

## 自己評価報告書

平成23年 4月20日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008~2011

課題番号：20350044

研究課題名(和文) 有機-無機ハイブリッドナノカプセル化磁性粒子触媒

研究課題名(英文) Organic-Inorganic Hybrid Polymer-Encapsulated  
Magnetic Nanobead Catalysts

研究代表者

荒井 孝義 (ARAI TAKAYOSHI)

千葉大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：80272483

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：触媒設計・反応、機能触媒、触媒反応、磁気分離

## 1. 研究計画の概要

金属イオンが有機配位子を介して規則的に集積した有機-無機ハイブリッドポリマーは、気相や液層との間に特殊な界面を形成する。本研究では、磁性ナノ粒子を有機-無機ハイブリッドポリマーで覆った(コーティングした)磁性ナノカプセルを開発する。磁性ナノ粒子上の有機-無機ハイブリッド層は、表面積が増大するとともに、外に開いた曲率をもってひずんだ環境を形成し、興味深い「反応の場」を提供する。本研究課題では、磁性有機-無機ハイブリッドナノカプセルを有機変換反応の触媒として用い、触媒の磁気分離も可能な特徴ある有機合成プロセスを確立する。

## 2. 研究の進捗状況

(1) 昨年度までの研究で、1) 銅-ピリジンハイブリッドポリマー触媒によって進行するケトン類の $\alpha$ -ヒドロキシ化反応に加え、2) 銅-ジカルボン酸ハイブリッドポリマー触媒によって進行するニトロアルドール反応、3) マグネシウム-ジジカルボン酸ハイブリッドポリマー触媒によって進行するアルデヒドのシアノシリル化反応、4) パラジウム-ホスフィンハイブリッドポリマー触媒によって進行する菌頭反応等の開発に成功した。さらに、パラジウム-ジアミンハイブリッドポリマー触媒により、アルケニルアミン化合物の分子内環化反応も可能であることを見出した。本反応は、アルケンのWacker型の酸化反応とみなすこともできるものであり、反応機構のみならず、高度に官能基化された環状アミン化合物を効率的に得る手法としても興味深い。

(2) さらに、昨年度の磁気ビーズ担持型不斉

触媒のライブラリー用いる触媒探索の研究で見いだした光学活性なイミダゾリンやイミダゾリジンを含む配位子と銅やニッケルからなる触媒を用いて、高度に官能基化された化合物の高立体選択的な反応開発にも成功した。

## 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

項目2に記載の研究により、「有機-無機ハイブリッドナノカプセル化磁性粒子触媒」の幅広い一般性を示すことができたとともに、触媒は外部磁場による凝集により、容易にかつ定量的に回収でき、触媒の再利用も達成している。これらは、研究計画、目標に合致する成果である。

## 4. 今後の研究の推進方策

最終年度の研究では、特に、このアルケニルアミンの分子内環化反応に焦点を絞って、その基質適用範囲、立体選択的な反応への展開を図る。基質一般性に関しては、適切なアミンの求核性を得るために、スルフォニルやカルボニル保護したアミンを用い、特に5~7員環のアミン合成において効果的に機能する触媒を創製する。立体選択的な合成に関しては、独自に開発を進めてきたイミダゾリンやイミダゾリジン光学活性架橋型配位子を用いて不斉合成を達成する。また、実際にWacker型酸化反応によるアルケン分子からのケトン類を合成できる有用触媒の開発を行う。

一方、ここまでの研究の進展において、磁気ビーズを独自に調製し、しかもその表面をシリカゲルで覆う技術の研究も進めてきた。

発展型の研究として、本年度は、シリカコートした磁気ビーズに触媒能力を付与することで、更なる触媒活性の向上を目指し、従来の手法と比較検討する。シリカコートすることで、有機化合物と磁気ビーズの親和性が向上し、反応性の向上や磁気分離による触媒の回収と再利用において、性能の向上が期待できる。シリカコートした磁気ビーズ上にさらに有機-無機ハイブリッドポリマー層を構築できれば、多層構造の磁気ビーズの開発となり、ナノマテリアルの見地からも興味深い材料となろう。最終年度では、実用化を目指し、磁気ビーズ、さらにはシリカコート型磁気ビーズを一定規模に安定して合成・供給できる手法を確立する。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① Arai, T.; Ikematsu, Y.; Suemitsu, Y. Nickel-catalyzed multicomponent coupling reaction using ynones. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1485-1490.
- ② Arai, T.; Mishiro, A.; Yokoyama, N.; Suzuki, K.; Sato, H. Chiral Bis(imidazolidine)pyridine-Cu(OTf)<sub>2</sub>: Catalytic Asymmetric Endo-Selective [3+2] Cycloaddition of Imino Esters with Nitroalkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5338-5339.
- ③ Arai, T.; Suemitsu, Y.; Ikematsu, Y. Ni(0)-Catalyzed Conjugate Addition of Me<sub>3</sub>SiCN to Ynones:  $\alpha$ -Bromo- $\beta$ -cyano Tetrasubstituted Enones. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 333-335.
- ④ Arai, T.; Suzuki, K. Design and Synthesis of Chiral Imidazolidine-Pyridine Ligands. *Synlett* **2009**, 3167-3170.
- ⑤ Arai, T.; Sato, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; Oguma, K.; Yanagisawa, A. Organic-Inorganic Hybrid Polymer-Encapsulated Magnetic Nanobeads Catalysts. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 882-885.

[学会発表] (計5件)

- ① 鈴木 高志・荒井 孝義、パラジウム含有配位性高分子触媒によるアミノアルケンの分子内酸化的アミノ化反応と触媒の磁気分離、日本化学会第91春季年会(2011年3月26-29日、神奈川県横浜キャンパス)
- ② Arai, T. Catalytic Asymmetric Construction of Multiple Stereogenic Centers in Diversity-oriented Synthesis, 2010 International Chemical Congress of Pacific

Basin Societies (PACIFICHEM 2010) (平成22年12月15-20日、Honolulu, Hawaii)

- ③ 河崎 那保、坂上 健、荒井 孝義、カウンターアニオンで架橋される有機-無機ハイブリッドポリマー触媒の開発、日本化学会第90春季年会(2010年3月26-29日、近畿大学本部キャンパス)
- ④ Sakagami, K.; Arai, T. Recyclable Chiral Imidazoline-pyridine-Cu Catalyst, The 11th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-11) (2009年11月9-13日、Rihga Royal Hotel Kyoto, Kyoto, Japan).
- ⑤ Arai, T.; Sato, T.; Sakagami, K.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; Yanagisawa, A. Organic-Inorganic Hybrid Polymer-Encapsulated Magnetic Nanobead Catalysts, 17th International Conference on Organic Synthesis (ICOS17) (2008年6月22-27日、Daejeon, Korea).

[図書] (計2件)

- ① 荒井 孝義 「有機-無機ハイブリッドポリマーによる磁気ビーズのカプセル化：触媒反応への応用」*ケミカルエンジニアリング*, **2008**, *53*, 699-702.
- ② 荒井 孝義 「磁石で回収できる触媒の技術」*JETI*, **2008**, *56(10)*, 39-42.

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：有機-無機ハイブリッド複合材料及びその製造方法

発明者：荒井 孝義、佐藤 透、柳澤 章、金子 克美、加納 博文

権利者：千葉大学学長

種類：特許

番号：特願2006-158373号

出願年月日：平成18年6月7日

国内外の別：国内

[その他]

報道関係情報

日経産業新聞「触媒を磁石で回収 千葉大、簡単リサイクル」2008年5月6日

千葉大学オープン・リサーチ2008 (平成20年9月6日、千葉大学) 機-無機ハイブリッドナノカプセル化磁性粒子触媒、荒井 孝義、佐藤 透、坂上 健、加納 博文、金子 克美、柳澤 章 [学長賞優秀賞 受賞]

ホームページ

<http://synthesis.chem.chiba-u.jp/>