

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410200

研究課題名(和文)疎水性場の付与に基づく磁性ナノ粒子固定化遷移金属触媒の高性能化

研究課題名(英文) Enhancement of magnetically recoverable transition metal catalysts by the introduction of hydrophobic field

研究代表者

藤田 賢一 (Fujita, Ken-ichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター・主任研究員

研究者番号：10242934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、固体担体にマグネタイト(Fe_3O_4)などの磁性ナノ粒子を用いた固定化触媒が各種報告されている。磁性ナノ粒子固定化触媒は、反応終了後に磁石による簡便かつ迅速な回収が可能である。そこで、まずマグネタイト固定化含窒素複素環カルベン(NHC)-金錯体を合成し、アセチレン類のヒドロアミノ化反応における触媒活性を明らかにした。さらに磁石を用い触媒の回収、再利用も可能であることが分かった。

また疎水性リンカーの付与に基づきマグネタイト固定化炭酸水素イミダゾリウムを合成した。このものもマグネタイト固定化NHC-金錯体同様に、触媒反応後磁石を用いた触媒の回収、再利用が可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)： We prepared a magnetically recoverable gold(I) catalyst by immobilizing an N-heterocyclic carbene-gold(I) complex on magnetite and applied it to the hydroamination of alkynes. By employing 2 mol% of the magnetite-supported gold(I) catalyst, the hydroamination of terminal alkynes proceeded smoothly to provide the corresponding imine in a fair chemical yield. Moreover, after the reaction, the magnetic gold(I) catalyst was readily recovered by use of an external magnet and could be reused up to five times.

Next, we applied a magnetically recoverable imidazolium hydrogen carbonate as an N-heterocyclic carbene catalyst to the cyanosilylation of aldehydes and ketones. By employing the magnetite-supported imidazolium hydrogen carbonate as a catalyst, the cyanosilylation proceeded at 60 °C to provide the corresponding trimethylsilylated cyanohydrin in a fair chemical yield.

研究分野：有機化学

キーワード：マグネタイト 触媒

1. 研究開始当初の背景

機能性化学品合成プロセスの高効率化や環境負荷低減を実現するためには、高活性・高選択性を有する遷移金属錯体などの均一系触媒の利用が必須である。しかし、一般に反応後の触媒の回収・再利用が困難であり、このことが工業化の妨げとなっている。この問題解決に、従来ポリスチレン樹脂やシリカゲルなどの固体担体への触媒活性成分の固定化が広く試みられているが、反応後にこれら固定化触媒を回収するためには濾過操作が必要である。

近年、固体担体にマグネタイト (Fe_3O_4) などの磁性ナノ粒子を用いた固定化触媒が各種報告されている。磁性ナノ粒子固定化触媒は、反応終了後に磁石による簡便かつ迅速な回収が可能である。しかし、マグネタイト上への有機基の導入方法は限られており、良好な触媒活性を有するマグネタイト固定化触媒の合成が希求されている。

2. 研究の目的

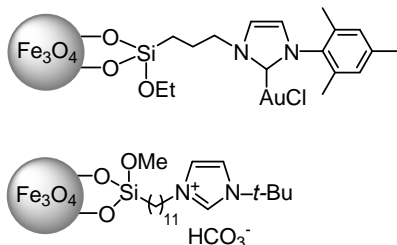
マグネタイト上での金属錯体の担持量を向上させるために、まず溶液中で金属錯体を調製し、このものをマグネタイト上に固定化することにより、触媒担持量の向上を目指す。

また、マグネタイト固定化におけるリンカーの伸長に伴う触媒活性の向上を検証し、疎水性有機リンカーの有効性を明らかにする。

3. 研究の方法

溶液中で金属錯体の調製に基づく触媒合成については、マグネタイト固定化含窒素複素環カルベン-金錯体 (下図上) の合成においてその有効性を検証した。

マグネタイト固定化におけるリンカーの伸長に伴う触媒活性の向上の検証においては、ウンデシル基をリンカーとしたマグネタイト固定化炭酸水素イミダゾリウム (下図下) を合成し、これを触媒として用いたアルデヒド等のシアノシリル化反応を行い、疎水性有機リンカーの有効性を検証した。

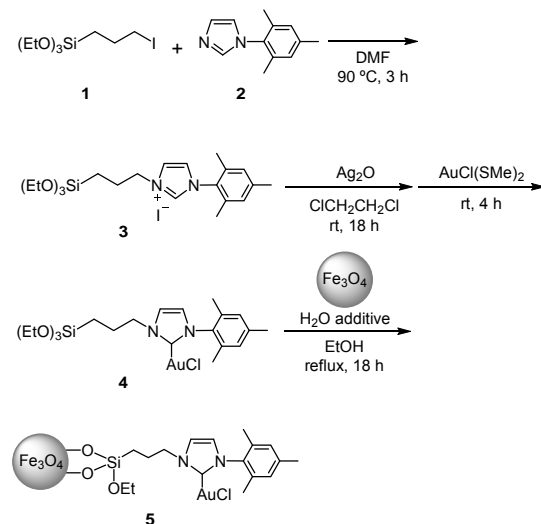


4. 研究成果

(1) マグネタイト固定化含窒素複素環カルベン-金錯体合成

Scheme 1 に示したように、DMF 中でヨロイミダゾリウム **3** を合成し、1,2-ジクロロエタン中酸化銀(I)を加えた後 $\text{AuCl}(\text{SMe})_2$ を

添加することにより、対応する含窒素複素環カルベン-金錯体 **4** を合成した。このものとマグネタイトをエタノール中で加熱還流することにより、マグネタイト固定化含窒素複素環カルベン-金錯体 **5** が得られた。**4** を溶液中で調製しマグネタイトに固定化しているため、良好な担持量を有する **5** を得ることができた。



Scheme 1 Preparation of **5**

アルキンのヒドロアミノ化反応

Table 1 に従いエチニルベンゼン **6a** のヒドロアミノ化反応の最適反応条件を検討したところ、100 °C でトリフルオロメタンスルホン酸を添加することにより、収率よく目的とするイミン **8a** が得られることが分かった。またアセトフェノンも得られたが、これは **8a** の加水分解により生成したものと思われる。

Table 1. Hydroamination of ethynylbenzene **6a** catalyzed by **5**^a

Entry	Catalyst 5 x (mol%)	Acid	y (mol%)	Temp. (°C)	Yield (%) ^{b,c}
1	1	none	0	80	37 (7)
2	1	12WO ₃ ·H ₃ PO ₄ ·nH ₂ O	1	80	46 (22)
3	1	CF ₃ SO ₃ H	1	80	62 (14)
4	2	CF ₃ SO ₃ H	2	80	69 (17)
5	2	CF ₃ SO ₃ H	2	100	77 (20)
6	0	CF ₃ SO ₃ H	2	80	1 (1)

^a Reaction conditions: Catalyst **5** (x mol%), acid (y mol%), **6a** (3 equiv.), **7a** (1 equiv.), carried out at the indicated temperature for 24 h under an argon atmosphere.

^b Determined by the integration of ¹H NMR absorptions referring to an internal standard.

^c The value in parenthesis is the chemical yield of acetophenone.

そこで磁性触媒 **5** とトリフルオロメタンスルホン酸をそれぞれ 2 mol% 用い、100 °C で 24 時間 Table 2 に示した種々のアルキンのヒドロアミノ化反応を試みた。その結果末端アルキンを用いた場合、反応は円滑に進行することが分かった。

Table 2. Various hydroaminations of alkynes 6^a

Entry	Alkyne		Amine		Product	Yield (%) ^{b,c}
	R ¹	R ²	6	7		
1	Ph	H	6a	Br 7a	8a	77 (20)
2	Ph	H	6a	Br 7b	8b	70 (16)
3	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	H	6b	Br 7a	8c	72 (19)
4	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	H	6b	H 7b	8d	58 (25)
5	C ₆ H ₁₃	H	6c	Br 7a	8e	75 ^d (21)
6 ^e	Ph	Ph	6d	H 7b	8f	1 (1)

^a The reaction conditions were the same as those indicated in Table 1.

^b Determined by the integration of ¹H NMR absorptions referring to an internal standard.

^c The value in parenthesis is the chemical yield of the corresponding ketone.

^d *E:Z*=75:25 (Determined by integration of ¹H NMR absorptions).

^e 1 equiv. of 6d and 3 equiv. of 7b were used.

さらに反応後、磁石に引き寄せることにより磁性触媒 5 は回収され、再利用も可能であった (Table 3)

Table 3. Catalyst recycling in hydroamination of ethynylbenzene 6a using 4-bromoaniline 7a^a

	1st	2nd	3rd	4th	5th
Yield (%) ^{b,c}	73 (22)	83 (14)	84 (7)	85 (5)	86 (3)

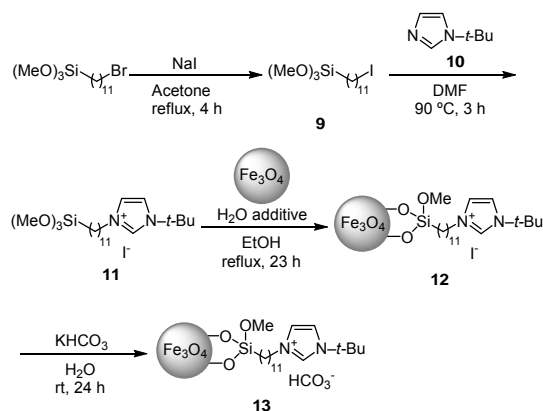
^a The reaction conditions were the same as those indicated in Table 1.

^b Determined by the integration of ¹H NMR absorptions referring to an internal standard.

^c The value in parenthesis is the chemical yield of acetophenone.

(2) マグネタイト固定化炭酸水素イミダゾリウム合成

Scheme 2 に従い、DMF 中でヨードイミダゾリウム 11 を合成し、このものとマグネタイトをエタノール中で加熱還流することにより、マグネタイト固定化ヨードイミダゾリウム 12 が得られた。12 と炭酸水素カリウムを水中で攪拌することにより、疎水性有機リンカーを有するマグネタイト固定化炭酸水素イミダゾリウム 13 を得ることができた。



Scheme 2 Preparation of 13

アルデヒド等のシアノシリル化反応

Table 4 に従い、トリメチルシリルシアニドを用いベンズアルデヒド 14a のシアノシリル化反応をヘキサン中に行った。その結果、マグネタイト固定化炭酸水素イミダゾリウム 13 を用いた場合、収率よくベンズアルデヒドのシアノシリル化反応が進行することが分かった。室温で反応を行った場合でも、予め触媒液を 60 °C で 30 分加熱攪拌することにより、シアノシリル化反応の向上が確認され、加熱に基づく含窒素複素環カルベンの生成が示唆された。

Table 4. Cyanosilylation of 14a by use of a catalytic amount of 12 or 13^a

Entry	Additive	x (mol%) ^b	Temperature (°C)	Yield (%) ^b
1	none	–	60	3
2	12	0.01	60	7
3	13	0.01	60	90
4	13	0.01	rt	67
5 ^c	13	0.01	rt	76
6	13	0.02	60	>99

^a Reaction conditions: benzaldehyde 14a (1.0 eq.), trimethylsilyl cyanide (1.02 eq.), catalyst 12 or 13 (0.01 mol%), solvent (1 M based on 14a), carried out at 60 °C under an argon atmosphere. ^b

Determined by the integration of ¹H NMR absorptions with reference to an internal standard. ^c A magnetic catalyst 13 which was preheated at 60 °C for 30 min in hexane was used for the cyanosilylation at room temperature.

そこでヘキサン中 60 °C で種々のアルデヒドのシアノシリル化反応を行ったところ、10分から数時間でシアノシリル化反応が完結することが分かった。

Table 5. Cyanosilylation of various aldehydes and ketones catalyzed by 13^a

Entry	Substrate	Product	Catalyst 13 x (mol%)	Time	Yield (%) ^b
1	14a	15a	0.02	30 min	>99 (97) ^c
2	14b	15b	0.02	10 min	>99
3	14c	15c	0.05	3 h	99
4	14d	15d	0.05	1 h	93
5	14e	15e	0.05	1 h	>99
6	14f	15f	0.05	1 h	98
7	14g	15g	0.1	24 h	70
8	14h	15h	0.1	24 h	99 (99) ^c
9	14i	15i	0.1	24 h	97
10	14j	15j	0.1	48 h	59

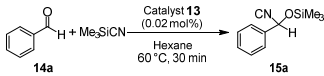
^a Reaction conditions were the same as those indicated in Table 4. ^b Determined by the integration of ¹H NMR absorptions with reference to an internal standard. ^c Isolated yield.

一方ケトン類のシアノシリル化反応は遅

く、反応終了までに 24 時間以上要した。

さらに Table 6 に示したように、14a のシアノシリル化反応後、磁石に引き寄せることにより磁性触媒 13 は回収され、マグネタイト固定化含窒素複素環カルベン - 金錯体触媒 5 同様に再利用も可能であり、疎水性有機リンカーの導入により高活性新規マグネタイト固定化触媒を開発することができた。

Table 6. Catalyst recycling in cyanosilylation of 14a catalyzed by 13.^a

					
Run	First	Second	Third	Forth	Fifth
Yield (%) ^b	>99	>99	98	97	94

^a Reaction conditions were the same as those indicated in Table 4. ^b Determined by the integration of

¹H NMR absorptions with reference to an internal standard.

5. 主な発表論文等

(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 2 件)

K. Fujita,* A. Fujii, J. Sato, H. Yasuda “Magnetically Recoverable N-Heterocyclic Carbene–Gold(I) Catalyst for Hydroamination of Terminal Alkynes” *Synlett*, 査読有、**2016**, 27, 1941–1944.

10.1055/s-0035-1562134

A. Fujii, J.-C. Choi, K. Fujita* “Synthesis of Magnetically Recoverable Imidazolium Hydrogen Carbonate and its Application as an N-Heterocyclic Carbene Catalyst to Cyanosilylation of Aldehydes and Ketones” *Tetrahedron Lett.*, 査読有、**2017**, 58, 1515–1518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.03.006>

[学会発表](計 2 件)

藤田賢一、藤井亮、安田弘之、「磁石で回収可能なマグネタイト固定化含窒素複素環カルベン - 金(I)錯体触媒の開発」平成 28 年度産総研材料・化学シンポジウム、2017.2.10、つくば国際会議場(茨城県つくば市)

藤井亮、佐藤潤一、安田弘之、藤田賢一 「マグネタイト固定化含窒素複素環カルベン - 金(I)錯体の合成と触媒反応への適用」日本化学会第 97 春季年会、2017.3.17、慶應義塾大学(神奈川県横浜市)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 2 件)

名称：磁性ナノ粒子固定化含窒素複素環カルベン - 金(I)錯体

発明者：藤田賢一、安田弘之

権利者：国立研究開発法人産業技術総合研究

所

種類：特許

番号：特願 2016-125898

出願年月日：2016.6.24

国内外の別：国内

名称：磁性ナノ粒子固定化炭酸水素イミダゾリウム

発明者：藤田賢一、崔準哲、藤井亮

権利者：国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2016-139310

出願年月日：2016.7.14

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤田 賢一 (FUJITA, Ken-ichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター・主任研究員

研究者番号：10242934

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：

(4)研究協力者

()

