

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245010

研究課題名（和文） 単純反応剤の徹底利用による先端的合成反応の開発

研究課題名（英文） Utilization of simple reagents for leading-edge synthetic reactions

研究代表者

徳永 信 (TOKUNAGA MAKOTO)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：40301767

研究成果の概要（和文）：酸素求核剤を利用する反応としては、単純オレフィンのヒドロアルコキシ化、ビニルエーテルの不斉加アルコール分解、エステルの不斉加水分解、エステルの不可逆型加水分解などで成果を出すことができた。また一酸化炭素利用反応でもヒドロホルミル化やフィッシャートロプシュ反応などで成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：As for the utilization of oxygen nucleophiles, the development of hydroalkoxykation of olefins, asymmetric alcoholysis of vinyl ethers, asymmetric hydrolysis of esters, irreversible hydrolysis of esters have been achieved. Carbon monoxide utilization for hydroformylation, Fischer-Tropsch reaction etc. were also achieved.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	24,200,000	7,260,000	31,460,000
2009年度	8,800,000	2,640,000	11,440,000
2010年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
年度			
総計	38,800,000	11,640,000	50,440,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：単純反応剤、水素、酸素、水、一酸化炭素、原子効率、触媒

1. 研究開始当初の背景

有機合成反応において、環境調和型合成反応やグリーンケミストリーへの要望が高まりつつあり、水素、酸素、水、一酸化炭素などを有効利用する高原子効率反応の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

水素、酸素、水、一酸化炭素などを有効利用できる触媒反応を開発する。また、触媒や反応自体の独自性も十分に高いものを狙う。

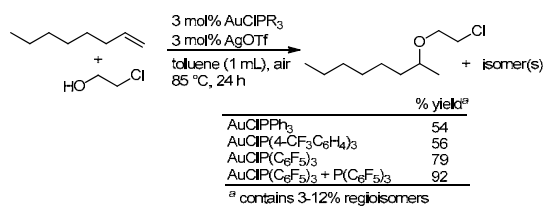
3. 研究の方法

水素、酸素、水、一酸化炭素などを有効利用する反応を設定し、各種の錯体触媒、固体触媒を用いて検討する。反応条件、触媒の構造、調製法などでの違いをみる。

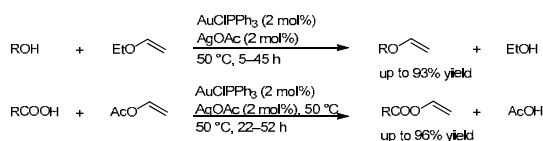
4. 研究成果

(1) 単純オレフィンのヒドロアルコキシ化反応では、金の錯体触媒を用いてこれまで最高の収率を達成することができた。下図のように 1-オクテンなどの単純オレフィンに対し、電子吸引性の置換基を有するホスフィン配位子として加えた金の錯体触

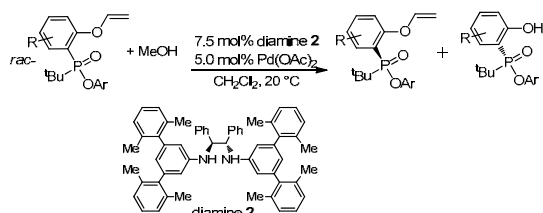
媒を用いると、最高92%の収率で付加体が得られた。基質一般性も高い。



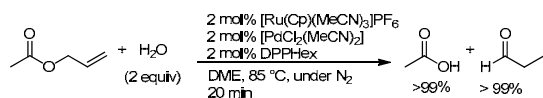
(2) ビニルエーテルの加アルコール分解反応においては、金錯体触媒で初めてとなる報告を出した。



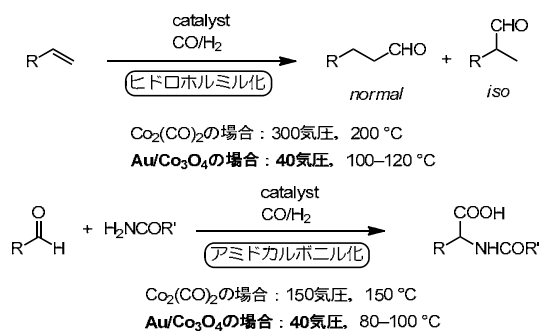
そのほか、パラジウム錯体触媒で不斉反応を行い、軸不斉化合物の速度論的光学分割に続き、P-キラル化合物の速度論的光学分割にも成功した。



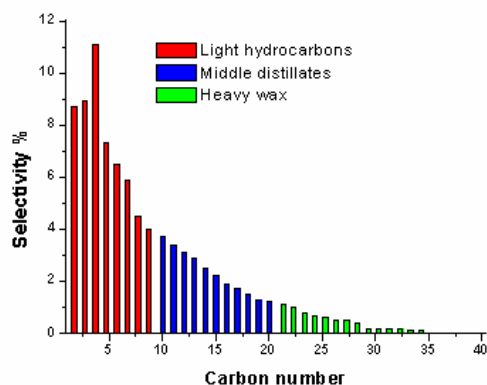
(3) エステルの加水分解は石油化学などのプロセスでも用いられる重要な反応であるが、大スケールの場合は酸触媒が用いられる。しかしこの反応は平衡反応であるため大過剰の水が必要になる。反応後にこの水を蒸留で除くのが一般的であるが、水の蒸発熱が大きいと莫大なエネルギーを無駄にしているのが現状である。本課題では、アリルエステルを異性化してビニルエステルに変換しながら加水分解できればアルデヒドが得られ不可逆型の加水分解が進行すると考えて検討した。その結果、ルテニウム錯体触媒系を用いて、例えば酢酸アリルの加水分解において、定量的な収率で酢酸とプロパナールを得ることに成功した。



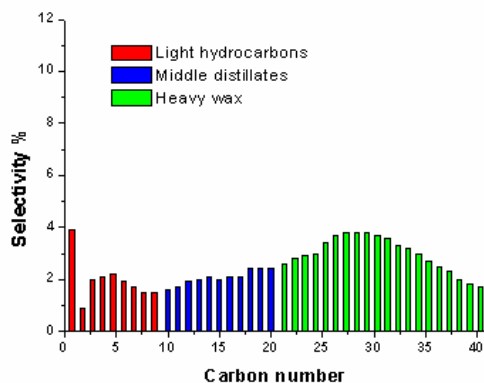
(4) 一酸化炭素を用いる合成反応として、酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒を用い、これまでの錯体触媒より低圧で進行するヒドロホルミル化反応を開発した。これまでの錯体触媒では、コバルトが凝集して失活するため高い圧力が必要になるが、今回の触媒系では固体の表面で活性種が発生するため、低圧の温和な条件で反応を行うことができる。アミドカルボニル化反応でも同様である。



(5) 酸化コバルト担持金ナノ粒子触媒による一酸化炭素の有効利用反応として、Fischer-Tropsch 反応も行った。この反応では通常、Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布に従い炭化水素が生成するが、直鎖アルカンが選択的にできるためガソリンとしては価値の低い低オクタン価のものが主生成物となる。我々は、反応仕込み時に少量の水が存在するとASF分布からはずれ、有用なワックス成分を主生成物とすることができることを見出した。



従来のASF分布のFT反応（水の添加なし）が上図、反ASF分布を示すFT反応（水を添加）が下図になる。図のように炭化水素の分布が異なる。



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 15 件)

symmetric Oxidation Reduction, C-N

Yamamoto, E.; Nagai, A. Hamasaki, A.; Tokunaga, M. Catalytic Asymmetric Hydrolysis: Asymmetric Hydrolytic Protonation of Enolesters Catalyzed by Phase Transfer Catalysts. *Chem. Eur. J.*, 査読有、in press.

Liu, X.; Hamasaki, A.; Honma, T.; Tokunaga, M. Anti-ASF distribution in Fischer-Tropsch Synthesis over Unsupported Cobalt Catalysts in a Batch Slurry Phase Reactor. *Catal. Today*, 査読有、in press.

Nakamura, A.; Hamasaki, A.; Goto, S.; Utsunomiya, M.; Tokunaga, M. Irreversible Catalytic Ester Hydrolysis of Allyl Esters to Give Acids and Aldehydes by Homogeneous Ruthenium and Ruthenium/Palladium Dual Catalyst Systems. *Adv. Synth. Catal.*, 査読有、**2011**, 353, 973-984.

Liu, X., Tokunaga, M. Controllable Fischer-Tropsch Synthesis by in situ Produced 1-Olefins. *ChemCatChem.*, 査読有、**2010**, 2, 1569-1572.

Hamasaki, A.; Yamamoto, E.; Ito, H., Tokunaga, M. Highly Atom Efficient Catalytic Reactions Utilizing Water and Alcohols as Reagents. *J. Organomet. Chem.*, 査読有、**2010**, 696, 202-210.

徳永 信, 濱崎昭行, 山本英治, 伊藤寿, 金属錯体触媒による加水分解、加アルコール分解およびアルコールの付加反応, *有機合成化学協会誌*, 査読有、**2010**, 68, 738-744.

Hirai, T.; Hamasaki, A.; Nakamura, A.; Tokunaga, M. Enhancement of Reaction Efficiency by Functionalized Alcohols on Gold(I) Catalyzed Intermolecular Hydroalkoxylation of Unactivated Olefins. *Org. Lett.*, 査読有、**2009**, 11, 5510-5513.

Yamane, Y.; Liu, X.; Hamasaki, A.; Ishida, T.; Haruta, M.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M. One-Pot Synthesis of Indoles and Aniline Derivatives from Nitroarenes under Hydrogenation Condition with Supported Gold Nanoparticles *Org. Lett.*, 査読有、**2009**, 11, 5162-5165.

Liu, X.; Hu, B.; Fujimoto, K.; Haruta, M.; Tokunaga, M. Hydroformylation of Olefins by Au/Co₃O₄ Catalysts. *Appl. Catal. B*, 査読有、**2009**, 92, 411-421.

Itoh, H.; Yamamoto, E.; Masaoka, S.; Sakai, K.; Tokunaga, M. Kinetic Resolution of P-Chirogenic Compounds by Pd-catalyzed Alcoholysis of Vinyl Ethers. *Adv. Synth. Catal.*, 査読有、**2009**, 351, 1796-1800.

Hamasaki, A.; Liu, X.; Tokunaga, M. Amidocarbonylation of Aldehydes Utilizing Cobalt Oxide Supported-Gold Nanoparticles as a Heterogeneous Catalyst. *Chem. Lett.*, 査読有、**2008**, 37, 1292-1293.

Liu, X.; Haruta, M.; Tokunaga, M. Coprecipitated Gold-Tricobalt Tetraoxide Catalyst for Heterogeneous Hydroformylation of Olefins. *Chem. Lett.*, 査読有、**2008**, 37, 1290-1291.

Ohmura, N.; Nakamura, A.; Hamasaki, A.; Tokunaga, M. Hydrolytic deallylation from N-allyl amides catalyzed by Pd(II) complexes. *Eur. J. Org. Chem.*, 査読有、**2008**, 5042-5045.

Sakuma, T.; Yamamoto, E.; Aoyama, H.; Obora, Y.; Tsuji, Y.; Tokunaga, M. Kinetic resolution of phosphoryl and sulfonyl esters of 1,10-bi-2-naphthol via Pd-catalyzed alcoholysis of their vinyl ethers. *Tetrahedron: Asymmetry*, 査読有、**2008**, 19, 1593-1599.

Nakamura A.; Tokunaga, M. Au(I) complexes-catalyzed transfer vinylation of alcohols and carboxylic acids.

Tetrahedron Lett., 査読有、2008, 49, 3729-3732.

〔学会発表〕(計7件)

徳永 信、酸化物担持金ナノ粒子触媒による合成反応、第43回有機金属若手の会/夏の学校 2010、福岡、7月6日(2010)

徳永 信、金ナノ粒子触媒による有機合成反応の展開、統合物質創製化学推進事業第一回若手研究会、福岡、6月12日(2010)

徳永 信、Ru/Pd触媒によるエステルの不可逆型加水分解反応、特定領域研究「協奏機能触媒」第6回公開シンポジウム、東京(東京大学武田先端知ビル)、4月25日(2009)

徳永 信、コバルトカルボニル錯体触媒を代替する金ナノ粒子と担体酸化物の協同効果、Organometallic Seminar XXXVI、福岡、12月16日(2008)

Makoto TOKUNAGA、

Hydroformylation and Related Reactions Catalyzed by the Combination of Nanoparticles Au and Cobalt Oxide, Global COE Program: Prof. Jean-Marie Lehn Symposium III, 福岡、10月17日(2008)

徳永 信、金ナノ粒子触媒による新しい有機合成反応、第24回若手化学者のための化学道場(徳島2008)、徳島、9月11日(2008)

徳永 信、酸化物担持金触媒による新しい有機合成反応、元素相乗系化合物の化学、第4回若手コロキウム、北海道森町、9月4日(2008)

〔図書〕(計1件)

Tokunaga, M.; Hamasaki, A. Chapter 6.20, Addition Reaction/Kinetic Resolution, *Comprehensive Chirality*, Maruoka, K.; Yamamoto, H. Eds. Elsevier, Vol 5: Synthetic Methods IV-Synthetic Methods IV - Asymmetric Oxidation Reduction, C-N, in press.

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称：カルボニル化合物の製造方法
発明者：徳永信、中村麻美、宇都宮賢、
権利者：九州大学、三菱化学(株)
種類：特許
番号：特開 2010 - 24171
出願年月日：2008年7月17日
国内外の別：国内

名称：オレフィン系不飽和化合物の変換反応に用いられる不均一系触媒、及び、オレフィン系不飽和化合物の誘導体の製造方法、並びに、アルデヒドの製造方法

発明者：徳永信、劉小浩、濱崎昭行、宇都宮賢、田中善幸

権利者：九州大学、三菱化学(株)

種類：特許

番号：特開 2009-241060

出願年月日：2009年2月27日

国内外の別：国内

名称： エステルの不斉加水分解方法

発明者：徳永 信、濱崎昭行、山本英治、佐久間毅、大村直也、永井あやの、中村亮太

権利者：九州大学

種類：特許

番号：特願 2011-006529

出願年月日：2011年1月16日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳永 信 (TOKUNAGA MAKOTO)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：40301767