

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20850034

研究課題名（和文）ルテニウム触媒を用いたオレフィンの水和反応

研究課題名（英文）Ruthenium-Catalyzed Hydration of Olefins

研究代表者

大江 洋平 (OE YOHEI)

同志社大学・生命医科学部・助教

研究者番号：20512734

研究成果の概要（和文）：ルテニウム錯体を触媒として用いたオレフィンの水和反応について調査し、ノルボルネン誘導体は対応するアルコールへと導くことに成功した。しかしながら、その他のオレフィンへの直接的な水和反応には成功しなかった。カルボン酸のオレフィンへの付加反応を軸とする間接的な水和反応も並行して調査したところ、4-アリルアニソールから1-(4-メトキシフェニル)プロパン-2-オールを好収率で得ることができた。この反応は、二段階であるが、オレフィンからアルコールへの変換の駆動力となる出発物質のカルボン酸は、定量的に回収することができた。

研究成果の概要（英文）：Ruthenium-catalyzed hydration reaction of olefins were investigated. Norbornene derivatives can be hydrated by water to give the corresponding norborneol derivatives in moderate to excellent yields. However, the other olefins, such as styrene, allylbenzene, and so on, were not reacted with water in various reaction conditions. Indirect hydration of olefins via addition of carboxylic acid followed by hydrolysis of the resulting ester enabled that 4-allylanisole was converted to 1-(4-methoxyphenyl)propan-2-ol in good yield in one-pot. Although the reaction was not direct hydration but two-step sequence, the starting carboxylic acid can be recovered quantitatively.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2008年度	530,000	159,000	689,000
2009年度	720,000	216,000	936,000
年度			
年度			
年度			
総 計	1,250,000	375,000	1,625,000

研究分野：有機化学

科研費の分科・細目：基礎科学・有機化学

キーワード：ルテニウム、アルコール、水和反応、水、オレフィン

1. 研究開始当初の背景

環境問題や石油資源の量的限界から、原料の反応剤を有効に利用する原子効率の高い反応開発は、有機合成研究をする上で非常に重要な課題であった。アルコール類は、有機合成をする上で不可欠

な化合物であり、それらを効率よく得るための研究は重要である。オレフィンからのアルコールの合成方法は、オレフィンのヒドロホウ素化-酸化反応が知られている。この反応は1800年代に開発されたが、最近では遷移金属触媒を用いることで、反応の位置や立体

選択性の制御がされている。しかしながら、用いるホウ素試薬の再活性化は困難であり、原子効率の悪いところが問題として挙げられる。

一方、申請者らは、研究開始に至るまでにルテニウムがオレフィンへのカルボン酸・アルコールおよびトシルアミド類の付加反応を触媒することをすでに見出していた。

2. 研究の目的

上記の研究背景をもとに、申請者らは、ルテニウム錯体を触媒として用いるオレフィンの水和反応と題して、以下の二点に焦点を当てた。

(1) 直接的なオレフィンの水和反応の達成を第一の目標に掲げ、どこまでが可能で、どこからが不可能かを明らかにすること。

(2) カルボン酸のオレフィンへの付加反応を軸とする、間接的ではあるが、効率的なオレフィンの水和経路の開発を第二の目標に掲げ、反応条件や反応試剤の検討を行うこと。

3. 研究の方法

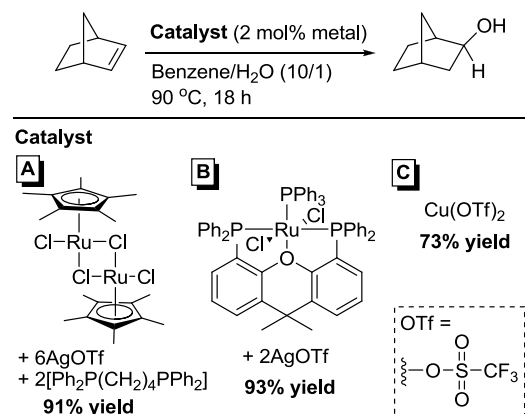
研究方法としては、これまでに見出しているルテニウム触媒を基にした、触媒反応条件の検討を行うと同時に、新たな反応剤を取り入れながら検討を行った。

4. 研究成果

(1) ノルボルネンをモデル基質として用いた水和反応の検討

遷移金属錯体の触媒作用によるオレフィンの水和反応に関する検討として 2-ノルボルネンをテスト基質として触媒および反応条件の調査を行ったところ、Scheme 1 に示したような二種のルテニウム触媒 (Catalyst A, B) および $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (Catalyst C) を用いた時、高収率で目的の 2-ノルボルネオールが得られることが明らかになった。

Scheme 1. Catalytic Activity of Ru and Cu Complexes for Hydration of 2-Norbornene.



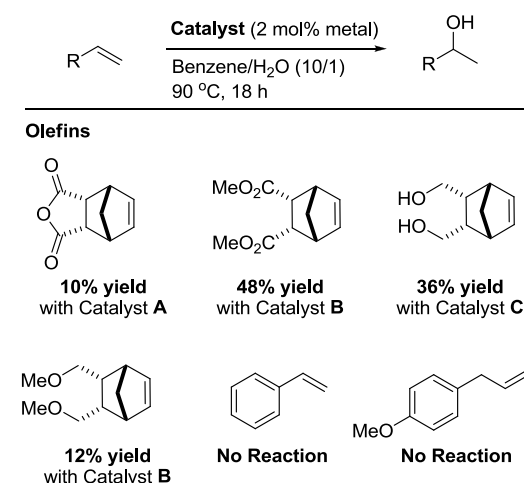
系中に発生する可能性のあるトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) が本反応を触媒していることが懸念されたため、その触媒活性についても検討した。その結果、 TfOH (4 mol%) を触媒として用いた場合、ベンゼンとノルボルネンの Friedel-Crafts カップリング体が主生成物として得られたことから、本反応はルテニウムや銅錯体の触媒作用に依るところが大きいと考えている。

(2) オレフィンの基質適用範囲の検討

上記の条件下における、オレフィンの基質適用範囲を検討したところ、ノルボルネンの誘導体に対しては、目的の水和反応が進行したが、スチレンや 4-アリルアニソールのような歪のない末端オレフィンでは水和反応は進行しなかった (Scheme 2)。

これらの反応が進行しなかったオレフィンを用い、再度、溶媒から添加物に至るまでの精査を行ったが目的の反応は進行しなかった。しかしながら、オレフィンへの水和反応をルテニウム触媒条件で進行させることができたことは十分に注目に値する。

Scheme 2. Scope and Limitation of Hydration of Olefins.



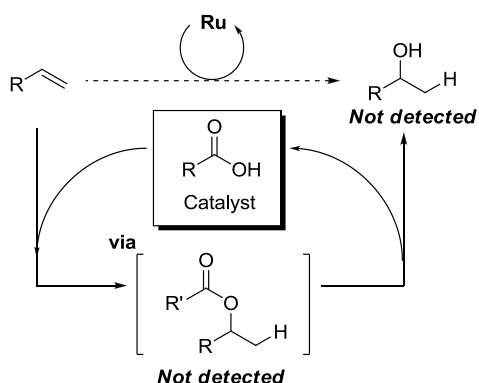
(3) カルボン酸の付加を経由するオレフィンからのアルコール合成

① 触媒量のカルボン酸の添加効果

ルテニウム触媒と触媒量のカルボン酸を用いて、スチレンや 4-アリルアニソールなどのオレフィンの水和反応を検討したが、水和反応は進行せず、また、カルボン酸がオレフィンに付加したエステルも確認することができなかった (Scheme 3)。

そこで、一度カルボン酸をオレフィンに付加させてエステルを構築した後に、加水分解することでアルコールを得る手法を考えた。

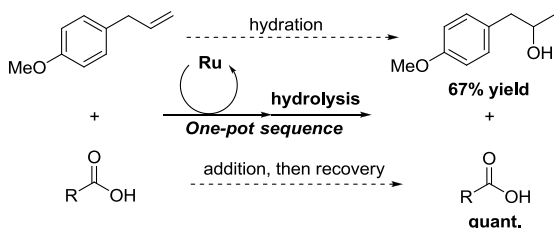
Scheme 3. Olefin Hydration via Olefin Esterification.



②ワンポットでの、オレフィンからのエステル形成を経由したアルコール合成

4-アリルアニソールをモデル基質として用い、ルテニウム触媒によるオレフィンへのカルボン酸の付加反応と得られたエステル類の加水分解反応を経由した、ワンポットでのアルコール合成を試みたところ、4-アリルアニソールから目的とするアルコール類の合成に成功した。問題点は残っているが、この経路では出発原料のカルボン酸が定量的に回収できたことから、オレフィンからのアルコール合成の新たな一面を拓いたと言える。この結果は、Tetrahedron Letters 誌に受理され、Cover Feature Article にも選ばれたこともあり、その内容への注目度が伺える。

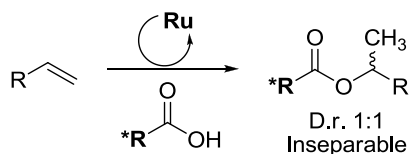
Scheme 4. Indirect Hydration of 4-Allyl anisole.



(4)キラルなカルボン酸のオレフィンへの付加反応に関する検討

上記の結果と組合せ、オレフィンからの光学活性アルコールの合成方法を確立するために、キラルなカルボン酸の付加反応を検討した。その結果、用いたいずれのカルボン酸でも、ジアステレオ選択性は発現しなかった。また、ジアステレオマーの分割は、現在の研究環境では困難であったため、目的とする光学活性アルコールを得るには至らなかった。

Scheme 5. Addition of Optically active Carboxylic Acids onto Olefins



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)

- ① Yohei Oe, Tetsuo Ohta, Yoshihiko Ito, Addition reaction of 2-phenylbenzoic acid onto unactivated olefins catalyzed by Ru(II)-xantphos catalysis, Tetrahedron Letters, 査読有, issue 21, No. 50, 2010, pp. 2806-2809.
- ② 大江洋平, 太田哲男, 伊藤嘉彦, ルテニウム触媒を用いたヘテロ求核剤のオレフィンへの付加反応, 査読有, 同志社大学理工学研究報告, 50 巻, 2009, pp. 94-99.

[学会発表] (計 8 件)

- ① Y. Oe, H. Takenaka, S. Higashi, T. Ohta, Y. Ito, "Addition Reaction of Heteroatom Nucleophiles onto Olefins with New Xantphos-Ru Complexes", IKCOC-11, 京都, 平成 21 年 11 月 11 日.
- ② 東翔子, 竹中洋登, 大江洋平, 太田哲男, "ルテニウム触媒を用いるヘテロ求核剤のオレフィンへの付加反応", 第 56 回有機金属化学討論会, 京都, 平成 21 年 9 月 10 日.
- ③ Y. Oe, H. Takenaka, S. Higashi, T. Ohta, Y. Ito, "Addition Reaction of Heteroatom Nucleophiles onto Olefins Catalyzed by Ru-Xantphos Complexes", OMCOS 15, Glasgow, UK, 平成 21 年 7 月 27, 28, 29 日.
- ④ 大江洋平, "ヘテロ原子の簡便な導入法", 第 3 回医薬品原料国際展, 東京, 平成 21 年 7 月 1 日.
- ⑤ 東翔子, 大江洋平, 竹中洋登, 太田哲男, 伊藤嘉彦, "ルテニウム触媒を用いるカルボン酸のオレフィンへの付加反応", 第 85 回日本化学会春季年会, 船橋, 平成 21 年 3 月 29 日.
- ⑥ 大江洋平, "遷移金属触媒を用いたオレフィンへのヘテロ求核剤の付加反応", 第 5 回触媒相模セミナー(招待講演), 相模, 平成 20 年 11 月 13 日.

- ⑦ 大江洋平, 太田哲男, 伊藤嘉彦, ”
新規 Xantphos-Ru 錯体触媒を用い
たオレフィンへのヘテロ求核剤の
付加反応“, 第 55 回有機金属化学
討論会, 大阪, 平成 20 年 9 月 29
日.
- ⑧ Y. Oe, Y. Kataoka, A. Honda, T.
Ohta, I. Furukawa, Y. Ito,
“Asymmetric Intermolecular
Cyclization of Olefinic Oxygen
Nucleophiles Catalyzed by
Transition Metal Complexes”,
ISIS-5, 神戸, 平成 20 年 9 月 6 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大江 洋平 (OE YOHEI)

同志社大学・生命医科学部・助教

研究者番号: 20512734

(2) 研究分担者

【該当なし】

(3) 連携研究者

【該当なし】