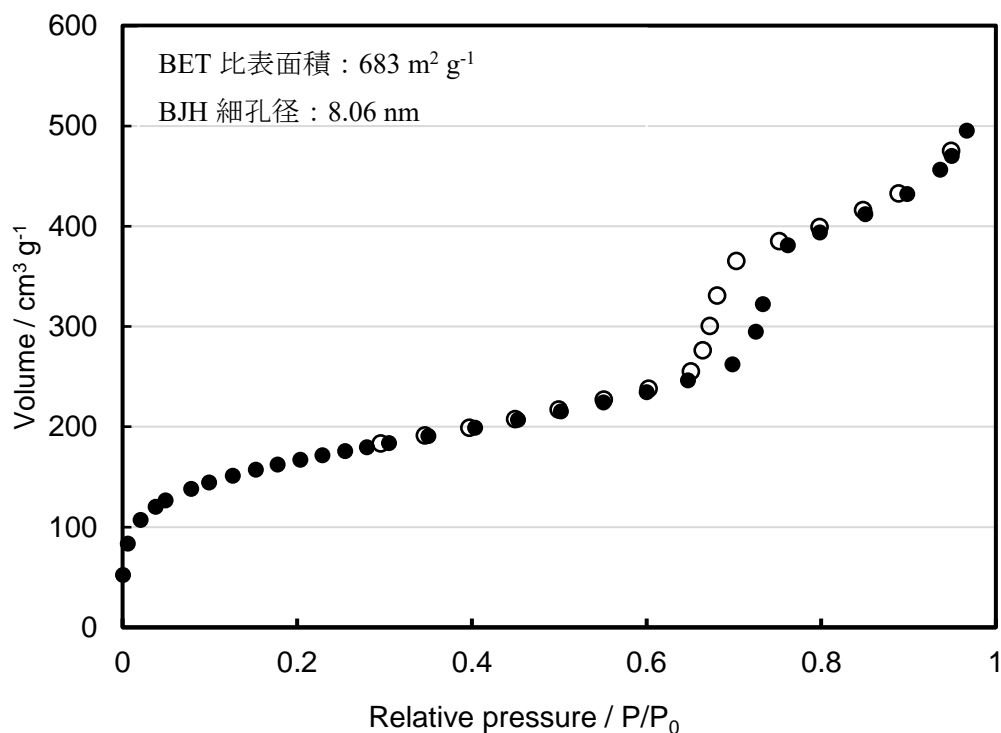


図 5-13. Phen-Et-PMO の窒素吸脱着等温線

5.4.4 X線回折装置(XRD)による分析

次に、XRDにより測定し、得られたXRDパターンを図5-14に示す。低角側(0.86°)に回折ピークが出現したことにより、規則的なメソ細孔が形成されていると判断した。また、広角側に回折ピークがないことにより、Phen-Et-PMOの細孔壁がアモルファスであることが分かった。

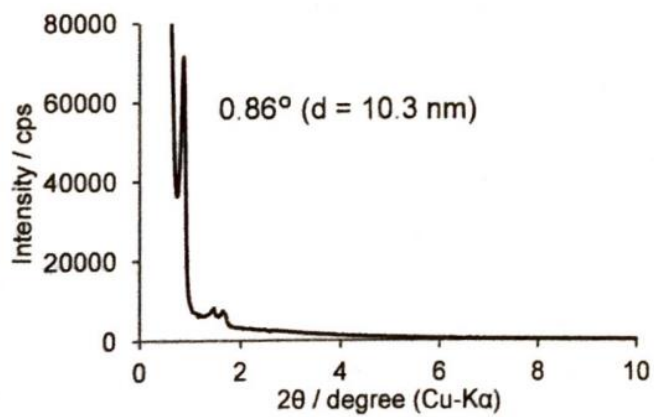


図 5-14. Phen-Et-PMO の XRD パターン

5.4.5 TEM 画像による分析

図 5-15 に示した TEM 画像により、Phen-Et-PMO は 2D ヘキサゴナルのメソ細孔構造を有していることを確認した。

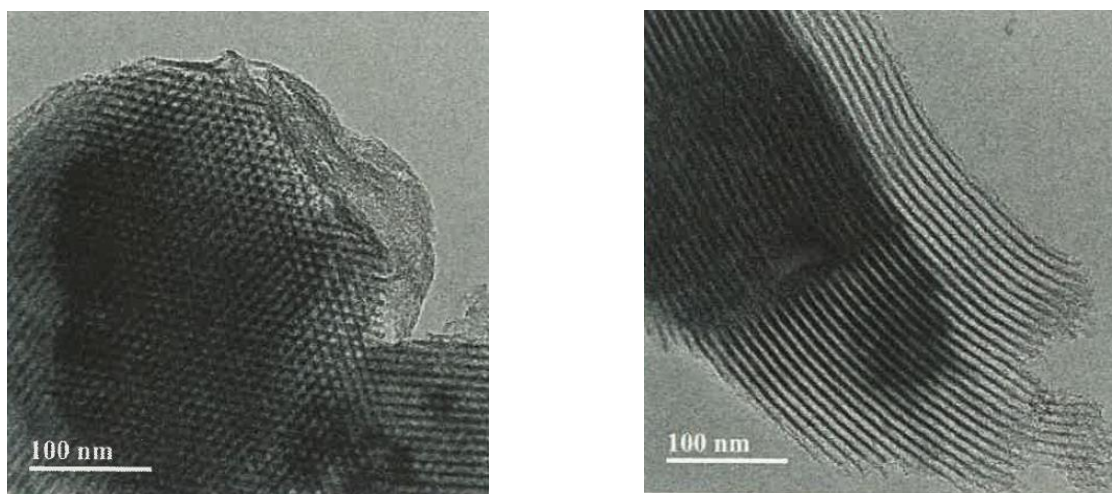


図 5-15. Phen-Et-PMO の TEM 画像

5.5 結言

本章では、PMO 固定化触媒の適用性を広げるため、2,2'-ビピリジンに類似した配位形式をとりながらも、平面性が強く、広い π 共役系を有する 1,10-フェナントロリン (Phen) 部位をメソ細孔壁内に導入した新規メソポーラス有機シリカの開発を目的とし、新たに設計・合成した Phen-PMO 前駆体とエチレン前駆体との共縮合反応により、新規 Phen-Et-PMO の開発に成功した。得られた Phen-Et-PMO の物性評価を行った結果、Phen 部位および Et 部位の双方が導入されていることを確認し、さらに均一性の高い 2D ヘキサゴナルメソ細孔の形成も確認した。また、Phen-Et-PMO の細孔壁がアモルファスであることを明らかにした。Phen-Et-PMO は触媒の固体配位子としての応用が期待できる。

5.6 參考論文

- [1] M. Ye, G. Gao, A. J. F. Edmunds, P. A. Worthington, J. A. Morris, J. Yu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19090-19093.
- [2] R. J. Oeschger, M. A. Larsen, A. Bismuto, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 16479-16485.
- [3] S. Shirai, S. Inagaki, *New J. Chem.*, **2021**, *45*, 6120-6128.
- [4] B. Zhang, K. Cao, Z. Xu, Z. Yang, H. Chen, W. Huang, G. Yin, X. You, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *24*, 3844-3851.

第六章

総括

2,2'-ビピリジン部位 (BPy) を骨格内に導入したメソポーラス有機シリカ (BPy-PMO) は、金属錯体の代表的な配位子の 1 つである 2,2'-ビピリジンが細孔表面に規則的に並んだ構造を持つことから、リンカーを介さずに様々な金属錯体をその表面に直接固定化できる。そのため、従来のリンカー法と比べると、担体表面や活性部位同士での不均一な相互作用を排除した固定化触媒の合成が可能と考えられる。そこで、本博士論文研究では、BPy-PMO およびその類縁体である BPy-PMO-TMS を金属錯体の固定化担体として利用することで、高機能かつ回収・再利用可能な新規メソポーラス有機シリカ固定化金属錯体触媒を開発することを目的とした。さらに、PMO 固定化触媒の適用性を広げるため、平面性が強く、広い π 共役系を有する 1,10-フェナントロリン (Phen) 部位をメソ細孔壁内に導入した新規メソポーラス有機シリカの開発も行なった。

第二章では、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒が CO_2 とアミンとヒドロシランの 3 成分の反応において、反応条件を適宜設定することにより、アミンの *N*-ホルミル化と *N*-メチル化をそれぞれ選択的に促進することを見出した。また、既知の反応メカニズムでは触媒がヒドロシランと CO_2 との反応過程において、ヒドロシランの Si-H 結合の活性化にのみ関与しているものと提唱されているが、本触媒は Si-H 結合の活性化だけではなく、ギ酸シリルとアミンとの反応過程においてアミンの N-H 結合の活性化にも関与することを見出した。これにより、アミン類だけでなく、求核性の低いアミド類やカルバメート類の *N*-ホルミル化にも適用することができた。

第三章では、第二章で開発した亜鉛系触媒の回収・再利用を可能にするため、酢酸亜鉛を BPy-PMO-TMS に固定化する検討を行い、新規 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 固定化触媒の開発に成功した。得られた $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 固定化触媒は CO_2 とフェニルシランによるアミンの *N*-ホルミル化反応に良い触媒活性を示した。触媒を調製する際の溶媒の選択が重要であり、MeOH 中で合成した固定化触媒は BPy-PMO-TMS の TMS 基の切断が起こるが、THF 中で固定化した場合にはそれが起こらないことがわかった。また、酢酸亜鉛の担持量が低い触媒ほど高い触媒活性を示すことも明らかにした。最後に、 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ 固定化触媒のリサイクル性を検討した結果、反応 2 回目で触媒活性が低下することが判明した。その原因については、反応後に回収した触媒の固体 NMR、窒素ガス吸脱着法及び XRD による分析結果から、副生成するシラノール誘導体によって BPy-PMO-TMS の TMS 基が脱離し、さらに生じた末端シラノール基がシラノール誘導体との脱水縮合によりシロキサン結合を形成することで、BPy-PMO-TMS のメソ孔が閉塞したためだと推測した。

第四章では、BPy-PMO-TMS の 2,2'-ビピリジン基同士の相対的な位置関係が PMO のシロキサン骨格によって既定されていることを活かし、酢酸鉄を BPy-PMO-TMS に固定化する検討を行い、均一系では合成が困難な $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ と BPy の 1:1 錯体を BPy-PMO-TMS 上に形成することに成功した。得られた $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ はアルキンのヒドロシリル化において、高い位置選択性及び高い収率を示した。この高い位置選択性の発現には、BPy-PMO の細孔壁に BPy 基が規則的に配列されていることと TMS 基の立体効果が寄与していることを明らかにした。また、アルキンの基質適用範囲を調査した結果、本触媒は種々の末端アルキンだけでなく内部アルキンにも適用可能であった。さらに、リサイクル性を検討した結果、本触媒は少なくとも 5 回の繰り返し使用が可能であった。

第五章では、PMO 固定化触媒の適用性を広げるため、2,2'-ビピリジンよりも平面性が強く、広い π 共役系を有する 1,10-フェナントロリン (Phen) 部位をメソ細孔壁内に導入した新規メソポーラス有機シリカの開発を行なった。3 位と 8 位にメチレン基を有する Phen-PMO 前駆体を新たに設計・合成し、それを用いたエチレン前駆体との共縮合反応により、新規 Phen-Et-PMO の合成に成功した。固体 NMR 及び元素分析の結果から、Phen-Et-PMO は Phen 部位および Et 部位の双方が導入されていることを確認した。また、TEM 画像、窒素ガス吸脱着法及び XRD 分析から、Phen-Et-PMO は均一性の高い 2D ヘキサゴナルメソ細孔構造を形成していることと細孔壁がアモルファス状であることを確認した。

以上、本博士論文では $\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{phen}$ 触媒が CO_2 とヒドロシランの存在下でアミンを選択的に *N*-ホルミル化および *N*-メチル化できることを見出し、これを基盤として、固定化錯体触媒 $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ を開発した。さらには、BPy-PMO の BPy 基同士の空間的配置が規制されていることを活かし、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ と BPy が 1:1 で錯形成している $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ を合成した。本固定化錯体触媒は、アルキンのヒドロシリル化において、高い位置選択性及び高い活性を示すとともに良好なリサイクル性を示すことを見出した。最後に、1,10-フェナントロリン (Phen) 部位をメソ細孔壁内に導入した新規メソポーラス有機シリカ (Phen-Et-PMO) を開発した。今後、本博士論文研究を基盤とすることで、BPy-PMO の固体配位子としてのさらなる活用及び Phen-Et-PMO の新規な固体配位子としての応用研究が期待できる。

論文および学会発表等

発表論文：

- [1] Qiao Zhang, Xiao-Tao Lin, Norihisa Fukaya, Tadahiro Fijitani, Kazuhiko Sato, Jun-Chul Choi, Selective *N*-formylation/*N*-methylation of amines and *N*-formylation of amides and carbamates with carbon dioxide and hydrosilanes: promotion of the basic counter anions of the zinc catalyst, *Green Chemistry*, **2020**, *22*, 8414-8422.
- [2] Xiao-Tao Lin, Kazuhiro Matsumoto, Yoshifumi Maegawa, Katsuhiko Takeuchi, Norihisa Fukaya, Kazuhiko Sato, Shinji Inagaki, Jun-Chul Choi, Immobilized Zn(OAc)₂ on bipyridine-based periodic mesoporous organosilica for *N*-formylation of amines with CO₂ and hydrosilanes, *New Journal of Chemistry*, **2021**, *45*, 9501-9505.
- [3] Catalytic hydrosilylation of alkynes by immobilized Fe(OAc)₂ on bipyridine-based periodic mesoporous organosilica, manuscript, in preparation.

参考論文：

- [1] Hao-Yu Yuan, Qiao Zhang, Norihisa Fukaya, Xiao-Tao Lin, Tadahiro Fujitani, Jun-Chul Choi, Phosgene-Free Synthesis of Carbamates Using CO₂ and Titanium Alkoxides, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2018**, *91*, 1481-1486.
- [2] Qiao Zhang, Hao-Yu Yuan, Xiao-Tao Lin, Norihisa Fukaya, Tadahiro Fijitani, Kazuhiko Sato, Jun-Chul Choi, Calcium carbide as a dehydrating agent for the synthesis of carbamates, glycerol carbonate, and cyclic carbonates from carbon dioxide, *Green Chemistry*, **2020**, *22*, 4231-4239.

学会発表：

- [1] 林 暁涛、松本 和弘、前川 佳史、稲垣 伸 二、崔 準哲「亜鉛錯体を固定化したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカの合成と反応性評価」、日本化学会第 99 春季年会、3B140、神戸、2019 年 3 月。[口頭発表]
- [2] 林 暁涛、松本 和弘、前川 佳史、稲垣 伸二、崔 準哲「亜鉛錯体を固定化したビピリジン架橋メソポーラス有機シリカの合成と反応性評価」、石油学会第 62 回年会、B02、船堀、2019 年 5 月。[口頭発表]
- [3] 林 暁涛、Zhang Qiao、竹内 勝彦、松本 和弘、深谷 訓久、藤谷 忠博、佐藤 一彦、崔 準哲「亜鉛触媒によるアミン誘導体と二酸化炭素との反応」、日本化学会第 101 春季年会、A19-1am-14、web、2021 年 3 月。[口頭発表]
- [4] 林 暁涛、松本 和弘、前川 佳史、竹内 勝彦、深谷 訓久、佐藤 一彦、稲垣 伸二、崔 準哲「Immobilized Zn(OAc)₂ on Bipyridine Based Periodic Mesoporous Organosilica for Formylation using CO₂」、令和 3 年度化学系学協会東北大会、2P074、web、2021 年 10 月。[ポスター発表]

第七章 実験項

第二章

General Information

Unless stated otherwise, all of the chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Tokyo Chemical Industry or Wako Chemicals, stored under N₂ and used as received. CO₂ was purchased from Showa Denko Gas Products Co. Ltd.

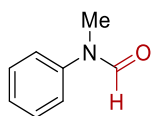
Caution: High pressure CO₂ gas cylinders should be handled with care and located in an open area with fresh air, although we did not encounter any accident.

Catalytic reactions were carried out in a 10 mL stainless-steel autoclave with a gas-pressure monitor (max. 10 MPa). All of the oxygen-free operations were done in a glovebox. Reaction mixtures were heated in a Shibata Chemi-300 Synthesizer. Products were isolated with a Yamazen AI-580 Single Channel Automated Flash Chromatography System by using *n*-hexane and ethyl acetate as eluents. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE II NMR spectrometer (¹H NMR at 400.1 MHz; ¹³C{¹H} NMR at 100.6 MHz; ²⁹Si DD/MAS NMR at 79.49 MHz).

N-Formylation of secondary amines

(Products **2-1a**~**2-13a** contain conformational isomers.)

N-Methyl-*N*-phenylformamide (**2-1a**)

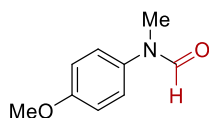


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-methylaniline (107 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Methyl-*N*-phenylformamide (**2-1a**) (124 mg, 92%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.47 (s, 1H), 7.41 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.26 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 3.31 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.4, 142.2, 129.6, 126.4, 122.4, 32.1 ppm.

N-(4-Methoxyphenyl)-*N*-methylformamide (**2-2a**)

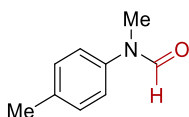


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methoxy-*N*-methylaniline (137 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-methylformamide (**2-2a**) (140 mg, 85%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.31 (s, 1H), 7.07 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 3.8 (s, 3H), 3.3 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.5, 158.3, 135.2, 124.7, 114.8, 55.6, 32.7 ppm.

***N*-(4-Methylphenyl)-*N*-methylformamide (2-3a)**

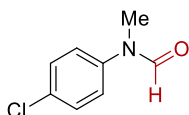


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methyl-*N*-methylaniline (121 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-methylphenyl)-*N*-methylformamide (**2-3a**) (143 mg, 96%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.41 (s, 1H), 7.20 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.36 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.4, 139.7, 136.4, 130.2, 122.6, 32.3, 20.9 ppm.

***N*-(4-chlorophenyl)-*N*-methylformamide (2-4a)**

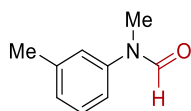


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-chloro-*N*-methylaniline (141 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-chlorophenyl)-*N*-methylformamide (**2-4a**) (125 mg, 74%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.41, 8.31 (s, total 1H), 7.40-7.29 (m, 2H), 7.12-7.07 (m, 2H), 3.30, 3.26 (s, total 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.0, 140.8, 132.0, 129.8, 123.5, 32.0 ppm.

***N*-(3-Methylphenyl)-*N*-methylformamide (2-5a)**

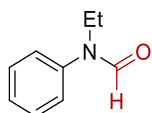


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 3-methyl-*N*-methylaniline (121 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(3-methylphenyl)-*N*-methylformamide (**2-5a**) (141 mg, 95%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.43 (s, 1H), 7.30-7.22 (m, 1H), 7.09-7.03 (m, 1H), 6.97-6.92 (m, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.36 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.3, 142.2, 139.7 129.4, 127.2, 123.1, 119.4, 32.0, 21.4 ppm.

***N*-Ethyl-*N*-phenylformamide (2-6a)**

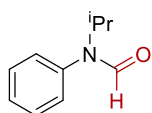


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-ethylaniline (121 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Ethyl-*N*-phenylformamide (**2-6a**) (140 mg, 94%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.35 (s, 1H), 7.43-7.38 (m, 2H), 7.32-7.26 (m, 1H), 7.18-7.15 (m, 2H), 3.86 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.6 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H) ppm.

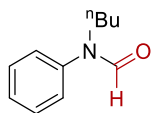
¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.1, 140.8, 129.7, 126.9, 124.3, 40.1, 13.1 ppm.

N-Isopropyl-*N*-phenylformamide (**2-7a**)



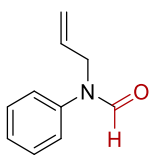
To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-isopropylaniline (135 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Isopropyl-*N*-phenylformamide (**2-7a**) (107 mg, 66%).
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.37, 8.12 (s, and s, total 1H), 7.41-7.29 (m, 3H), 7.13-7.08 (m, 2H), 4.75, 4.01 (hept, *J* = 6.8 Hz, and hept, *J* = 6.8 Hz, total 1H), 1.23, 1.15 (d, *J* = 6.8 Hz, and d, *J* = 6.8 Hz, total 6H) ppm.
¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.5, 138.4, 129.2, 128.9, 128.1, 45.8, 20.9 ppm.

N-Butyl-*N*-phenylformamide (**2-8a**)



To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-butylaniline (149 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Butyl-*N*-phenylformamide (**2-8a**) (141 mg, 80%).
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.37 (s, 1H), 7.44-7.39 (m, 2H), 7.32-7.27 (m, 1H), 7.19-7.15 (m, 2H), 3.82 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.57-1.48 (m, 2H), 1.37-1.26 (m, 2H), 0.92-0.86 (m, 3H) ppm.
¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.4, 141.1, 129.6, 126.8, 124.2, 44.8, 29.7, 20.0, 13.7 ppm.

***N*-Vinyl-*N*-phenylformamide (2-9a)**

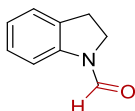


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-vinylaniline (119 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Vinyl-*N*-phenylformamide (**2-9a**) (128 mg, 80%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.51, 8.40 (s, total 1H), 7.44-7.37 (m, 2H), 7.33-7.28 (m, 1H), 7.23-7.20 (m, 2H), 5.92-5.82 (m, 1H), 5.25-5.18(m, 2H), 4.44, 4.31 (d, *J* = 5.8 Hz, total 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.0, 141.2, 132.5, 129.6, 126.7, 123.5, 117.6, 47.9 ppm.

1-Indolinecarboxaldehyde (2-10a)

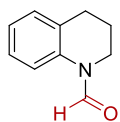


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) indoline (119 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give 1-Indolinecarboxaldehyde (**2-10a**) (107 mg, 73%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.88, 8.47, 8.04 (s, s, and d, *J* = 8.3 Hz, total 1H), 7.24-7.09 (m, 3H), 7.05-6.99 (m, 1H), 4.10-3.97 (m, 2H), 3.17-3.05 (m, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 157.5, 141.0, 131.9, 127.5, 126.0, 124.2, 109.4, 44.6, 27.1 ppm.

1-Quinolinecarboxaldehyde (**2-11a**)

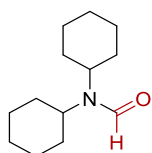


To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) quinoline (133 mg, 1 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C , CO_2 was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give 1-Quinolinecarboxaldehyde (**2-11a**) (140 mg, 87%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.73, 8.26 (s, and m, 1H, total 1H), 7.20-6.99 (m, 4H), 3.75, 3.60 (t, $J = 6.2$ Hz, and t, $J = 6.2$ Hz, total 2H), 2.76, 2.84 (t, $J = 6.4$ Hz, and t, $J = 6.4$ Hz, total 2H), 2.01-1.93, (m, 2H) ppm

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 161.1, 137.2, 129.6, 128.9, 127.1, 124.6, 117.0, 40.3, 27.1, 22.3 ppm.

N,N-Dicyclohexylformamide (**2-12a**)

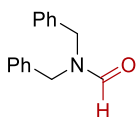


To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) dicyclohexylamine (181 mg, 1 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. After 8 h reaction in a 25°C , CO_2 was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N,N*-Dicyclohexylformamide (**2-12a**) (196 mg, 94%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.21 (s, 1H), 3.99-3.89 (m, 1H), 3.11-3.00 (m, 1H), 1.91-1.05 (m, 20H) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 161.7, 55.1, 52.6, 34.6, 30.4, 26.3, 25.9, 25.4, 25.3 ppm.

Dibenzylformamide (2-13a)



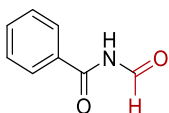
To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) dibenzylamine (197 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give Dibenzylformamide (**2-13a**) (164 mg, 73%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.42 (s, 1H), 7.40-7.18 (m, 10H), 4.42 (s, 2H), 4.26 (s, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 162.9, 136.0, 135.6, 128.9, 128.7, 128.5, 128.2, 127.7, 127.6, 50.3, 44.7 ppm.

N-Formylation of primary amides

N-Formylbenzamide (2-1b)

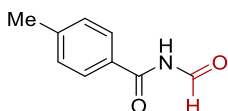


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) benzamide (60.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formylbenzamide (**2-1b**) (55 mg, 74%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.86 (s, 1H), δ 9.41 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.70-7.63 (m, 2H), 7.57-7.51 (m, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 166.8, 165.1, 134.0, 131.1, 129.1, 128.2 ppm.

***N*-Formyl-4-methylbenzamide (2-2b)**

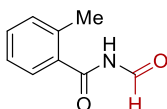


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methylbenzamide (67.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-4-methylbenzamide (**2-2b**) (61 mg, 75%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.89 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H), 9.38 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H), 7.89-7.85 (m, 2H), 7.35-7.31 (m, 2H), 2.44 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 166.6, 164.8, 145.0, 129.8, 128.3, 128.2, 21.7 ppm.

***N*-Formyl-2-methylbenzamide (2-3b)**

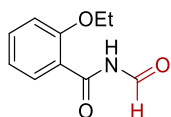


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 2-methylbenzamide (67.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-2-methylbenzamide (**2-3b**) (60 mg, 74%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.24 (d, *J* = 10.1 Hz, 1H), 8.57 (br, 1H), 7.51-7.43 (m, 2H), 7.34-7.28 (m, 2H), 2.53 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 168.6, 163.3, 138.4, 132.2, 132.0, 132.0, 127.3, 126.2, 20.3 ppm.

***N*-Formyl-2-ethoxybenzamide (2-4b)**

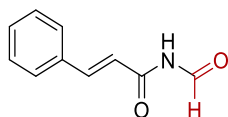


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 2-ethoxybenzamide (82.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-2-ethoxybenzamide (**2-4b**) (68 mg, 71%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 10.34 (br, 1H), 9.38 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H), 8.19 (dd, *J* = 8.0 and 1.9), 7.57-7.52 (m, 1H), 7.13-7.07 (m, 1H), 7.00 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 4.25 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.56 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 165.3, 163.1, 157.9, 135.4, 132.7, 121.7, 118.9, 112.7, 65.3, 14.6 ppm.

***N*-Formyl-3-phenylpropenamide (2-5b)**

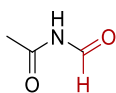


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 3-phenylpropenamide (73.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-3-Phenylpropenamide (**2-5b**) (48 mg, 55%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.29 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 9.13 (s, 1H), 7.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.61-7.56 (m, 2H), 7.48-7.40 (m, 3H), 6.51 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 156.5, 164.5, 146.6, 133.7, 131.2, 129.1, 128.6, 118.0 ppm.

***N*-Formylacetamide (2-6b)**



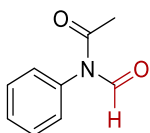
To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) acetamide (29.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formylacetamide (**2-6b**) (37 mg, 86%).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 9.08 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.90 (br, 1H), 2.20 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 170.5, 162.3, 23.7 ppm.

***N*-Formylation of secondary amides**

***N*-Formyl-*N*-phenylacetamide (2-1c)**

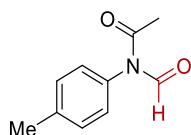


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-phenylacetamide (135 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-phenylacetamide (**2-1c**) (142 mg, 87%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.57 (s, 1H), 7.52-7.43 (m, 3H), 7.18-7.14 (m, 2H), 2.06 (s, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 172.9, 162.5, 135.6, 130.0, 129.5, 128.4, 24.4 ppm.

***N*-Formyl-*N*-(4-methylphenyl)acetamide (2-2c)**

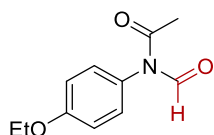


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-(4-Methylphenyl)acetamide (149 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-(4-methylphenyl)acetamide (**2-2c**) (161 mg, 91%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.57 (s, 1H), 7.34-7.30 (m, 2H), 7.08-7.04 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 2.09 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 173.1, 162.6, 139.6, 132.9, 130.6, 128.1, 24.4, 21.2 ppm.

***N*-Formyl-*N*-(4-ethoxyphenyl)acetamide (2-3c)**

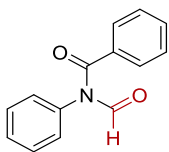


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-(4-Ethoxyphenyl)acetamide (179 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-(4-ethoxyphenyl)acetamide (**2-3c**) (167 mg, 81%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.56 (s, 1H), 7.07-7.02 (m, 2H), 6.99-6.94 (m, 2H), 4.05 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.43 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 173.4, 162.6, 159.5, 129.4, 127.8, 115.6, 63.8, 24.3, 14.7 ppm.

***N*-Formyl-*N*-phenylbenzamide (2-4c)**

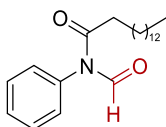


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-phenylbenzamide (197 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-phenylbenzamide (**2-4c**) (196 mg, 87%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.46 (s, 1H), 7.58-7.13 (m, 10H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 171.8, 163.4, 135.6, 133.2, 132.3, 129.4, 128.5, 128.1 ppm.

***N*-Formyl-*N*-phenylpentadecanamide (2-5c)**



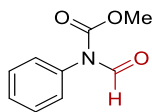
To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-phenylpentadecanamide (317 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-phenylpentadecanamide (**2-5c**) (327 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.60 (s, 1H), 7.53-7.45 (m, 3H), 7.17-7.13 (m, 2H), 2.22 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.65-1.56 (m, 2H), 1.29-1.19 (m, 20H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 175.7, 162.6, 135.3, 130.0, 129.4, 128.6, 36.1, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.3, 28.9, 24.1, 22.7, 14.1 ppm.

N-Formylation of carbamates

N-Formyl-methyl *N*-phenylcarbamate (**2-1d**)

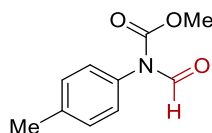


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) methyl *N*-phenylcarbamate (151 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-methyl *N*-phenylcarbamate (**2-1d**) (130 mg, 73%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.47 (s, 1H), 7.48-7.39 (m, 3H), 7.17-7.13 (m, 2H), 3.86 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.7, 154.5, 134.0, 129.3, 128.9, 128.2, 54.2 ppm.

N-Formyl-methyl *N*-(4-methylphenyl)carbamate (**2-2d**)

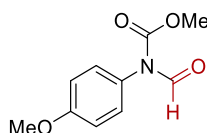


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) methyl *N*-(4-methylphenyl)carbamate (165 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-methyl *N*-(4-methylphenyl)carbamate (**2-2d**) (152 mg, 79%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.46 (s, 1H), 7.26 (d, *J* = 8.0, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.0, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.39 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.9, 154.7, 139.0, 131.3, 130.1, 129.6, 127.9, 54.2, 21.2 ppm.

***N*-Formyl-methyl *N*-(4-methoxyphenyl)carbamate (2-3d)**

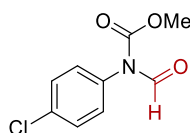


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) methyl *N*-(4-methoxyphenyl)carbamate (181 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-methyl *N*-(4-methoxyphenyl)carbamate (**2-3d**) (175 mg, 84%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.45 (s, 1H), 7.08-7.04 (m, 2H), 6.97-6.93 (m, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.82 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.0, 159.7, 154.8, 129.2, 126.5, 114.6, 114.3, 55.5, 54.2 ppm.

***N*-Formyl-methyl *N*-(4-chlorophenyl)carbamate (2-4d)**

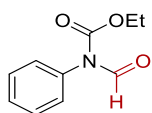


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) methyl *N*-(4-chlorophenyl)carbamate (185 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 100°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-methyl *N*-(4-chlorophenyl)carbamate (**2-4d**) (157 mg, 74%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.45 (s, 1H), 7.45-7.41 (m, 2H), 7.11-7.07 (m, 2H), 3.87 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.5, 154.1, 134.9, 132.4, 129.6, 129.6, 54.3 ppm.

***N*-Formyl-ethyl *N*-phenylcarbamate (2-5d)**

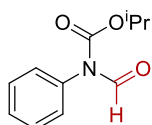


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) ethyl *N*-phenylcarbamate (165 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-ethyl *N*-phenylcarbamate (**2-5d**) (121 mg, 63%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.47 (s, 1H), 7.49-7.39 (m, 3H), 7.17-7.13 (m, 2H), 4.33 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.29 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.8, 153.9, 134.1, 129.2, 128.8, 128.2, 63.7, 14.2 ppm.

***N*-Formyl-isopropyl *N*-phenylcarbamate (2-6d)**



To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) isopropyl *N*-phenylcarbamate (179 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-isopropyl *N*-phenylcarbamate (**2-6d**) (159 mg, 77%).

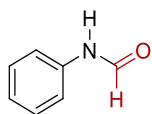
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.46 (s, 1H), 7.48-7.37 (m, 3H), 7.16-7.12 (m, 2H), 5.13 (sept, *J* = 6.3 Hz, 1H), 1.28 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.9, 153.4, 134.2, 129.1, 128.6, 128.2, 72.1, 21.7 ppm.

Mono-N-formylation of primary amines

(Products **2-1e**~**2-6e** contains conformational isomers.)

***N*-Phenylformamide (**2-1e**)**

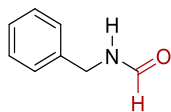


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) aniline (93mg, 1 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Phenylformamide (**2-1e**) (89 mg, 74%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.35, 8.74 (br and br, total 1H), 8.71, 8.31 (d, *J* = 11.6, and d, *J* = 1.8, total 1H), 7.61-7.56 (m, 1H), 7.36-7.55 (m, 2H), 7.20-7.08 (m, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.4, 160.0, 137.2, 137.0, 129.7, 129.1, 125.3, 124.8, 120.3, 118.8 ppm.

***N*-Benzylformamide (**2-2e**)**

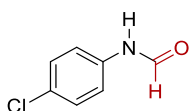


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) benzylamine (107 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Benzylformamide (**2-2e**) (131 mg, 97%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.23, 8.15 (s, and d, *J* = 11.8, total 1H), 7.40-7.22 (m, 5H), 6.07 (br, 1H), 4.46, 4.39 (d, *J* = 6.45, and d, *J* = 6.45, total 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 161.0, 137.6, 128.8, 127.8, 127.7, 42.2 ppm.

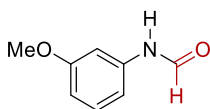
***N*-(4-Chlorophenyl)formamide (2-3e)**



To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-chlorobenzeneamine (127 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 3 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-Chlorophenyl)formamide (**2-3e**) (105 mg, 68%).
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.64, 8.37 (d, *J* = 11.44 Hz, and s, total 1H), 7.49 (d, *J* = 8.92, 1H), 7.35-7.27 (m, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.77, 1H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.5, 159.1, 135.4, 135.3, 130.8, 129.9, 129.9, 129.2, 121.2, 120.1 ppm.

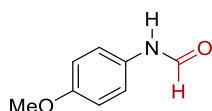
***N*-(3-Methoxyphenyl)formamide (2-4e)**



To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 3-methoxybenzeneamine (123 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 1 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(3-Methoxyphenyl)formamide (**2-4e**) (87 mg, 58%).
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.63, 8.26 (s, and d, *J* = 1.73 Hz, total 1H), 8.61, 7.81 (br, and br, total 1H) 7.26-7.09 (m, 1.5H), 6.97-6.93 (m, 0.5H), 6.66-6.53 (m, 2H), 3.71 (d, *J* = 2.30, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.3, 160.7, 160.1, 159.4, 138.2, 138.0, 130.6, 129.8, 112.2, 110.9, 110.5, 110.4, 106.0, 104.9, 55.4, 55.3 ppm.

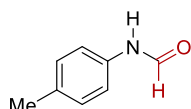
***N*-(4-Methoxyphenyl)formamide (2-5e)**



To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methoxybenzenamine (123 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 4 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-Methoxyphenyl)formamide (**2-5e**) (98 mg, 65%).
¹H NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 8.51, 8.31 (d, *J* = 11.54 Hz, and d, *J* = 1.87 Hz, total 1H), 7.44 (d, *J* = 9.13, 1H), 7.03 (d, *J* = 8.91, 1H), 6.90-6.83 (m, 2H), 3.79 (d, *J* = 6.00, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.2, 159.0, 157.6, 156.7, 130.0, 129.6, 121.8, 121.6, 114.9, 114.2, 55.6, 55.5 ppm.

***N*-(4-Methylphenyl)formamide (2-6e)**

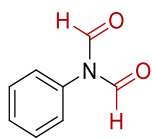


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methylbenzenamine (107 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 2 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-Methylphenyl)formamide (**2-6e**) (86 mg, 64%).
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.62, 8.35 (d, *J* = 11.35 Hz, and br, total 1H), 7.42 (d, *J* = 8.72, 1H), 7.15 (t, *J* = 8.54, 2H), 6.97 (d, *J* = 8.01, 1H), 2.32 (d, *J* = 6.47, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.9, 159.3, 135.2, 134.6, 134.2, 134.1, 130.2, 129.6, 120.2, 119.2, 20.9, 20.8 ppm.

Double-N-formylation of primary amines

N-Formyl-N-phenylformamide (2-1f)

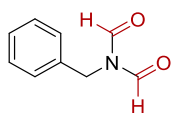


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) aniline (46.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-phenylformamide (**2-1f**) (67 mg, 90%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.98 (br, 2H), 7.52-7.38 (m, 3H), 7.22-7.13 (m, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.3, 129.6, 129.3, 127.3 ppm.

N-benzyl-N-formylformamide (2-2f)

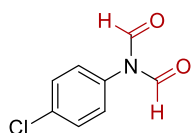


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) benzylamine (53.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-benzyl-*N*-formylformamide (**2-2f**) (69 mg, 85%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.79 (s, 2H), 7.39-7.23 (m, 5H), 4.76(s, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 164.2, 135.6, 128.8, 128.7, 128.0, 42.1 ppm.

N-Formyl-*N*-(4-chlorophenyl)formamide (**2-3f**)

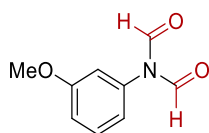


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-chlorobenzeneamine (63.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-(4-Chlorophenyl)formamide (**2-3f**) (67 mg, 73%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.02 (br, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.1, 2H), 7.14 (d, *J* = 7.9, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.7, 135.3, 129.8, 128.7 ppm.

N-Formyl-*N*-(3-methoxyphenyl)formamide (**2-4f**)

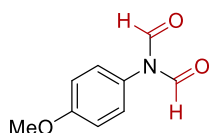


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 3-methoxybenzeneamine (61.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-(3-methoxyphenyl)formamide (**2-4f**) (74 mg, 83%).

¹H NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 9.09 (br, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.23, 1H), 7.01-6.97 (m, 1H), 6.82-6.79 (d, *J* = 7.92, 1H), 7.76 (br, 1H), 3.82 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.8, 160.5, 130.4, 119.4, 115.0, 113.2, 55.5 ppm.

N-Formyl-*N*-(4-methoxyphenyl)formamide (**2-5f**)

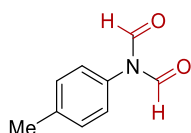


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methoxybenzenamine (61.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-(4-methoxyphenyl)formamide (**2-5f**) (79 mg, 89%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.06 (br, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.78, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.94, 2H), 3.83 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.2, 160.1, 128.5, 114.9, 55.6 ppm.

N-Formyl-*N*-(4-methylphenyl)formamide (**2-6f**)



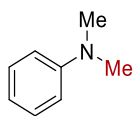
To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methylbenzenamine (53.5 mg, 0.5 mmol), PhSiH₃ (216 mg, 2 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 25°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Formyl-*N*-(4-methylphenyl)formamide (**2-6f**) (75 mg, 92%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.01 (br, 2H), 7.28 (d, *J* = 8.72, 1H), 7.08 (d, *J* = 8.25, 2H), 2.38 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 163.3, 139.5, 130.3, 127.1, 21.2 ppm.

N-Methylation of secondary amines

N,N-Dimethylaniline (**2-1g**)

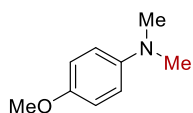


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-methylaniline (107 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N,N*-Dimethylaniline (**2-1g**) (110 mg, 92%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.30 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.80 (m, 3H), 7.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.99 (s, 6H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 150.6, 129.4, 116.8, 112.8, 40.7 ppm.

4-Methoxy-*N,N*-dimethylaniline (**2-2g**)

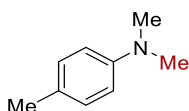


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methoxy-*N*-methylaniline (137 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give 4-Methoxy-*N,N*-dimethylaniline (**2-2g**) (139 mg, 92%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.87-6.82 (m, 2H), 6.78-6.73 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 2.87 (s, 6H) ppm.

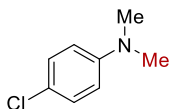
¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 152.0, 145.8, 114.9, 114.7, 55.8, 41.8 ppm.

4-Methyl-*N,N*-dimethylaniline (2-3g)



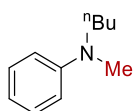
To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-methyl-*N*-methylaniline (121 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give 4-Methyl-*N,N*-dimethylaniline (**2-3g**) (119 mg, 88%).
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.71 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 2.91 (s, 6H), 2.27 (s, 3H) ppm.
¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 148.9, 129.7, 126.3, 113.4, 41.2, 20.3 ppm.

4-Chloro-*N,N*-dimethylaniline (2-4g)



To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) 4-chloro-*N*-methylaniline (141 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give 4-chloro-*N,N*-dimethylaniline (**2-4g**) (97 mg, 63%).
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.17 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 2.92 (s, 6H) ppm.
¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 149.2, 128.8, 121.4, 113.7, 40.7 ppm.

***N*-Butyl-*N*-methylaniline (2-5g)**

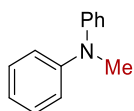


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-butylaniline (149 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Butyl-*N*-methylaniline (**2-5g**) (161 mg, 99%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.25 (m, 2H), 6.74-6.67 (m, 3H), 3.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.95 (s, 3H), 1.62-1.55 (m, 2H), 1.42-1.33 (m, 2H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 149.4, 129.1, 115.7, 112.1, 52.5, 38.3, 28.9, 20.4, 14.0 ppm.

***N*-Methyl-*N*-phenylaniline (2-6g)**

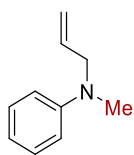


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-phenylaniline (169 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Methyl-*N*-phenylaniline (**2-6g**) (141 mg, 77%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.46-6.90 (m, 10H), 3.38 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 149.0, 129.3, 121.3, 120.5, 40.3 ppm.

***N*-Methyl-*N*-vinylaniline (2-7g)**

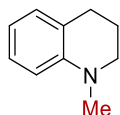


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) *N*-vinylaniline (119 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Methyl-*N*-vinylaniline (**2-7g**) (123 mg, 84%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.32-7.25 (m, 2H), 6.82–6.73 (m, 3H), 5.97-5.85 (m, 1H), 5.27-5.17 (m, 2H), 3.99-3.94 (t, 2H), 2.99 (s, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 149.5, 133.7, 129.1, 116.5, 116.2, 112.5, 55.3, 38.0 ppm.

***N*-Methylquinoline (2-8g)**

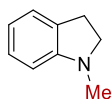


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) quinoline (133 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Methylquinoline (**2-8g**) (116 mg, 79%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.12 (t, *J*=7.8, 1H), 6.99 (d, *J*=7.5, 1H), 6.68–6.62 (m, 2H), 3.28 (t, *J*=5.7, 2H), 2.93 (s, 3H), 2.81 (t, *J*=6.5, 2H), 2.07–1.99 (m, 2H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 146.8, 128.9, 127.1, 122.9, 116.3, 111.0, 51.3, 39.2, 27.9, 22.5 ppm.

N-Methylindoline (**2-9g**)

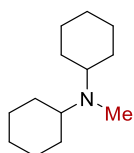


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) indoline (119 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Methylindoline (**2-9g**) (86 mg, 65%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.12-7.07 (m, 2H), 6.69 (t, *J* = 7.3, 1H), 6.51 (d, *J* = 8.0, 1H), 3.30 (t, *J* = 8.2, 2H), 2.95 (t, *J* = 8.2, 2H), 2.77 (m, 3H) ppm.

¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 153.4, 130.3, 127.3, 124.3, 117.8, 107.2, 56.2, 36.3, 28.8 ppm.

N-Methyldicyclohexylamine (**2-10g**)

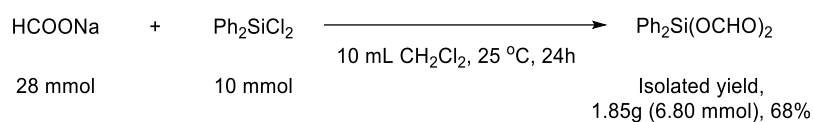


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂ (3.7 mg, 0.02 mmol), 1,10-Phenanthroline (10.8 mg, 0.06 mmol) dicyclohexylamine (181 mg, 1 mmol), Ph₂SiH₂ (736 mg, 4 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. After 24 h reaction in a 120°C, CO₂ was released slowly. The solvent was removed in vacuo and re-dissolved in 30 mL dichloromethane washed with water (30 mL, 3 times). The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Methyldicyclohexylamine (**2-10g**) (156 mg, 80%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2.53-2.41 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 1.81-1.71 (m, 8H), 1.62-1.55 (m, 2H), 1.27-1.00 (m, 10H) ppm.

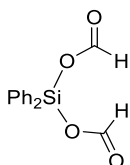
¹³C {¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 59.4, 32.9, 30.5, 26.3, 26.2 ppm.

Synthesis of $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCHO})_2$



Ph_2SiCl_2 (2.5 g, 10 mmol) and HCOONa (1.9 g, 28 mmol) were mixed in CH_2Cl_2 and stirred overnight at room temperature. The reaction mixture was filtered and solvent was removed from the filtrate in vacuo to yield $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCHO})_2$ in 68% yield.

Data of $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OCHO})_2$



^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz) δ 8.28 (s, 1H), 7.80 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.61 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J = 8.0$ Hz, 4H) ppm.

^{13}C { ^1H } NMR (CD_3CN , 100 MHz) δ 160.5, 135.8, 133.0, 129.4, 129.2 ppm.

^{29}Si { ^1H } NMR (CD_3CN , 79.5 MHz): δ -27.7 ppm.

第三章

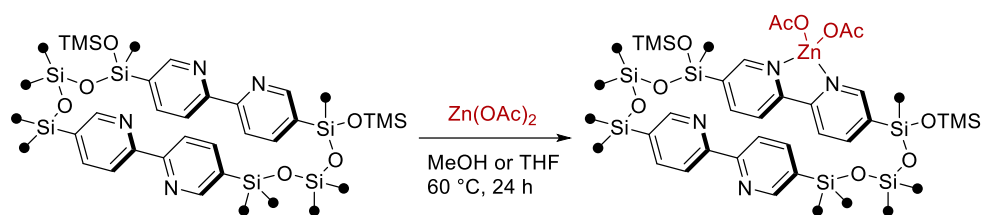
General Information

Unless stated otherwise, all of the chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Tokyo Chemical Industry or Wako Chemicals, stored under N₂ and used as received. CO₂ was purchased from Showa Denko Gas Products Co. Ltd. BPy-PMO and BPy-PMO-TMS were provided by Dr. Shinji Inagaki.

Caution: High pressure CO₂ gas cylinders should be handled with care and located in an open area with fresh air, although we did not encounter any accident.

Catalytic reactions were carried out in a 10 mL stainless-steel autoclave with a gas-pressure monitor (max. 10 MPa). All of the oxygen-free operations were done in a glovebox. Reaction mixtures were heated in a Shibata Chemi-300 Synthesizer. Products were isolated with a Yamazen AI-580 Single Channel Automated Flash Chromatography System by using *n*-hexane and ethyl acetate as eluents. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE II NMR spectrometer (¹H NMR at 400.1 MHz; ¹³C{¹H} NMR at 100.6 MHz). ¹³C cross-polarization (CP) MAS and ²⁹Si dipolar decoupling (DD) MAS NMR measurements were performed using ZrO₂ rotor at a sample spinning frequency of 8 kHz using a Bruker AVANCE II NMR spectrometer (¹³C CP/MAS NMR at 100.6 MHz; ²⁹Si DD/MAS NMR at 79.49 MHz). Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) was performed using a Shimadzu EDX-800HS instrument. Nitrogen adsorption and desorption isotherms were measured using a MicrotracBEL BELSORP mini instrument. BET surface areas were calculated from the linear sections of BET plots ($P/P_0 = 0.1-0.2$). Pore-size distributions were calculated using the BJH method.

Immobilization of $Zn(OAc)_2$ on BPy-PMO-TMS



$Zn(OAc)_2$ (BPy-PMO-TMS) (cat. 3-1)

BPy-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry MeOH (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of zinc acetate (33 mg, 0.18 mmol) in MeOH (10 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 24 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry MeOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 3-1** as a white powder (192 mg).

$Zn(OAc)_2$ (BPy-PMO-TMS) (cat. 3-2)

BPy-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry MeOH (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of zinc acetate (11 mg, 0.06 mmol) in MeOH (10 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 24 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry MeOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 3-2** as a white powder (163 mg).

$Zn(OAc)_2$ (BPy-PMO-TMS) (cat. 3-3)

BPy-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry THF (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of zinc acetate (33 mg, 0.18 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 24 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry THF. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 3-3** as a white powder (205 mg).

$Zn(OAc)_2$ (BPy-PMO-TMS) (cat. 3-4)

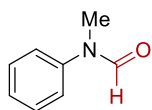
BPy-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry THF (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of zinc acetate (11 mg, 0.06 mmol) in THF (10 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 24 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry THF. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 3-4** as a white powder (202 mg).

$Zn(OAc)_2$ (BPy-PMO-TMS) (cat. 3-5)

BPy-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry THF (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of zinc acetate (5.5 mg, 0.03 mmol) in THF (5 mL) was added dropwise, to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 24 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry THF. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 3-5** as a white powder (195 mg).

N-Formylation of Nitrogen Nucleophiles with CO₂ and PhSiH₃

N-Methyl-*N*-phenylformamide (**3-1a**)



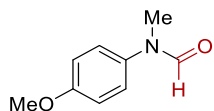
To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), *N*-methylaniline (107 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 60 °C for 17 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-Methyl-*N*-phenylformamide (**3-1a**) as a colorless oil (108 mg, 80%).

The product exists as two rotational isomers with a ratio of >9:1. The NMR data of the major isomer is provided below.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): □ 8.47 (s, 1H), 7.41 (dd, *J* = 7.5, 7.5 Hz, 2H), 7.27 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.31 (s, 3H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): □ 162.4, 142.2, 129.6, 126.4, 122.4, 32.1 ppm.

N-(4-Methoxyphenyl)-*N*-methylformamide (**3-2a**)

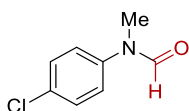


To a 10 mL stainless-steel autoclave, Zn(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), 4-methoxy-*N*-methylaniline (137 mg, 1 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and CH₃CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO₂ (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 60 °C for 17 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-methoxyphenyl)-*N*-methylformamide (**3-2a**) as a colorless oil (142 mg, 86%). The product exists as two rotational isomers with a ratio of >9:1. The NMR data of the major isomer is provided below.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): □ 8.31 (s, 1H), 7.07 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 6.91 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 3.8 (s, 3H), 3.3 (s, 3H) ppm.

¹³C{¹H} NMR (100 MHz, CDCl₃): □ 162.5, 158.3, 135.2, 124.7, 114.8, 55.6, 32.7 ppm.

N-(4-Chlorophenyl)-*N*-methylformamide (**3-3a**)

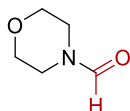


To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), 4-chloro-*N*-methylaniline (141 mg, 1 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 60 °C for 24 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-(4-chlorophenyl)-*N*-methylformamide (**3-3a**) as a colorless oil (135 mg, 80%). The product exists as two rotational isomers with a ratio of >9:1. The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.44 (s, 1H), 7.38 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.29 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 162.0, 140.7, 132.0, 129.8, 123.5, 32.0 ppm.

Morpholine-4-carbaldehyde (**3-4a**)

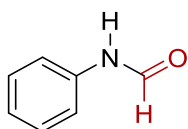


To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), morpholine (87 mg, 1 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 60 °C for 17 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give morpholine-4-carbaldehyde (**3-4a**) as a colorless oil (101 mg, 88%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.03 (s, H), 3.67 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 3.64 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 3.55 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H), 3.37 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 160.9, 67.2, 66.4, 45.8, 40.6 ppm.

***N*-Phenylformamide (3-5a)**



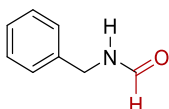
To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), aniline (93 mg, 1 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 60 °C for 17 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-phenylformamide (**3-5a**) as a colorless solid (85 mg, 70%).

The product exists as two rotational isomers with a ratio of ca. 1:1.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.06 (br d, 0.5H), 8.71 (d, $J = 11.6$ Hz, 0.5H), 8.34 (d, $J = 1.8$ Hz, 0.5H), 8.16 (br s, 0.5H), 7.59-7.53 (m, 1H), 7.39-7.28 (m, 2H), 7.20-7.08 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 163.2, 159.6, 137.0, 136.9, 129.8, 129.1, 125.3, 124.8, 120.1, 118.8 ppm.

Benzylformamide (3-6a)



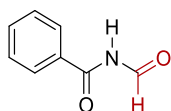
To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 60 °C for 17 h. After cooling to room temperature, benzylamine (107 mg, 1 mmol) was added to the mixture, which was further stirred at room temperature for 30 min. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-benzylformamide (**3-6a**) as a colorless solid (116 mg, 86%).

The product exists as two rotational isomers with a ratio of ca. 6:1.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.23, 8.14 (br s and d, $J = 11.8$ Hz, total 1H), 7.45-7.24 (m, 5H), 6.30 (br, 1H), 4.47, 4.40 (d, $J = 6.0$ Hz, and d, $J = 6.5$ Hz, total 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 164.8, 161.2, 137.6, 137.5, 128.9, 128.8, 127.8, 127.8, 127.7, 127.0, 45.7, 42.2 ppm.

***N*-Formylbenzamide (3-7a)**

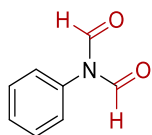


To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), benzamide (121 mg, 1 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 24 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-formylbenzamide (**3-7a**) as a colorless solid (53 mg, 36%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 10.04 (br d, 1H), 9.41 (d, $J = 9.7$ Hz, 1H), 7.98 (m, 2H), 7.68-7.62 (m, 1H), 7.57-7.51 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 166.7, 164.6, 134.0, 131.1, 129.1, 128.0 ppm.

***N*-Formyl-*N*-phenylformamide (3-8a)**

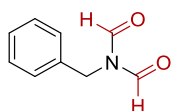


To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), aniline (93 mg, 1 mmol), PhSiH_3 (432 mg, 4 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 24 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-formyl-*N*-phenylformamide (**3-8a**) as a colorless solid (110 mg, 74%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.04 (br, 2H), 7.52-7.38 (m, 3H), 7.22-7.13 (br d, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 163.3, 132.7, 129.6, 129.3, 127.4 ppm.

***N*-benzyl-*N*-formylformamide (3-9a)**



To a 10 mL stainless-steel autoclave, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 3-4**) (35 mg, 1 mol% Zn), PhSiH_3 (432 mg, 4 mmol), and CH_3CN (3 mL) were added in a glove box under nitrogen. The autoclave was sealed tightly and filled with CO_2 (0.5 MPa) at room temperature. The mixture was heated at 60 °C for 17 h. After cooling to room temperature, benzylamine (107 mg, 1 mmol) was added to the mixture, which was further stirred at 100 °C for 24 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give *N*-benzylformamide (**3-9a**) as a colorless oil (54 mg, 33%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8.86 (br s, 2H), 7.48-7.19 (m, 5H), 4.79 (br s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 164.0, 135.5, 128.9, 128.7, 128.1, 42.3 ppm.

第四章

General Information

Alkynes were purchased from Sigma-Aldrich, Tokyo Chemical Industry or Wako Chemicals and distilled prior to use. Unless stated otherwise, other chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Tokyo Chemical Industry or Wako Chemicals, stored under N₂ and used as received. BPy-PMO, BPy-PMO-TMS and BPy-Et-PMO-TMS were provided by Dr. Shinji Inagaki.

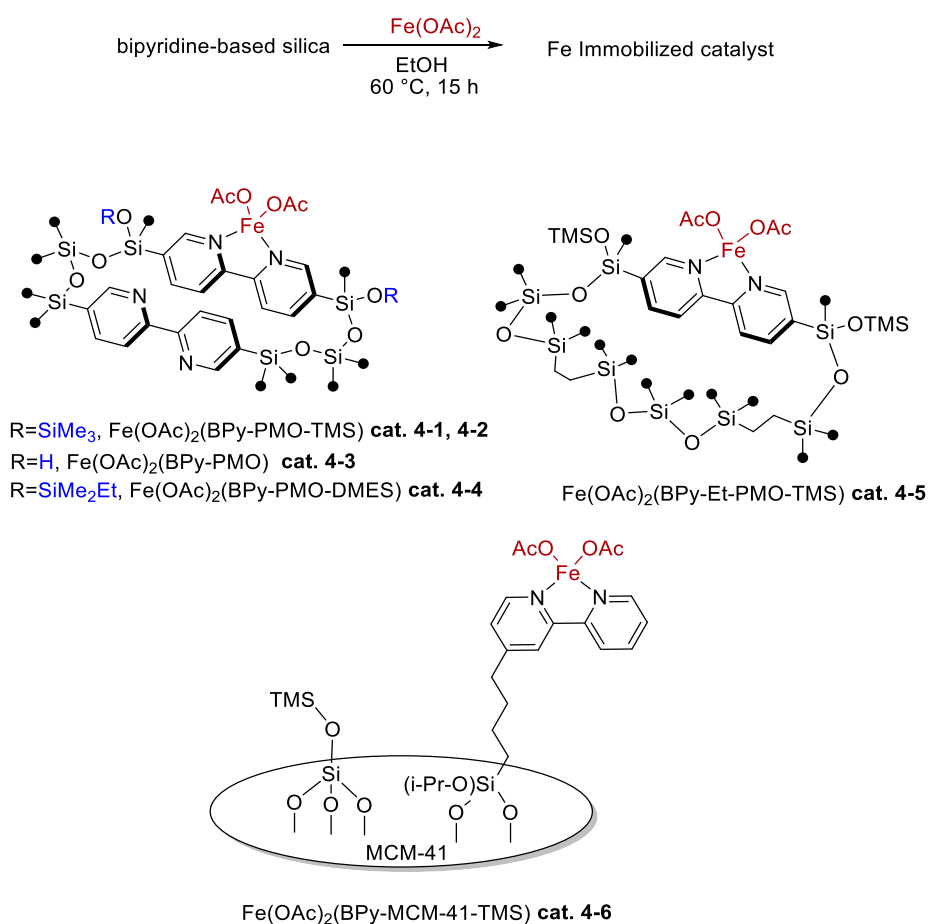
Products were isolated with a Yamazen AI-580 Single Channel Automated Flash Chromatography System by using *n*-hexane and ethyl acetate as eluents. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III HD 600 spectrometer (¹H NMR at 600 MHz; ¹³C{¹H} NMR at 150 MHz; ²⁹Si{¹H} NMR at 119 MHz). Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX) was performed using a Shimadzu EDX-800HS instrument. Nitrogen adsorption and desorption isotherms were measured using a MicrotracBEL BELSORP MAX instrument. BET surface areas were calculated from the linear sections of BET plots ($P/P_0 = 0.1-0.2$). Pore-size distributions were calculated using the DFT method (DFT kernel: N₂ at 77 K on silica, cylindrical pores, nonlinear density functional theory (NLDFT) equilibrium model).

Synthesis of BPy-MCM-41-TMS

To a 10 mL two-neck flask connected to a condenser, BPy-C4-Si (50 mg, 0.12 mmol)^{S1}, dry toluene (6 mL) and MCM-41 (200 mg) were added. Then, trifluoroacetic acid (1 drop) was added and the suspension was refluxed for 24 h. After cooling to room temperature, the suspension was filtered and washed with toluene, methanol, and acetone to remove unreacted BPy-C4-Si. The resulting solid was extracted with toluene and methanol for 24 h by Soxhlet extraction, respectively. Then, to a 10 mL one-neck flask with the obtained white powder, dry toluene (0.5 mL) and *N*-trimethylsilylimidazole (0.5 mL) were added in a glove box under nitrogen. The one-neck flask was sealed tightly at room temperature and was heated at 60 °C for 12 h. After dilution with toluene (3 mL), the suspension was filtered and washed with toluene and methanol. The obtained powder was dried over under reduced pressure to give BPy-MCM-41-TMS as a white powder (178 mg).

[S1] M. Waki, Y. Maegawa, K. Hara, Y. Goto, S. Shirai, Y. Yamada, N. Mizoshita, T. Tani, W.-J. Chun, S. Muratsugu, M. Tada, A. Fukuoka, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4003-4011.

Immobilization of Fe(OAc)₂ on bipyridine-based silica



Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. 4-1)

BPy-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry EtOH (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of iron acetate (11 mg, 0.06 mmol) in EtOH (10 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 15 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry EtOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 4-1** as a pale pink powder (197 mg).

Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. 4-2)

BPy-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry EtOH (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of iron acetate (53 mg, 0.3 mmol) in EtOH (20 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 15 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry EtOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 4-2** as a pale pink powder (220 mg).

Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (cat. 4-3)

BPy-PMO (200 mg) was suspended in dry EtOH (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of iron acetate (11 mg, 0.06 mmol) in EtOH (10 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 15 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry EtOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 4-3** as a pale pink powder (190 mg).

Fe(OAc)₂(BPy-PMO-DMES) (cat. 4-4)

BPy-PMO-DMES (200 mg) was suspended in dry EtOH (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of iron acetate (46 mg, 0.25 mmol) in EtOH (20 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 15 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry EtOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 4-4** as a pale pink powder (208 mg).

Fe(OAc)₂(BPy-Et-PMO-TMS) (cat. 4-5)

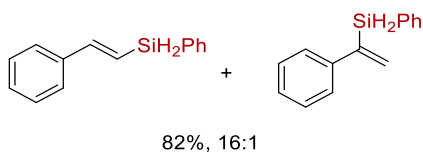
BPy-Et-PMO-TMS (200 mg) was suspended in dry EtOH (25 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of iron acetate (5 mg, 0.025 mmol) in EtOH (10 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 15 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry EtOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 4-5** as a pale pink powder (195 mg).

Fe(OAc)₂(BPy-MCM-41-TMS) (cat. 4-6)

BPy-MCM-41-TMS (100 mg) was suspended in dry EtOH (12.5 mL) and stirred at room temperature for 1 h. A solution of iron acetate (7.5 mg, 0.43 mmol) in EtOH (10 mL) was added dropwise to the suspension, and the mixture was stirred at room temperature for 2 h and then stirred at 60 °C for 15 h. The resulting suspension was filtered and washed with dry EtOH. The solid obtained was dried under reduced pressure to give **cat. 4-6** as a pale pink powder (89 mg).

Hydrosilylation of Alkynes

(*E*)-phenyl(styryl)silane (and phenyl(1-phenylvinyl)silane) (**4-1a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), phenylacetylene (81 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (137 mg, 82%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 16:1 by ^1H HMR measurement.

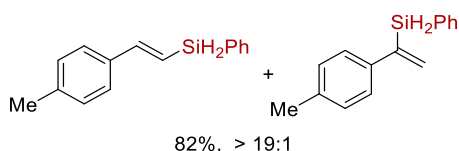
The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.67-7.64 (m, 2H), 7.50-7.47 (m, 2H), 7.46-7.35 (m, 5H), 7.33-7.30 (m, 1H), 7.19 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.54 (dt, $J = 19.0, 3.3$ Hz, 1H), 4.73 ppm (d, $J = 3.3$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 149.5, 137.9, 135.6, 131.8, 130.0, 128.8, 128.7, 128.3, 126.8, 119.5 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.4 ppm.

(*E*)-(4-methylstyryl)(phenyl)silane (and phenyl(1-(*p*-tolyl)vinyl)silane) (**4-2a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 4-methylphenylacetylene (93 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (147 mg, 82%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was > 19:1 by ^1H HMR measurement.

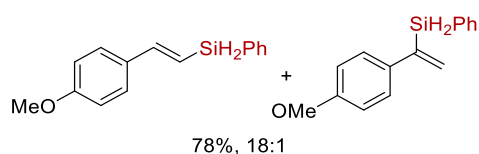
The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.67-7.64 (m, 2H), 7.46-7.36 (m, 5H), 7.19-7.13 (m, 3H), 6.46 (dt, $J = 19.0, 3.2$ Hz, 1H), 4.71 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 2.37 ppm (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 149.4, 138.8, 135.6, 135.2, 132.0, 129.9, 129.4, 128.2, 126.8, 118.1, 21.4 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.4 ppm.

(E)-(4-methoxystyryl)(phenyl)silane (and (1-(4-methoxyphenyl)vinyl)(phenyl)silane) (**4-3a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 4-methoxyphenylacetylene (106 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give the product as a colorless solid (150 mg, 78%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 18:1 by ^1H HMR measurement.

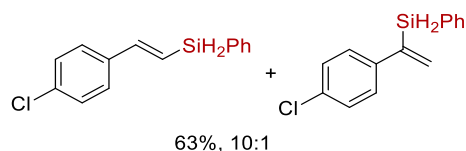
The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.66-7.63 (m, 2H), 7.43-7.38 (m, 5H), 7.12 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.90-6.87 (m, 2H), 6.35 (dt, $J = 19.0, 3.3$ Hz, 1H), 4.70 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 3.83 ppm (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 160.2, 148.9, 135.6, 132.1, 130.9, 129.9, 128.21, 128.16, 116.5, 114.1, 55.4 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.3 ppm.

(E)-(4-chlorostyryl)(phenyl)silane (and (1-(4-chlorophenyl)vinyl)(phenyl)silane) (**4-4a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (12.2 mg, 1 mol% Fe), 4-chlorophenylacetylene (110 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless solid (123 mg, 63%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 10:1 by ^1H HMR measurement.

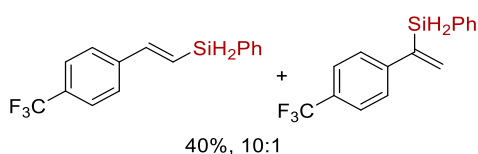
The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.65-7.62 (m, 2H), 7.46-7.37 (m, 5H), 7.33-7.31 (m, 2H), 7.10 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.50 (dt, $J = 19.0, 3.2$ Hz, 1H), 4.70 ppm (d, $J = 3.2$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 148.0, 136.3, 135.6, 134.5, 131.5, 130.1, 128.9, 128.3, 128.0, 120.5 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.4 ppm.

(E)-phenyl(4-(trifluoromethyl)styryl)silane (and phenyl(1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)vinyl)silane) (**4-5a**)



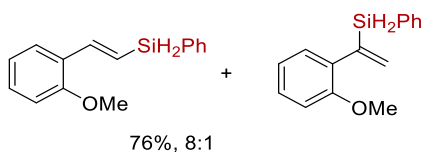
To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 4-trifluorophenylacetylene (110 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 6 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless solid (89 mg, 40%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 10:1 by ^1H HMR measurement. The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.65-7.62 (m, 2H), 7.60 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.47-7.39 (m, 3H), 7.17 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.64 (dt, $J = 19.0, 3.2$ Hz, 1H), 4.72 ppm (d, $J = 3.2$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 147.7, 141.1 (q, $J = 1.3$ Hz), 135.6, 131.1, 130.4 (q, $J = 32.3$ Hz), 130.2, 128.4, 127.0, 125.7 (q, $J = 3.9$ Hz), 124.3 (q, $J = 271.9$ Hz), 123.3 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.5 ppm.

(E)-(2-methoxystyryl)(phenyl)silane (and (1-(2-methoxyphenyl)vinyl)(phenyl)silane) (**4-6a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 2-methoxyphenylacetylene (106 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give the product as a colorless oil (146 mg, 76%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 8:1 by ^1H HMR measurement.

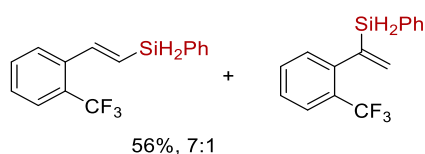
The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.66-7.64 (m, 2H), 7.61 (d, $J = 19.2$ Hz, 1H), 7.57-7.55 (m, 1H), 7.44-7.38 (m, 3H), 7.30-7.26 (m, 1H), 6.97-6.94 (m, 1H), 6.91-6.88 (m, 1H), 6.51 (dt, $J = 19.2, 3.5$ Hz, 1H), 4.72 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 3.86 ppm (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 157.0, 144.0, 135.6, 132.3, 129.9, 129.8, 128.2, 127.1, 126.8, 120.8, 119.8, 111.1, 55.6 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.3 ppm.

(E)-phenyl(2-(trifluoromethyl)styryl)silane (and phenyl(1-(2-(trifluoromethyl)phenyl)vinyl)silane) (**4-7a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 2-trifluorophenylacetylene (136 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 6 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (124 mg, 56%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 7:1 by ^1H HMR measurement. The NMR data of the major isomer is provided below.

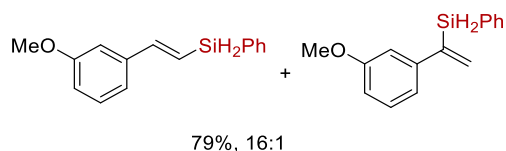
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.72 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.66-7.63 (m, 3H), 7.60-7.51 (m, 2H), 7.46-7.37 (m, 4H), 6.54 (dt, $J = 18.7, 3.1$ Hz, 1H), 4.73 ppm (d, $J = 3.1$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 145.0 (q, $J = 2.0$ Hz), 135.6, 132.0, 131.2, 130.1, 128.3, 128.2, 127.54, 127.52 (q, $J = 30.0$ Hz), 125.8 (q, $J = 5.7$ Hz), 125.5, 124.4 ppm (q, $J = 273.8$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.7 ppm.

HRMS (EI) (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{Si}$: 278.0739, found: 278.0737.

(E)-(3-methoxystyryl)(phenyl)silane (and (1-(3-methoxyphenyl)vinyl)(phenyl)silane) (**4-8a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 3-methoxyphenylacetylene (106 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane and ethyl acetate) to give the product as a colorless oil (151 mg, 79%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 16:1 by ^1H HMR measurement.

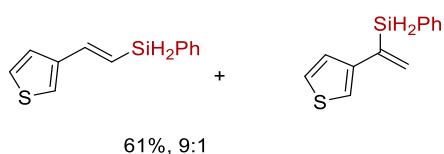
The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.66-7.63 (m, 2H), 7.44-7.38 (m, 3H), 7.27 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.02-7.00 (m, 1H), 6.88-6.84 (m, 1H), 6.51 (dt, $J = 19.0, 3.2$ Hz, 1H), 4.71 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 3.83 ppm (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 160.0, 149.3, 139.3, 135.6, 131.7, 130.0, 129.7, 128.3, 119.9, 119.6, 114.7, 111.8, 55.4 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.5 ppm.

(E)-phenyl(2-(thiophen-3-yl)vinyl)silane (and phenyl(1-(thiophen-3-yl)vinyl)silane) (**4-9a**)



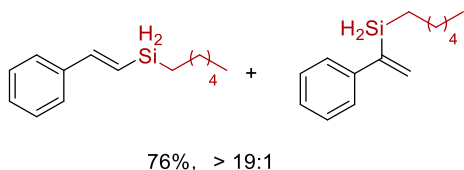
To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (12.2 mg, 1 mol% Fe), 3-methoxyphenylacetylene (106 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (105 mg, 61%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 9:1 by ^1H HMR measurement. The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.65-7.63 (m, 2H), 7.45-7.37 (m, 3H), 7.32-7.26 (m, 3H), 7.15 (m, 1H), 6.29 (dt, $J = 18.9, 3.3$ Hz, 1H), 4.69 ppm (d, $J = 3.3$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 143.1, 141.7, 135.6, 131.8, 129.9, 128.2, 126.3, 125.0, 124.0, 119.1 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.6 ppm.

(E)-hexyl(styryl)silane (and hexyl(1-phenylvinyl)silane) (**4-10a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), phenylacetylene (106 mg, 0.8 mmol), *n*-hexylsilane (114 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (132 mg, 76%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was > 19:1 by ^1H HMR measurement.

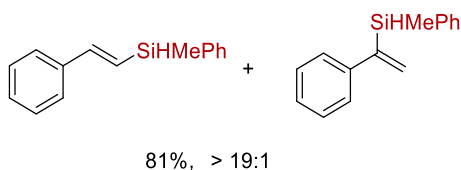
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.46-7.43 (m, 2H), 7.36-7.33 (m, 2H), 7.30-7.26 (m, 1H), 7.09 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.39 (dt, $J = 19.0, 3.3$ Hz, 1H), 4.07-4.05 (m, 2H), 1.49-1.43 (m, 2H), 1.40-1.34 (m, 2H), 1.33-1.25 (m, 4H), 1.49-1.43 (m, 2H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.85-0.81 ppm (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 148.0, 138.1, 128.7, 128.5, 126.6, 120.9, 32.7, 31.7, 25.3, 22.7, 14.3, 10.0 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -34.1 ppm.

HRMS (EI) (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Si}$: 218.1491, found: 218.1489

(E)-methyl(phenyl)(styryl)silane (and methyl(phenyl)(1-phenylvinyl)silane) (**4-11a**)



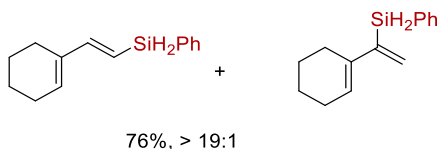
To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), phenylacetylene (81 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (5.4 mg, 5 mol%), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After cooling to room temperature, PhMeSiH_2 (122 mg, 1 mmol) was added to the mixture, which was further stirred at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (145 mg, 81%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was > 19:1 by ^1H NMR measurement. The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.63-7.60 (m, 2H), 7.49-7.45 (m, 2H), 7.42-7.38 (m, 3H), 7.37-7.33 (m, 2H), 7.30-7.27 (m, 1H), 7.06 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.58 (dd, $J = 19.0, 3.0$ Hz, 1H), 4.56-4.72 (m, 1H), 0.53 ppm (d, $J = 3.8$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 147.3, 138.1, 135.7, 134.8, 129.6, 128.7, 128.5, 128.1, 126.7, 123.9, -5.0 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -20.6 ppm.

(E)-2-(cyclohex-1-en-1-yl)vinyl(phenyl)silane (and 1-(cyclohex-1-en-1-yl)vinyl(phenyl)silane) (**4-12a**)



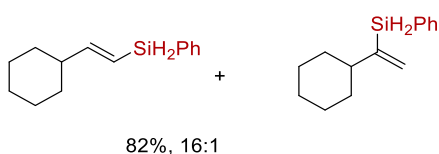
To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 1-ethynylcyclohexene (85 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 6 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (130 mg, 76%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was > 19:1 by ^1H NMR measurement. The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.61-7.58 (m, 2H), 7.42-7.35 (m, 3H), 6.79 (d, $J = 18.8$ Hz, 1H), 5.90-5.87 (m, 1H), 5.76-5.71 (m, 1H), 4.61 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 2.20-2.15 (m, 4H), 1.71-1.66 (m, 2H), 1.64-1.58 ppm (m, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 153.3, 137.4, 135.6, 133.0, 132.5, 129.7, 128.1, 114.2, 26.1, 24.1, 22.6, 22.5 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -36.5 ppm.

(E)-(2-cyclohexylvinyl)(phenyl)silane (and (1-cyclohexylvinyl)(phenyl)silane) (**4-13a**)



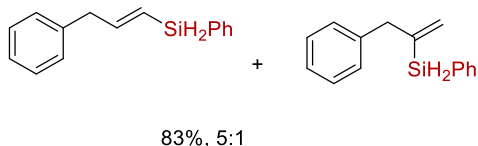
To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), cyclohexylacetylene (86 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (141 mg, 82%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 16:1 by ^1H HMR measurement. The NMR data of the major isomer is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.60-7.57 (m, 2H), 7.42-7.35 (m, 3H), 6.34 (dd, $J = 18.6, 6.1$ Hz, 1H), 5.71-5.66 (m, 1H), 4.55 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 2.11-2.04 (m, 1H), 1.82-1.72 (m, 4H), 1.70-1.64 (m, 1H), 1.34-1.24 (m, 2H), 1.22-1.08 ppm (m, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 159.6, 135.5, 132.6, 129.7, 128.1, 116.8, 44.4, 32.2, 26.3, 26.1 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -37.2 ppm.

(E)-phenyl(3-phenylprop-1-en-1-yl)silane (and phenyl(3-phenylprop-1-en-2-yl)silane) (**4-14a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), benzylacetylene (93 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 2 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (148 mg, 83%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 5:1 by ^1H HMR measurement.

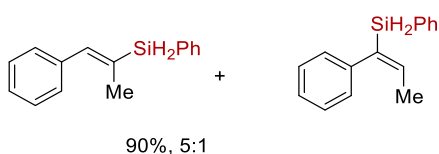
The NMR data of the isomer mixture is provided below.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.60-7.57 (m, 2H), 7.53-7.50 (m, 2H'), 7.43-7.31 (m, 5H+4H'), 7.30-7.27 (m, 2H'), 7.25-7.20 (m, 3H), 7.15-7.12 (m, 2H'), 6.52 (dt, $J = 18.3, 6.2$ Hz, 1H), 5.83-5.77 (m, 1H+1H'), 5.66-5.65 (m, 1H'), 4.57 (d, $J = 3.2$ Hz, 2H), 4.47 (s, 2H'), 3.56-3.53 ppm (m, 2H+2H').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 151.8, 144.5, 139.4, 139.3, 135.7, 135.5, 132.1, 131.4, 130.9, 129.9, 129.8, 129.4, 129.0, 128.6, 128.4, 128.2, 128.1, 126.4, 126.3, 121.9, 43.7, 43.4 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -33.9, -38.0 ppm.

(E)-phenyl(1-phenylprop-1-en-2-yl)silane (and (*E*)-phenyl(1-phenylprop-1-en-1-yl)silane) (**4-15a**)



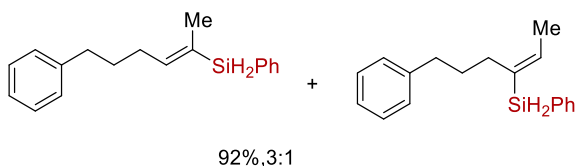
To a 10 mL test tube with screw cap, Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), methylphenylacetylene (93 mg, 0.8 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 12 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (161 mg, 90%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 5:1 by ¹H HMR measurement. The NMR data of the major isomer is provided below.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.66-7.63 (m, 2H), 7.45-7.32 (m, 7H), 7.27-7.23 (m, 1H), 7.02 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 2.04 ppm (d, *J* = 1.7 Hz, 3H).

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 142.6, 137.9, 135.8, 132.8, 131.7, 130.0, 129.2, 128.28, 128.25, 127.2, 17.6 ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (119 MHz, CDCl₃): δ -27.6 ppm.

(E)-phenyl(6-phenylhex-2-en-2-yl)silane (and (*E*)-phenyl(6-phenylhex-2-en-3-yl)silane) (**4-16a**)



To a 10 mL test tube with screw cap, Fe(OAc)₂(BPy-PMO-TMS) (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 6-Phenyl-2-hexyne (126 mg, 0.8 mmol), PhSiH₃ (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 12 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (195 mg, 92%). It was determined that the ratio of β -*trans* to α was 3:1 by ¹H HMR measurement.

The NMR data of the isomer mixture is provided below.

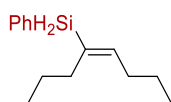
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.60-7.57 (m, 2H+2H'), 7.43-7.36 (m, 3H+3H'), 7.32-7.26 (m, 2H+2H'), 7.22-7.17 (m, 3H+1H'), 7.13-7.11 (m, 2H'), 6.18-6.14 (m, 1H'), 6.10-6.06 (m, 1H), 4.56 (s, 2H'), 4.54 (s, 2H), 2.67-2.63 (m, 2H), 2.60-2.57 (m, 2H'), 2.29-2.24 (m, 2H'), 2.24-2.18 (m, 2H), 1.79-1.67 ppm (m, 5H+5H').

¹³C{¹H} NMR (150 MHz, CDCl₃): δ 145.6, 142.50, 142.46, 140.5, 135.7, 135.6, 135.0, 132.6, 132.3, 129.72, 129.68, 129.4, 128.57, 128.50, 128.42, 128.36, 128.13, 128.11, 125.9, 125.8, 35.9, 35.7, 30.92, 30.87, 29.7, 28.5, 15.7, 14.8 ppm.

²⁹Si{¹H} NMR (119 MHz, CDCl₃): δ -29.7, -31.6 ppm.

HRMS (EI) (*m/z*): [M]⁺ calcd for C₁₈H₂₂Si: 266.1491, found: 266.1486

(E)-oct-4-en-4-yl(phenyl)silane (4-17a)



90%

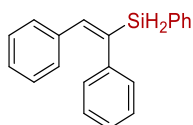
To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), 4-Octyne (88 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 24 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless oil (156 mg, 90%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.61-7.56 (m, 2H), 7.43-7.34 (m, 3H), 6.04 (t, $J = 7.1$, 1H), 4.55 (s, 2H), 2.21-2.11 (m, 4H), 1.49-1.32 (m, 4H), 0.94 (t, $J = 7.1$, 3H), 0.88 (t, $J = 7.1$, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 146.3, 135.6, 134.1, 132.8, 129.5, 127.9, 32.5, 30.9, 22.7, 22.5, 14.2, 13.9 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -31.4 ppm.

(E)-(1,2-diphenylvinyl)(phenyl)silane (4-18a)



92%

To a 10 mL test tube with screw cap, $\text{Fe}(\text{OAc})_2(\text{BPy-PMO-TMS})$ (**cat. 4-2**) (6.1 mg, 0.5 mol% Fe), diphenylacetylene (152 mg, 0.8 mmol), PhSiH_3 (108 mg, 1 mmol), and toluene (1 mL) were added in a glove box under nitrogen. The test tube was sealed tightly at room temperature. The mixture was heated at 100 °C for 24 h. After the reaction, the mixture was filtered through a membrane and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane) to give the product as a colorless solid (210 mg, 92%).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.59-7.57 (m, 2H), 7.43-7.40 (m, 1H), 7.38-7.34 (m, 2H), 7.28-7.25 (m, 2H), 7.21-7.18 (m, 1H), 7.14-7.11 (m, 3H), 7.09-7.06 (m, 3H), 7.04-7.01 (m, 2H), 4.79 ppm (s, 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 142.4, 141.5, 138.7, 137.0, 135.9, 131.5, 130.0, 129.7, 128.9, 128.2, 128.1, 127.9, 127.7, 126.5 ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (119 MHz, CDCl_3): δ -27.9 ppm.

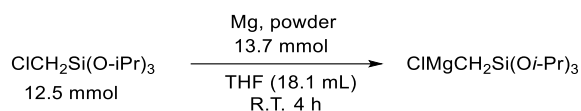
第五章

General Information

Unless stated otherwise, all of the chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Tokyo Chemical Industry or Wako Chemicals, stored under N₂ and used as received.

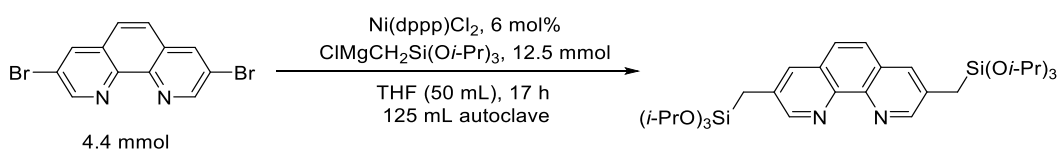
All of the oxygen-free operations were done in a glovebox. Products were isolated with a Yamazen AI-580 Single Channel Automated Flash Chromatography System by using *n*-hexane and ethyl acetate as eluents. ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE II NMR spectrometer (¹H NMR at 400.1 MHz; ¹³C{¹H} NMR at 100.6 MHz; ²⁹Si{¹H} NMR at 79.5 MHz). ¹³C cross-polarization (CP) MAS and ²⁹Si dipolar decoupling (DD) MAS NMR measurements were performed using ZrO₂ rotor at a sample spinning frequency of 8 kHz using a Bruker AVANCE II NMR spectrometer (¹³C CP/MAS NMR at 100.6 MHz; ²⁹Si DD/MAS NMR at 79.49 MHz). Nitrogen adsorption and desorption isotherms were measured using a MicrotracBEL BELSORP mini instrument. BET surface areas were calculated from the linear sections of BET plots ($P/P_0 = 0.1-0.2$). Pore-size distributions were calculated using the BJH method.

Synthesis of $\text{ClMgCH}_2\text{Si(Oi-Pr)}_3$



All reagents were charged in the glove box. A THF solution of $\text{ClCH}_2\text{Si(Oi-Pr)}_3$ (3.18 g, 12.5 mmol) in THF (18.1 mL) was prepared in advance. Magnesium powder (332 mg, 13.7 mmol) was added to a 50 ml two-necked flask. To the two-necked flask, the THF solution (9.4 mL) of $\text{ClCH}_2\text{Si(Oi-Pr)}_3$ was added dropwise with a syringe. Subsequently, the reaction vessel was taken out of the glove box, and the condenser was connected under an argon air flow. Then 3 drops of dibromoethane was added to the reaction vessel. The reaction vessel was heated at 80 °C for 1 min without stirring. The remaining THF solution (12 mL) of $\text{ClCH}_2\text{Si(Oi-Pr)}_3$ was then added dropwise over 10 min. After the addition, the mixture was stirred at room temperature for 4 h. The two-necked flask containing the Grignard reagent was placed in a glove box for use in the next coupling reaction.

Synthesis of Phen-PMO precursor



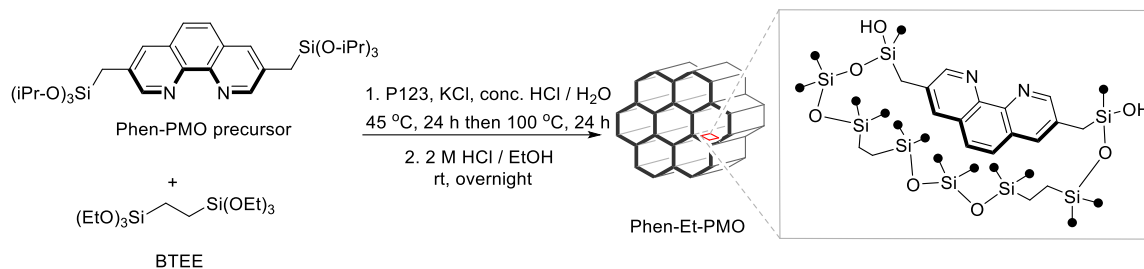
3,8-Dibromo-1,10-phenanthroline (1.49 g, 4.4 mmol) and a stir bar were added to a 125 ml autoclave. The reaction vessel was placed in a glove box, and Ni(dppp)Cl_2 (6 mol%, 138 mg) and THF (50 mL) were added in sequence. Then, the Grignard reagent previously prepared was added dropwise to the reaction vessel over 3 min with stirring. The reaction vessel was sealed, stirred at room temperature for 1 h, and then heated at 140 °C for 17 h. The resulting mixture was cooled down to room temperature and was transferred to a 1 L separatory funnel. Distilled water (100 mL) was added to the separatory funnel and the mixture was quenched. After extraction with CHCl_3 (150 mL \times 3), the organic layer was washed with brine and dried over Na_2SO_4 . The organic layer was filtrated by cotton fiber, the solvent was removed by rotary evaporation. The obtained crude product was redissolved in hexane (330 mL) and stirred for 15 min. The solution was filtrated by Celite and the solvent was removed by rotary evaporation. The crude product was purified by silica gel column chromatography (YAMAZEN silica gel column 3L, hexane: ethyl acetate = 7: 3 (12 min) \rightarrow 6: 4 (13 min), flow velocity: 60 mL/min) to give the product as a pale yellow solid (1.11 g, 41%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 9.00 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 8.00 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 7.64 (s, 2H), 4.20 (sep, J = 6.1 Hz, 6H), 2.35 (s, 4H), 1.15 (d, J = 6.1 Hz, 36H) ppm.

^{13}C { ^1H } NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 151.7, 143.7, 134.7, 133.3, 127.8, 126.1, 65.6, 25.5, 19.4 ppm.

^{29}Si { ^1H } NMR (79.5 MHz, CDCl_3): δ 56.5 ppm.

Synthesis of Phen-Et-PMO



To a 110 mL vial set with a stir bar, P123 (0.811 g), KCl (5.17 g), distilled water (28.5 mL) and concentrated hydrochloric acid (4.05 mL) were added and seal with a screw cap. The mixtures were cooled down to 0 °C until the surfactant is completely dissolved. Then, the mixtures were heated at 45 °C for 30 minutes with stirring. Ethanol solution (1 mL) of the Phen-PMO precursor (384 mg, 0.623 mmol) and BTEE (1.25 g, 3.52 mmol) was added to the mixtures at 45 °C, and then the mixture was stirred at 45 °C for 1 day. Then, the reaction mixture was allowed to stand and heated at 100 °C for 1 day. After cooling to room temperature, the obtained pale pink precipitate was recovered by pressure filtration, washed with distilled water (30 mL), and dried under vacuum at 50 °C. A solution [2 M HCl (2.8 mL)/EtOH (100 mL)] was added to the precipitate and the mixtures were stirred overnight. The obtained pale pink precipitate was collected by pressure filtration, washed with distilled water (30 mL×3) and ethanol (30 mL×3), and dried under vacuum at 50 °C (667 mg).

謝辞

本論文は、筆者が筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物性・分子工学専攻 崔研究室において行った研究をまとめたものです。本研究を進めるに当たり、多くの方々に御指導、御協力を賜りました。この場をお借りして心より御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、懇切丁寧なご指導を賜りました筑波大学数理物質系物質工学域 崔準哲准教授に心より厚く御礼申し上げます。崔先生のご尽力により、研究を不自由なく行える環境や、研究者として成長するための機会を常に整えていただきました。また、留学生活において数多くの御助言、御助力を賜りました。心から深く感謝いたします。崔先生から教えて頂いた多くのことを今後も活かしていきたいと思えます。

本研究を進めるにあたり、懇切丁寧なご指導を賜りました同研究室 松本和弘主任研究員に心より厚く御礼申し上げます。研究に関して、並びに研究生生活において数多くの御助言、ご助力を賜りました。また、本論文の執筆にあたっては、何度も推敲していただき、明瞭な文章にいただきました。厚く御礼申し上げます。

筑波大学数理物質系物質工学域 神原貴樹教授及び桑原純平准教授には、本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受けいただき、多くのご助言を賜りました。また、研究報告会においても、いつも丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。深く感謝申し上げます。

筑波大学数理物質系物質工学域 木島正志教授、横浜国立大学 大学院工学研究院 本倉健教授には、本論文をまとめるにあたり、副査をお引き受けいただき、多くのご助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本研究におきまして、メソポーラス有機シリカの合成条件検討・物性評価を行って頂き、かつ研究に必要な試薬を提供していただきました、豊田中央研究所 稲垣伸二先生に心より御礼申し上げます。また、月に一回の研究打ち合わせにおいても、多大な助言を賜りました。厚く感謝を申し上げます。

ヘテロ原子化学チーム深谷訓久チーム長、同研究室におけるメンバーである、藤田賢一主任研究員、竹内勝彦研究員、河津貴大博士研究員、小泉博基博士研究員、西鳥羽俊貴博士研究員及び先輩である袁昊昱氏には常に温かく親身に相談に乗って下さり、多くのご指導をして頂きました。心より感謝申し上げます。少ない学生の立場ですが、同研究室における同期である石坂悠介氏、後輩である宗像祐介氏、陳銘予氏、ヘテロ原子化学チームにおける同じ学生の立場である 深谷圭祐氏、瀬尾悠斗氏、池田曜氏、山根萌々氏には研究に関して御助言を頂きました。また研究生生活において様々な面で助けられました。心より感謝申し上げます。学ぶ場所は違いましたが、互いに切磋琢磨した筑波大学大学院 神原・桑原研究室の皆様にも深く感謝いたします。

秘書の堀池悦子氏には、事務手続きや書類の作成などで大変お世話になりました。感謝致します。

最後になりましたが、これまで温かい目で見守ってくれた家族に、深く感謝申し上げます。