

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550145

研究課題名（和文） リサイクルシステムを利用した環境調和型置換反応の開発

研究課題名（英文） Development of environmentally benign substitution reaction system

研究代表者

浅尾 直樹 (ASAO NAOKI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60241519

研究成果の概要（和文）：

均一系金触媒存在下、オルト位にアルキニル基を有する安息香酸エステルに対し、アルカンチオールを求核剤として用いた場合、スルフィド化合物が収率よく得られた。シリルエノールエーテルを求核剤として用いた場合、生成物はアルキル化されたシリルエノールエーテルが得られた。また生成した脱離化合物であるイソクマリンを、塩基で処理後、脱水剤DMCで脱水すると、原料を高収率で復元することに成功した。また、本システムを固体触媒で行うための予備実験として、多孔質状金触媒の触媒活性を検討した。その結果、芳香環化反応やシラン酸化反応が均一系金触媒と同様に収率良く進行することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Homogeneous gold-catalyzed nucleophilic substitution reaction was developed by use of ortho-alkynylbenzoic acid alkyl esters as alkylating agents. The reactions with alkanethiols proceeded smoothly to give alkyl sulfides in high yields. The reactions with silyl enol ethers produced alpha-alkylated silyl enol ethers. Treatment of the eliminated isochoumarin with base followed by DMC gave the starting materials in high yields. To conduct this reaction system with heterogeneous catalysts, catalytic properties of nanoporous gold have been investigated. This material exhibited remarkable catalytic activities in benzannulation and oxidation of organic silanes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：グリーンケミストリー

1. 研究開始当初の背景

有機合成化学の分野では、環境に優しい分子変換反応の開発が盛んに行われている。しかし、これまで求核置換反応について検討されてきた例は少なかった。

2. 研究の目的

本研究では求核置換反応の脱離基に注目し、反応系内で脱離基を形成する新しい求核置換反応の開発を目指した。また脱離した化合物を簡便な手法で原料化合物に還元し、脱離化合物の再利用の可能性を検討する。更に、固体触媒の利用についても検討する。

3. 研究の方法

オルト位にアルキニル基を有する安息香酸エステルをアルキル化剤として利用した、金触媒による求核置換反応を行う。脱離化合物であるイソクマリンから原料へ還元する手法を開発する。更に不均一系金触媒で反応を行い、触媒の回収再利用の可能性を検討する。

4. 研究成果

均一系金触媒存在下、オルト位にアルキニル基を有する安息香酸エステルに対し、アルカンチオールを求核剤として用いた場合、スルフィド化合物が収率よく得られた。シリルエノールエーテルを求核剤として用いた場合、生成物はアルキル化されたシリルエノールエーテルが得られた。また生成した脱離化合物であるイソクマリンを、塩基で処理後、脱水剤DMCで脱水すると、原料を高収率で還元することに成功した。また、本システムを固体触媒で行うための予備実験として、多孔質状金触媒の触媒活性を検討した。その結果、芳香環化反応やシラン酸化反応が均一系金触媒と同様に収率良く進行することを明らかにした。

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 20 件) 全て査読有

1. Asao, N.; Jin, T.; Tanaka, S.; Yamamoto, Y. From molecular catalysts to nanostructured materials skeleton catalysts, *Pure Appl. Chem.* (2012)
2. Akhtaruzzaman, Md.; Islam, A.; Yang, F.; Asao, N.; Kwon, E.; Singh, S. P.; Han, L.; Yamamoto, Y. Donor-acceptor dyes incorporating a stable dibenzosilole p-conjugated spacer for dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 22, 10771-10778 (2012)
3. Asao, N.; Hatakeyama, N.; Menggenbater, Minato, T.; Ito, E.; Hara, M.; Kim, Y.; Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. Aerobic oxidation of alcohols in the liquid phase with nanoporous gold catalysts, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4540-4542.
4. Asao, N.; Menggenbater, Seya, Y.; Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. Nanoporous Gold-Catalyzed [4+2] Benzannulation between *ortho*-Alkynylbenzaldehydes and Alkynes, *Synlett* 2012, 23, 66-69.
5. Akhtaruzzaman, Md.; Islam, A.; Yang, F.; Asao, N.; Kwon, E.; Singh, S. P.; Han, L.; Yamamoto, Y. A novel metal-free panchromatic TiO₂ sensitizer based on a phenylenevinylene-conjugated unit and an indoline derivative for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.* 2011, 47, 12400-12402.
6. Kaneko, T.; Tanaka, S.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. Reusable and Sustainable Nanostructured Skeleton Catalyst: Heck Reaction with Nanoporous Metallic Pd (PdNPore) as a Support, Stabilizer and Ligand Free Catalyst, *Adv. Synth. Catal.* 2011, 353, 2927-2932.
7. Chen, N.; Frank, R.; Asao, N.; Louzguine-Luzgin, D. V.; Sharma, P.; Wang, J. Q.; Xie, G. Q.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Lin, Y. C.; Esashi, M.; Yamamoto, Y.; Inoue, A. Formation and properties of Au-based nanograined metallic glasses, *Acta Mater.* 2011, 59, 6433-6440.
8. Aikawa, H.; Kaneko, T.; Asao, N.; Yamamoto, Y. Gold-catalyzed alkylation of silyl enol ethers with *ortho*-alkynylbenzoic acid esters, *Beilstein J. Org. Chem.* 2011, 7, 648-652.
9. Tanaka, S.; Kaneko, T.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. A nanostructured skeleton catalyst: Suzuki-coupling with a reusable and sustainable nanoporous metallic glass Pd-catalyst, *Chem. Commun.* 2011, 47, 5985-5987.
10. Miyoshi, K.; Takaishi, M.; Nakajima, K.; Ikeda, M.; Kanda, T.; Tarutani, M.; Iiyama, T.; Asao, N.; DiGiovanni, J.; Sano, S. Stat3 as a

- Therapeutic Target for the Treatment of Psoriasis: A Chiral Feasibility Study with STA-21, a Stat3 Inhibitor, *J. Invest. Dermatology* **2011**, *131*, 108–117.
11. Asao, N.; Ishikawa, Y.; Hatakeyama, N.; Menggenbateer, Yamamoto, Y.; Chen, M.; Zhang, W.; Inoue, A. Nano-structured Materials Catalyst. Nanoporous Gold Catalyzed Oxidation of Organosilanes with Water, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10093–10095.
 12. Jean, M.; Renault, J.; van de Weghe, P.; Asao, N. Gold-catalyzed C-S bond formation from thiols *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 378–381.
 13. Isogai, Y.; Menggenbateer; Khan, F. N.; Asao, N. CuX₂-Mediated [4+2] benzannulation as a new synthetic tool for stereoselective construction of haloaromatic compounds, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9575–9582.
 14. Aikawa, H.; Tago, S.; Umetsu, K.; Haginiwa, N.; Asao, N. Gold-catalyzed substitution reaction with *ortho*-alkynylbenzoic acid alkyl esters as an efficient alkylating agent, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1774–1784.
 15. Umetsu, K.; Asao, N. Gold-catalyzed transesterification of *ortho*-alkynylbenzoic acid esters: a novel protecting group for alcohols and phenols, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7046–7049.
 16. Asao, N.; Yudha, S. S.; Nogami, T.; Yamamoto, Y. Silver-catalyzed synthesis of 1,2-dihydroisoquinolines through direct addition of carbon pronucleophiles to *ortho*-alkynyl aldimines, *Heterocycles*, **2008**, *76*, 471–483.
 17. Umetsu, K.; Asao, N. An efficient method for construction of tetrahydroisoquinoline skeleton via double cyclization process using *ortho*-vinylbenzaldehydes and amino alcohols: Application to the synthesis of (S)-cryptostyline II, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2722–2725.
 18. Iso, K. Yudha S., S.; Asao, N. Preparation of 1,2-Dihydroxyisoquinolines by Three Component Reaction under Catalyst-Free Conditions, *Synthesis* **2008**, 820–822.
 19. Sato, K.; Menggenbateer; Kubota, T.; Asao, N. AuCl-catalyzed reaction of *ortho*-alkynyl (oxo)benzene with benzenediazonium 2-carboxylate as a synthetic method of anthracene, triptycene, and phthalazine derivatives, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 787–796.
- [学会発表] (計 42 件)
1. N. Asao, Nanostructured Materials as Skeleton Catalysts for Molecular Transformations, International Scientific Forum of Young Scientists of Asian-Pacific Region, May 14–17, 2012, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia. (Invited Lecture)
 2. 石川敬章, 畠山直也, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, 多孔質金触媒を用いたヒドロシラン化合物とアルコールの酸化反応, 触媒討論会, 2012年3月28–29日, 東京工業大学, 東京.
 3. 田中信也, 金子哲朗, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス Pd を非担持型固体金属触媒とするカップリング反応の開発, 触媒討論会, 2012年3月28–29日, 東京工業大学, 東京.
 4. 田中信也, 金子哲朗, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス Pd を非担持型固体金属触媒とする分子変換反応の開発, 日本化学会第 92 春季年会, 2012年3月25–28日, 慶應義塾大学, 横浜.
 5. 孟根巴特尔, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス金触媒を用いた芳香環形成反応, 日本化学会第 92 春季年会, 2012年3月25–28日, 慶應義塾大学, 横浜.
 6. 湊丈俊, 伊藤英輔, 石川敬章, 畠山直也, 伊藤隆, 原正彦, 金有洙, 浅尾直樹, 山本嘉則, 表面科学的手法によるナノポーラス金触媒上の有機化学反応の機構解明, 日本化学会第 92 春季年会, 2012年3月25–28日, 慶應義塾大学, 横浜.
 7. 畠山直也, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス金触媒を用いたフロー系によるアルコールの酸素酸化反応, 日本化学会第 92 春季年会, 2012年3月25–28日, 慶應義塾大学, 横浜.
 8. 石川敬章, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス金を触媒としたアルコールのシリル化反応, 日本化学会第 92 春季年会, 2012年3月25–28日, 慶應義塾大学, 横浜.
 9. 瀬谷洋平, Md. Akhtaruzzaman, Islam Ashraful, 浅尾直樹, 韓礼元, 山本嘉則, ジベンゾシロール誘導体を用いた色素増感太陽電池, 日本化学会第 92 春季年

- 会, 2012年3月25-28日, 慶應義塾大学, 横浜.
10. H. Shang, S. Ikeda, K. Thangavel, H. Shimotani, K. Oniwa, T. Jin, U. Md. Akhtar, N. Asao, Y. Yamamoto, H. Tamura, I. Hamada, K. Tanigaki, Optoelectronic Properties of Newly Synthesized Furan/Phenylene Co-oligomer Single Crystal, 日本物理学会 2012年 年次大会, 2012年3月24-27日, 西宮.
 11. T. Minato, E. Ito, Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, M. Hara, Y. Kim, N. Asao, Y. Yamamoto, Mechanism of organic chemical reactions on nano-porous gold, Towards Reality in Nanoscale Materials V, February 20-22, 2012, Levi, Finland.
 12. N. Asao, Nanoporous materials as skeleton catalysts for molecular transformations, UCSB ICMR/CNSI and Tohoku University Joint Workshop, January 9-12, 2012, Santa Barbara, USA.
 13. 田中信也, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス Pd を固体金属触媒とするカップリング反応の開発第22回万有仙台シンポジウム, 2011年12月19日, 仙台.
 14. 田中信也, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス Pd を固体金属触媒とするカップリング反応の開発第22回万有仙台シンポジウム, 2011年12月19日, 仙台.
 15. T. Minato, C.-L. Pang, S. Kajita, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Nakayama, M. Kawai, Y. Kim, Atomic defect control on titanium dioxide surface by scanning tunneling microscopy, International Symposium on Surface Science (ISSS-6), December 11-15, 2011, Tokyo.
 16. N. Asao, Molecular transformation with nanoporous materials skeleton catalysts, 4th French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials and Processes (Frontier 2011), December 4-7, 2011, Sendai. (Invited Lecture)
 17. N. Asao, Nanoporous Gold as an Effective and Reusable Catalyst for Molecular Transformations, Tateshina Conference, November 11-13, 2011, Tateshina.
 18. 浅尾直樹, 畠山直也, 石川敬章, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久, ナノポーラス金触媒を用いた分子変換反応の開発, 日本金属学会 2011年秋季大会, 2011年11月7-9日, 沖縄.
 19. N. Asao, N. Hatakeyama, Y. Yamamoto, Integrated Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Nanoporous Gold, 第7回集積有機合成国際シンポジウム (ISIS-7), 2011年10月9-10日, 神戸.
 20. 湊丈俊, Pang C. L., 梶田晴司, 浅尾直樹, 山本嘉則, 中山隆, 川合真紀, 金有洙, 二酸化チタン表面欠陥の操作反応の機構解明, 日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月21-24日, 富山.
 21. 湊丈俊, 伊藤英輔, 石川敬章, 畠山直也, 原正彦, 金有洙, 浅尾直樹, 山本嘉則, ナノポーラス金触媒による有機化学反応の機構解明, 第5回分子科学討論会, 2011年9月20-23日, 札幌.
 22. Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, Menggenbateer, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, Nanoporous Gold-Catalyzed Oxidation of Organosilanes, 有機金属化学討論会, 2011年9月7-9日, 名古屋大学, 名古屋.
 23. S. Tanaka, T. Kaneko, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, 有機金属化学討論会, 2011年9月7-9日, 名古屋大学, 名古屋.
 24. N. Asao, Nanoporous Metallic Materials as Effective Green Catalysts for Molecular Transformations, 14th Asian Chemical Congress 2011 (14 ACC), September 5-8, 2011, Bangkok, Thailand. (Invited Lecture)
 25. N. Hatakeyama, Menggenbateer, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Nanoporous Gold, 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 16), July 24-28, 2011, Shanghai, China.
 26. Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, Menggenbateer, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, Nanoporous gold as a catalyst for the oxidation of organosilanes, 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 16), July 24-28, 2011, Shanghai, China.
 27. S. Tanaka, T. Kaneko, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, Nanostructured Skeleton Catalyst: Suzuki-coupling and Heck Reaction

- with Nanoporous Pd-catalyst as a Non-supported Catalyst, 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 16), July 24-28, 2011, Shanghai, China.
28. Menggenbateer, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, Nanoporous Gold Catalyzed Benzannulation Reaction, 16th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 16), July 24-28, 2011, Shanghai, China.
 29. 金子哲朗, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久 ナノポーラス Pd を触媒とする Heck 反応の開発, 日本化学会第 90 春季年会, 2011 年 3 月 26~29 日, 神奈川大学, 横浜.
 30. 畠山直也, 孟根巴特尔, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久 ナノポーラス金触媒を用いたアルコールの酸素酸化反応, 日本化学会第 90 春季年会, 2011 年 3 月 26~29 日, 神奈川大学, 横浜.
 31. 石川敬章, 畠山直也, 孟根巴特尔, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久 ナノポーラス金触媒を用いた有機シラン化合物の酸化反応, 日本化学会第 90 春季年会, 2011 年 3 月 26~29 日, 神奈川大学, 横浜.
 32. 田中信也, 浅尾直樹, 山本嘉則, 陳明偉, 張偉, 井上明久 ナノポーラス Pd を触媒とする鈴木カップリング反応の開発, 日本化学会第 90 春季年会, 2011 年 3 月 26~29 日, 神奈川大学, 横浜.
 33. 湊丈俊, PANG, C. L., 梶田晴司, 浅尾直樹, 山本嘉則, 中山隆, 川合真紀, 金有洙 二酸化チタンの表面欠陥の原子レベルでの物性解明, 日本化学会第 90 春季年会, 2011 年 3 月 26~29 日, 神奈川大学, 横浜.
 34. N. Asao, N. Hatakeyama, Menggenbateer, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, Oxidation of alcohols with molecular oxygen catalyzed by reusable nanoporous gold, PACIFICHEM 2010, December 15-20, 2010, Hawaii, USA.
 35. T. Kaneko, H. Aikawa, N. Asao, Gold-catalyzed functionalization of silyl enol ethers, PACIFICHEM 2010, December 15-20, 2010, Hawaii, USA.
 36. Y. Seya; K. Umetsu; N. Asao, Gold-catalyzed dehydration of alcohols, PACIFICHEM 2010, December 15-20, 2010, Hawaii, USA.
 37. T. Minato, C.-L. Pang, N. Asao, Y. Yamamoto, M. Kawai, Y. Kim, Individual Hydrogen Desorption from Titanium Dioxide Surfaces, Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology Joint Conference with RIKEN-Asian Research Network Symposium (AsiaNANO 2010), November 1-3, 2010, Tokyo.
 38. N. Asao, N. Hatakeyama, Y. Ishikawa, Menggenbateer, Y. Yamamoto, M. Chen, W. Zhang, A. Inoue, Nanoporous Gold as an Effective Heterogeneous Catalyst for Molecular Transformations, WCU/AMS (POSTECH)-WPI/AIMR Joint Workshop, June 18, 2010, Pohang, Korea.
 39. 金子哲朗・相川春夫・浅尾直樹, 金触媒を用いたシリルエノールエーテルの官能基化手法の開発, 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26~29 日, 近畿大学, 大阪.
 40. N. Asao, H. Aikawa, T. Kaneko Gold-Catalyzed Functionalization of Silyl Enol Ethers, The 4th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-4), November 29-December 3, 2009, Bangkok, Thailand.
 41. 久保田俊彦, 浅尾直樹, 金触媒環拡大反応によるシクロブテン環合成法の開発, 化学系学協会東北大会, 2009 年 9 月 19 日~21 日, 日本大学工学部, 郡山.
 42. K. Umetsu, T. Kaneko, N. Asao Gold-catalyzed transesterification: *ortho*-alkynylbenzoyl group as a novel protecting group for alcohols, The 5th international conference on gold science, technology and its applications (GOLD 2009), July 26-29, 2009, Heidelberg, Germany.
6. 研究組織
(1) 研究代表者
浅尾 直樹 (ASAO NAOKI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授
研究者番号: 60241519
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし