

パラジウム - セピオライト触媒による有機合成反応

森 嘉 彦
山 川 哲

Pd-Sepiolite Catalyst for Organic Reaction

Yoshihiko MORI
Tetsu YAMAKAWA

Pd-sepiolite was successfully employed for the catalytic oxidation of benzyl alcohol, dehydrogenation of indoline, Heck arylation of butyl acrylate, reaction, amination of bromobenzene with piperazine, and hydroamination of butyl acrylate with various amines. The first catalytic hydroamination of an olefinic bond with indole was also included. Pd-sepiolite can readily be recovered by filtration without leaching out of any Pd species into reaction medium, suggesting a potential reuse of the catalyst in prolonged possession of original activity.

1. 緒 言

近年、錯体触媒反応による有機合成が盛んに検討され、反応に有効な数々の金属錯体が見出されているが、均一系触媒プロセスでは触媒の回収や金属含有廃液の処理が課題である。その点、固体触媒はこの課題を容易に解決できるため研究例も多い¹⁻⁶⁾。

一方、工業プロセスでは、触媒の寿命すなわち安定性も重要であり、安定性を高める手法の一つとして、担体上へ担持した金属の合金化が挙げられる。例えば、Pd・Te/ZrO₂触媒は通常の担持Pd触媒では、Pdが酸化されて溶出する厳しい高酸化条件（190℃、O₂分圧12atm）でも、金属状態を保ち、Pdの溶出が抑えられている。この触媒はベンゼンの酸化アセトキシ化反応に活性を示し、8,000時間の連続反応試験での長期安定性を確認している⁷⁾。

触媒の安定性を高めるもう一つの手法として、担体の結晶構造への金属の導入がある。例えばPd・ペロブスカイト触媒は、還元雰囲気ではPd粒子となって排ガス浄化触媒として働き、酸化雰囲気ではペロブスカイトの結晶構造内にPdを固溶することで、触媒の安定性を向上させている⁸⁾。

粘土鉱物の一つであるセピオライトはFig.1のようにSi四面体とMg八面体で各々層を構成し、Mg層をSi層が挟む形で積層を形成している。この層（リボン状）が交互に積み重なることで空洞（細孔）を形成しており、8個のMgのうち両端のMgはこの空洞表面に露出している。このMgは結晶構造の一部であり、しかも他の金属イオンと交換が可能である。従って、セピオライトはイオン交換法によって他の金属を容易に骨格内に埋め込み、なおかつ表面に選択的に露出させることができる⁹⁾。これはモンモリロナイト等の一般的な層状粘土鉱物などにはみられない特異的な性質であり、この性質によって触媒の活性や安定性の向上が期待できる。

Pd触媒の適用が可能な工業的に有用な反応として、例えば、アルコール酸化反応、インドリンの脱水素化反応およびHeck・アミノ化反応が挙げられる。これらの反応は、以下の点で固体触媒の繰り返し再利用が期待される反応である。

(i) アルコールの酸化反応：生成するカルボニル化合物はファインケミカル合成の重要な中間体である。しかし、一般的に酸化剤として用いる過マンガン酸や重クロム酸等は、毒性が高く、かつ量論量使用するため

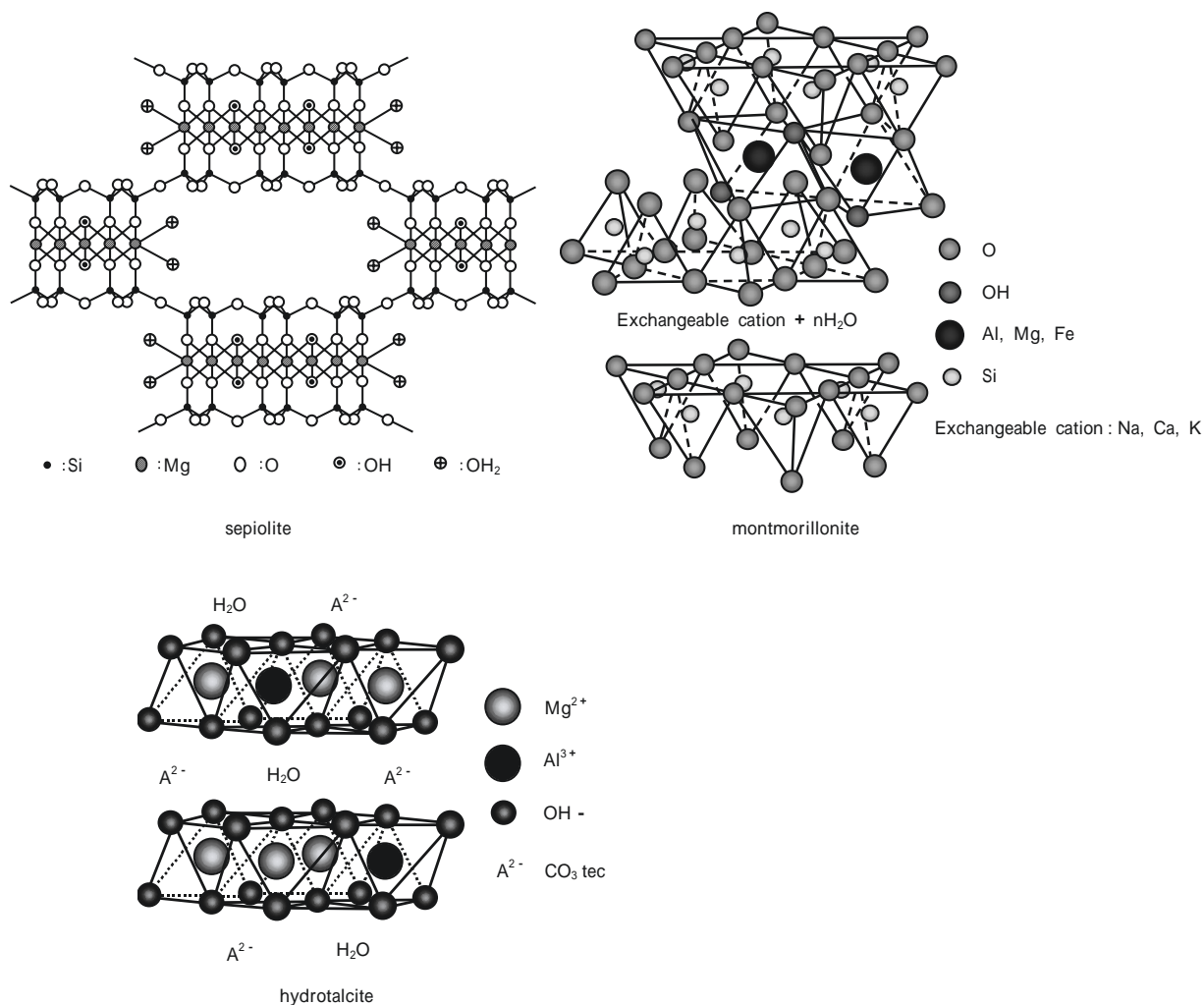


Fig. 1 Crystallographic structure of clay minerals

廃棄物も多く、環境負荷が大きい。一方、Pdを触媒・分子状酸素を酸化剤とするクリーンな均一系触媒反応が知られている。

(ii) インドリンの脱水素：種々の酸化剤が開発されているが、毒性や過大な使用量がアルコール酸化反応と同様に問題点として挙げられる。

(iii) Heck・アミノ化反応：金属試薬を用いないカップリング反応であるため、化学量論量の金属廃棄物が生成する鈴木カップリング等比べて環境負荷が小さく有用な反応ではあるが、汎用的に用いられるPd-P^tBu₃触媒¹⁰⁾が高価である。

本稿では、セピオライトを担体として用いることにより、Pdの溶出が抑えられることから、Pd・セピオライト触媒をこれらの反応に適用し、その活性と安定性について検討を行ったので報告する。なお、これまでに例のないヒドロアミノ化反応についても併せて検討を行った。

2. 実験

[1] 触媒調製

Pd・セピオライト触媒の調製法は既報のイオン交換法で行った⁵⁾。和光純薬株式会社製のセピオライトをPd(NH₃)₄Cl₂・H₂O水溶液に添加して、室温にて48時間攪拌しながらイオン交換した。その後、濾別、洗浄して110 °Cでの乾燥を行い触媒を得た。他の粘土触媒（Floridin社製 mimigel AR、Active Minerals Co.製 Actigel208、スメクトンSA、BenclayMK101）も同様に調製した。

得られた触媒のキャラクタリゼーションは、ICP発光分析を用いて元素分析を行い、XRDを用いて構造解析を行った。

[2] 反応

反応評価は30mlの2口ナスフラスコまたはシュレンク管を用いた回分反応によって行った。加圧反応は

10mlのステンレス製オートクレーブを用いて行った。また反応生成物の定量分析はガスクロマトグラフィー(島津製作所製GC-14A)を用い、内部標準法(内標:トリデカン)で行った。

標準的な反応手順を次に示す。

(1) アルコール酸化反応

30mlの2口ナスフラスコに、触媒0.1g、溶媒5mlを入れ、5分間攪拌した。その後、アルコール10mmolを添加した。酸素はマスフローコントローラーを用いて10ml/minで供給した。フラスコ上部には冷却管を取り付け、所定温度に達した時点で反応開始とした。

(2) インドリン類の脱水素反応

30mlの2口ナスフラスコに、触媒0.1g、溶媒5mlを入れ、5分間攪拌した。その後、インドリン10mmolを添加した。次いで、Arで置換した。フラスコ上部には冷却管を取り付け、所定温度に達した時点で反応開始とした。

(3) Heck反応

30mlのシュレンク管に、触媒0.1g、溶媒12mlを入れ、5分間攪拌した。その後、プロモベンゼン5mmol、アクリル酸ブチル6mmol、 K_2CO_3 6mmolを添加した。次いで、Arで置換した。シュレンク管上部には冷却管を取り付け、所定温度に達した時点で反応開始とした。

(4) Heck-アミノ化反応

30mlのシュレンク管に、触媒0.1g、溶媒10mlを入れ、5分間攪拌した。その後、プロモベンゼン5mmol、ピペラジン5mmol、 NaO^tBu 6mmolを添加した。次いで、Arで置換した。シュレンク管上部には冷却管を取り付け、所定温度に達した時点で反応開始とした。

(5) ヒドロアミノ化反応

10mlオートクレーブあるいは30mlシュレンク管を用いた液相のバッチ反応で行った。触媒0.1g、溶媒5mlを添加して5分攪拌した後、原料を所定量仕込み、Arで置換して、シュレンク管上部には冷却管を取り付けた後、冷却管上部よりAr圧によって空気の流入を防止した。10mlオートクレーブの場合はAr圧5atm

で封入した。所定温度に設定したオイルバスに浸して反応開始とした。反応終了後、反応器を冷却し、アセトンで内容物を容器に捕集し、吸引濾過した。

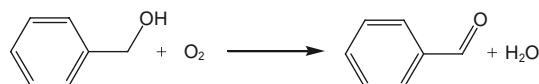
3. 結果と考察

[1] Pd-セピオライト触媒

調製したPd-セピオライト触媒はXRDによって構造解析したところ、イオン交換前後で回折パターンに変化はなく、セピオライト構造が保持されていることを確認した。セピオライト2gに対して9.4mmol/lの $Pd(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ 水溶液80mlを用いてイオン交換した場合、ICP発光分析によって1.3wt%のPdがイオン交換によって担持された。これは交換率33%に相当する。

[2] アルコール類の酸化反応

種々の粘土鉱物を担体として調製したPd-粘土鉱物触媒を用いてベンジルアルコールの酸化反応を行った。結果をTable 1に示す。



Pd-セピオライト触媒は収率91%でベンズアルデヒドを与え、STYが $9800 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ と高い生産性を示した。また、Pd溶出量は使用量の0.13%と小さいことがわかった。minigelARとActigel208はマグネシウムアルミニウムシリケートであり、その構造はアタパルジャイトである。アタパルジャイト構造はMgが6個分と空洞がセピオライトより若干小さいが、セピオライトと同様にリボン状の構造を有している。Pdは空洞表面のMgサイトとイオン交換されて保持されていると考えられ、セピオライトとともに高活性であったと推測している。しかし、層状構造であるサポナイトを用いたPd-スメクトンSAや、主成分がモンモリロナイトであるPd-Benclay MK-101では低活性であった。

次にPd-セピオライト触媒を用いてベンジルアルコールの酸化反応の溶媒の影響を検討した(Table 2)。

Table 1 Pd-clay catalyzed oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen

Catalyst	Temp. [°C]	Time [h]	Pd [mol%]	Conv. [%]	Yield [%]	MB [%]	STY [$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Pd leaching [%]
Pd-sepiolite	108	1	0.1	96	91	100	9800	0.13
Pd-minigelAR	108	1	0.1	77	67	91	7500	0.12
Pd-Actigel208	108	1	0.1	90	78	90	8600	0.07
Pd-sumecton SA	108	1	-	13	3.5	90	370	-
Pd-Benclay MK-101	108	1	-	0.8	1.2	100	130	-

Benzyl alcohol 10 mmol, catalyst. 0.1 g, O_2 10 ml/min, toluene 5 ml.

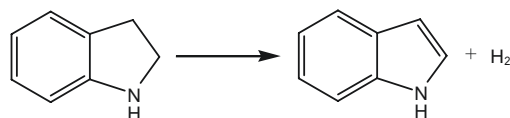
溶媒として o -キシレン (収率90%)、トルエン (91%)を用いると高収率を得られ、またSTYは約10000 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ と、高い生産性を示した。Pd・ヒドロキシアパタイト触媒³⁾やRu(OH)_x/Al₂O₃触媒⁴⁾による酸化反応で好適に用いられているトリフルオロトルエンでは収率は31%程度とあまり高い活性を得られなかった。ハロゲン化炭化水素である o -ジクロロベンゼンも15%と活性は低かった。

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) やジメチルホルムアミド (DMF) では収率が14%、0.4%と活性が低く、またPdの溶出量もNMPでは18%と高かった。これはNMPがPdへ配位することによって溶出しやすくなるためと考えられる。

以上のことから酸化反応の溶媒としては芳香族炭化水素系が有効であるといえる。このような溶媒効果はPd・ヒドロキシアパタイト触媒³⁾においても同様に見られている。

[3] インドリン類の脱水素反応

Pd・セピオライト触媒をインドリンの脱水素反応によるインドール合成反応へ適用した。



インドリン脱水素反応の溶媒を種々変えて反応を行った。その結果をTable 3に示す。溶媒としてアセトフェノン、トルエン、トリフルオロトルエンを用いると高収率を得られた。アセトフェノンでは、最も活性が高く、収率89%、STYは4600 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ を得た。また、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEE) でも高活性を得られた。また、NMPやDMFでは活性が低く、クロロベンゼンも活性がほとんどないことは、アルコール酸化反応と同様であった。

一方、Pdの溶出量はアルコール酸化反応に比べて少なく、高活性なアセトフェノンでは使用前に触媒に含有されているPd量の0.07%であり、トルエン (0.05%)、DEE (0.05%) といずれも0.1%以下であった。

反応終了後、触媒を吸引濾別して回収し、インドリンの脱水素反応での触媒の再使用を検討した。結果をFig.2に示す。触媒の再使用の実験は、反応速度の変化を明確にするため、収率10%程度となる条件で3回行った。

Table 2 Pd-sepiolite catalyzed oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen in different solvents

Solvent	Temp. [ml]	Time [h]	Pd [mol%]	Conv. [%]	Yield [%]	MB [%]	STY [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	Pd leaching [%]	
o -Xylene	5	113	1	0.1	90	90	102	10000	-
Toluene	5	108	1	0.1	96	91	100	9800	0.13
Benzotrifluoride	5	108	1	0.1	55	32	95	3500	-
o -Dichlorobenzene	5	108	1	0.1	-	15	22	1700	-
NMP	5	108	1	0.1	23	14	97	1500	18
H ₂ O	5	99	1	0.1	2.0	4.9	103	550	0.18
DMF	5	108	1	0.1	5.6	0.4	95	50	0.43

NMP = *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMF = *N,N*-dimethylformamide.

Benzyl alcohol 10 mmol, Pb-sepiolite 0.1 g, O₂ 10 ml/min.

Table 3 Pb-sepiolite catalyzed dehydrogenation of indoline in different solvents

Solvent	Temp. [ml]	Time [h]	Pd% [mol%]	Conv. [%]	Yield [%]	MB [%]	STY [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	Pd leaching [%]	
Acetophenone	5	113	1	0.28	>99	89	89	4600	0.07
Toluene	5	108	1	0.27	>99	85	85	4400	0.05
Benzotrifluoride	5	108	1	0.27	98	82	84	4300	0.89
DEE	5	115	1	0.30	97	83	86	4000	0.05
NMP	5	115	1	0.29	69	46	77	2300	0.51
Acetone	5	113	1	0.27	100	41	95	2100	0.02
DMF	5	110	1	0.30	55	30	75	1400	0.78
Chlorobenzene	5	115	1	0.27	17	1.4	84	74	17

DEE = diethyleneglycol diethylether; NMP = *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMF = *N,N*-dimethylformamide.

Indoline 4 mmol, Pb-sepiolite 0.1 g, Ar 1 atm.

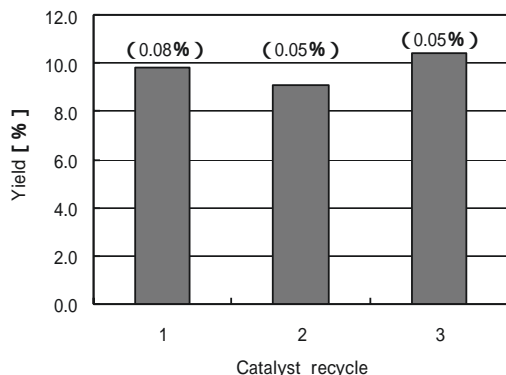


Fig. 2 Recycling of Pd-sepiolite catalyst for indoline dehydrogenation

Indoline 10 mmol, toluene 5 ml, Ar 1 atm
Pd-sepiolite 0.05 g, 108 °C, 1 h.
Numerals in parentheses indicate the percentage of Pd-leaching.

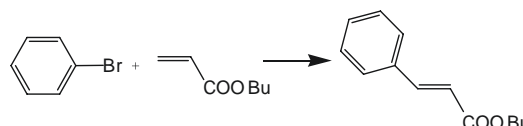
その結果、収率は低下せず、また、Pdの溶出量は1回目0.08%で、以後も0.05%と0.1%未満であった。このようにPd・セピオライト触媒は高い安定性を持つことがわかった。

インドリン脱水素反応は、Pd⁰へのインドリンの酸化的付加・インドールの還元的脱離を経てPd⁰を再生する機構が示唆されている²⁾。この脱水素サイクル中でPd²⁺が生成するが、これ以外にも副反応や溶媒による酸化等によっても生成すると考えられる。通常の金属触媒では、Pd²⁺はPd粒子から脱離して溶出の要因となる。しかしながら、セピオライト上では、Pd²⁺が空洞表面の交換サイトに結合することにより溶出が抑制され、系内で生成した水素等によってPd⁰に還元されることで再生される。また、このPd⁰ / Pd²⁺のサイクルを繰り返すと、金属触媒では金属の粒子成長も進みやすいと考えられる。しかし、セピオライトの空洞表面の交換サイトに結合することで金属の会合が抑制さ

れ、粒子成長が起きずに高活性を保つことができたと推測している。このような金属の安定化はPd・ペロブスカイト触媒³⁾で提案されており、セピオライト上でも同様の安定化が起きていると考えられる。

[4] Heck反応

Pd・セピオライト触媒をブロモベンゼンとアクリル酸ブチルによるHeck反応に適用した。結果をTable 4に示す。

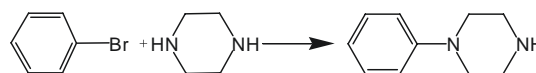


Heck反応では溶媒としてNMPやDMFを用いるとそれぞれ91%と88%の高収率で桂皮酸ブチルが得られることが明らかになった。また、Pdの溶出量も0.3%程度と比較的低い水準であった。

これらの結果からHeck反応へのPd・セピオライト触媒の適用は化学量論量の金属試薬を使用しないカップリング反応であることから工業的には有用な反応といえる。

[5] Heck・アミノ化反応

次にブロモベンゼンとピペラジンによるアミノ化反応に適用した。



結果をTable 5に示す。o-キシレンを溶媒に使用してPd 0.2 mol%において、フェニルピペラジンが15%の収率で得られた。しかし、Pdの溶出量は使用した触媒のPd含有量の25%以上に達し、極めて低かった。

Table 4 Pd-sepiolite catalyzed Heck reaction of bromobenzene with butyl acrylate in various solvents

Solvent	Temp.		Time [h]	Pd% [mol%]	Conv. -PhBr [%]	MB			Pd leaching [%]
	[ml]	[°C]				-PhBr [%]	-PhBr [%]	STY [g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹]	
NMP	10	135	20	0.2	100	91	94	510	0.32
DMF	5	135	20	0.2	80	88	108	450	0.36
DEE	10	130	20	0.2	42	30	91	160	0.21
<i>o</i> -Xylene* ¹	12	140	20	0.1	22	19	104	210	-
Chlorobenzene	10	127	20	0.3	6.7	3.5	98	17	0.06
Toluene* ¹	10	108	6	0.1	3.3	0.0	97	0	-

NMP = *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMF = *N,N*-dimethylformamide; DEE = diethyleneglycol diethylether.

Butyl acrylate 6 mmol, bromobenzene (PhBr) 5 mmol, K₂CO₃ 6 mmol, Pd-sepiolite 0.1 g, Ar 1 atm.

*1: Butyl acrylate 12 mmol, bromobenzene (PhBr) 10 mmol, K₂CO₃ 12 mmol, Pd-sepiolite 0.1 g, Ar 1 atm.

これは使用するNaO^tBu中のNa⁺が、担持されたPdとイオン交換したためと考えられる。

以上の結果から、Pd・セピオライト触媒ではアミノ化反応は進行するものの、安定性は確保できないことがわかった。

[6] ヒドロアミノ化反応

含窒素化合物は薬理・生理活性を示す化合物に多くみられ、アミンとアクリル酸エステルをヒドロアミノ化して得られる - アミノ酸誘導体は - ラクトム合成の原料として有用である。



ヒドロアミノ化反応は一般的に酸触媒、アルカリ金属触媒および金属錯体触媒等が用いられる。酸触媒は主にルイス酸触媒が用いられるが、H⁺・Y⁽¹⁾やシリカゲル⁽²⁾等のブレンステッド酸を用いた例もある。個体酸は使用する触媒量が原料と同程度かそれ以上と多量に使用しなければならない。アルカリ金属触媒^(3,4)は強塩基性のNa金属、NaH、BuLiなどが使用される。塩基に弱い官能基を有するものは使用できず、廃液処理の負担が大きい。金属錯体触媒は主に強酸条件下で高価なPd塩が使用される^(5,6)。

以上の点から中性で触媒回収の容易な固体金属触媒の使用が望まれるが、未だ例はない。そこで、Pd・セピオライト触媒をヒドロアミノ化反応に適用し、その性能を検討した。

Table 5 Pd-sepiolite catalyzed Heck amination of bromobenzene with piperazine

Catalyst	Temp. [°C]	Time [h]	Conv.		Yield		T.N.	STY [g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹]	Pd leaching [%]
			Pd% [mol%]	-amine [%]	-amine [%]	[%]			
Pdvsepiolite	128	20	0.2	9.9	15	61	60	25	
Pd-Cs-sepiolite	142	20	0.2	18	18	85	84	2	
Pd-Na-sepiolite	140	20	0.3	-	5.8	22	22	-	

Bromobenzene (PhBr) 5 mmol, piperazine 5 mmol, ^tBuONa 6 mmol, *o*-xylene 10 ml Pd-sepiolite 0.1 g, Ar 1 atm.

Table 6 Pd-sepiolite catalyzed hydroamination of Butyl acrylate with various amines

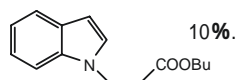
Amine [mmol]	Olefin [mmol]	Solvent [ml]	Temp. [°C]	Time [h]	Pd% [mol%]	Yield [%]	T.N.
Indoline 10.5	butyl acrylate 24.4	toluene	5	100	17	0.4	69 ^{*2} 180
Piperazine 10.0	butyl acrylate 12.0	<i>o</i> -xylene	5	100	3	0.4	88 ^{*3} 200
Morpholine 10.3	butyl acrylate 12.3	<i>o</i> -xylene	5	100	3	0.4	92 230
Imidazole 4.2	butyl acrylate 12.3	NMP	5	190	20	1.0	>90 >90
Pyrrrole 4.3	butyl acrylate 12.3	NMP	5	190	20	0.9	7 8
Indole 4.1	butyl acrylate 12.6	NMP	5	190	20	1.0	62 60
Indole 10	10 butyl acrylate 12	NMP	5	190	20	0.3	42 94
Indole ^{*1} 4.1	4.1 butyl acrylate 12.5	NMP	5	190	20	-	3 2

NMP = *N*-methyl-2-pyrrolidone.

Butyl acrylate 12 mmol, Pd-sepiolite 0.1 g, Ar 1 atm.

^{*1} sepiolite 0.1g.

^{*2}



^{*3}

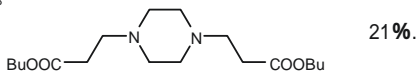


Table 7 Pd-sepiolite catalyzed hydroamination of indole in several solvents

Solvent	Temp. [ml]	Temp. [°C]	Time [h]	Pd % [mol%]	Yield [%]	T.N.
DMA	5	150	20	0.4	21	55
DMF	5	150	24	0.4	17	41
NMP	5	150	65	0.4	21	58
TMB	5	150	20	0.4	0.2	0
Toluene	5	190	20	0.4	0.1	0
DEE	5	150	20	0.4	trace	0
Butanol	5	190	20	0.4	trace	0

DMA = *N,N*-dimethylacetamide; DMF = *N,N*-dimethylformamide;
 NMP = *N*-methyl-2-pyrrolidone; DEE = diethyleneglycol diethylether;
 TMB = 1,3,5-trimethylbenzene.

Pd-sepiolite 0.1 g, butyl acrylate 12 mmol, indole 10 mmol.

アクリル酸ブチルエステルを用いて種々のアミン化合物とのヒドロアミノ化反応を検討した。使用したアミン化合物とそのヒドロアミノ化生成物をTable 6に示した。インドリンとアクリル酸ブチルの反応ではインドリンのN-位へのアクリル酸ブチル付加体が主生成物として得られた。その他に、インドリンの2,3-位が脱水素されたインドール-N-プロピオン酸ブチルが得られた。

単環状のアミンであるピペラジンやモルホリンは特に高活性で、ピペラジンはN,N'-位の両方への付加体も生成した。

芳香環アミン化合物であるイミダゾール、ピロール、インドールを用いて反応を行ったところ、イミダゾールは高収率でN-体が生成したが、ピロールは収率が低く、インドールはイミダゾールほどではないものの高活性を示した。また、Pdをイオン交換せず、セピオライトのみではこの反応は進行しなかった。従って、ヒドロアミノ化活性は担体の酸性によるものではないと考えられる。

これまでに、インドールとアクリル酸エステル等のカルボニル化合物との反応では、ルイス酸触媒¹⁷⁻²¹⁾では3-位への置換反応のみであり、N-位への付加体の例は知られていない。Pd錯体触媒でも3-位²²⁻²⁴⁾あるいは2-位²⁴⁾への置換反応が主であり、エポキシ化合物とインドールの反応例にPd(PPh₃)₄を用いたインドールによるN-位への付加体の生成が1例²⁵⁾あるのみである。

アルカリ金属触媒としてNaO^tBuを用いたインドールとアクリル酸ブチルの反応を行ったところ、N-位へのアクリル酸ブチルの付加は進行したが、ブチル基がすべて脱離することがわかった。このことから、Pd-セピオライト触媒がインドールのヒドロアミノ化によるN-置換体合成に有効な触媒であることがわかった。

次に、インドールとアクリル酸ブチルの反応におけ

る溶媒の影響を検討した。結果をTable 7に示した。ジメチルアセトアミド(DMA),DMF,NMPの極性溶媒がインドールのヒドロアミノ化反応に有効であった。

最後にインドールのヒドロアミノ化反応において触媒の繰り返し使用の影響を検討した。結果をTable 8に示した。未使用触媒での反応は収率62%だったが、二回目以降は32%に低減した。

Table 8 Recycling of Pd-sepiolite as catalyst for indole hydroamination

	Conv. [1%]	Yield [%]	T.N.
Original	77	62	60
2nd use	55	32	30
3rd use	40	32	32

Pd-sepiolite 0.1 g, butyl acrylate 12 mmol,
 indole 4 mmol, *N*-methyl-2-pyrrolidone 5 ml,
 Pd 1 mol%, 190 °C, 20 h.

4.まとめ

本研究では、セピオライトを担体にしたPd触媒を種々の有機合成反応に適用し、その反応性と安定性を検討した。Pd-セピオライト触媒は、アルコールの酸化反応、インドリンの脱水素反応、Heck反応およびヒドロアミノ化反応に高い触媒活性を示すとともに、繰り返し再使用が可能であった。特に、インドールのヒドロアミノ化反応によるインドール-N-プロピオン酸ブチルの合成はこれまでほとんど例がなく、高収率で反応が進行した初めての例である。

本研究は、2004年4月～2006年3月までの2年間、相模中央化学研究所において実施された。

5 . 参考文献

- 1) K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 , 11572 (2002)
- 2) T. Hara, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, 44, 6207 (2003)
- 3) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 , 10657 (2004)
- 4) K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 4538 (2002)
- 5) K. Shimizu, R. Maruyama, S. Komai, T. Kodama, Y. Kitayama, *J. Catal.*, 227, 202 (2004)
- 6) K. Shimizu, S. Koizumi, T. Hatamachi, H. Yoshida, S. Komai, T. Kodam, Y. Kitayama, *J. Catal.*, 228, 141 (2004)
- 7) 浅川、森、土井、徳丸、吉田、東ソー研究・技術報告、47、29 (2003)
- 8) 上西、田中、触媒、45、282 (2003)
- 9) 北山、触媒、45、652 (2003)
- 10) T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.*, 39, 617 (1998); *ibid*, 39, 2367 (1998)
- 11) 杉、触媒、47、464 (2005)
- 12) B. Basu, I. Hossain, *Synlett*, 2630 (2004)
- 13) T. E. Muller, M. Beller, *Chem. Rev.*, 98, 675 (1998)
- 14) R. D. Richardson, F. A. Hernandez, D. J. Dixon, *Synlett*, 77 (2006)
- 15) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 9546 (2000)
- 16) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Organometallics*, 20, 1960 (2001)
- 17) C. Palomo, A. Linden, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 4154 (2005)
- 18) M. Kawatsura, J. Uenishi, *Synlett*, 2492 (2005)
- 19) Z. Zhan, K. Lang, *Synlett*, 1551 (2005)
- 20) A. Arcadi, F. Marinelli, *Synlett*, 944 (2004)
- 21) S. Imachi, M. Onaka, *Chem.Lett.*, 34, 708 (2005)
- 22) 村上、薬学雑誌、122、869 (2002)
- 23) W. Li, X. Lin, Y. Wang, *Synlett*, 2003 (2005)
- 24) N. P. Grimster, M. J. Gaunt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 3125 (2005)
- 25) B. M. Trost, G. A. Molander, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5969 (1981)

著 者
氏名 森 嘉 彦
Yoshihiko MORI
入社 平成2年4月1日
所属 四日市研究所
新規分野
主任研究員

著 者
氏名 山 川 哲
Tetsu YAMAKAWA
所属 相模中央化学研究所
触媒化学グループ兼)
機能性材料グループ
グループリーダー
主任研究員