

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 6月 1日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655028

研究課題名（和文）

エコイノベーションを指向した次世代酸化解媒システムの開発

研究課題名（英文）

Development of Oxidative Catalytic System for Eco-Innovation

研究代表者

平尾 俊一 (HIRAO TOSHIKAZU)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90116088

研究成果の概要（和文）：分子状酸素を末端酸化剤としたバナジウム触媒による酸化的臭素化反応を開発した。触媒としてバナジン酸アンモニウム、臭化物イオン源およびルイス酸を用い、種々の芳香環、アルケン、アルキンおよびケトンに対して臭素化反応を行ったところ、対応する臭素化生成物が得られた。また、臭化物イオンの代わりにハロゲン化物イオンを用いることで、酸化的ハロゲン化が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：The vanadium-catalyzed oxidative bromination reaction of arenes, alkenes, and alkynes was achieved under atmospheric oxygen in the presence of NH_4VO_3 catalyst combined with bromide ion and Lewis acid. This catalytic system could be applied to the oxidative halogenation reaction by using halide ion instead of bromide ion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	0	2,200,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：有機合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：酸化的臭素化、酸化触媒、バナジウム、分子状酸素、レドックス

1. 研究開始当初の背景

医薬品や有機材料合成を含めた有機合成において、ハロゲン化物は重要な合成中間体であるとともに工業的な需要は極めて大きく、環境調和型の優れたハロゲン化プロセスの開発が切望されている。ハロゲン化物合成の従来法では、ハロゲンや *N*-ハロスクシンイミド等が主に用いられてきた。これらの試薬は有害であるとともに、副生成物を生じるなどの問題点を有している。また、ハロゲン化物イオンを用いた代替法では強酸化剤が量論

量必要であるという問題点がある。

2. 研究の目的

本研究では、市販されているバナジウム塩を触媒として用い、「爆発性の過酸化水素」の代わりに「分子状酸素」を用いた臭化物イオンの触媒的なプロモカチオン活性種への触媒の変換に基づく酵素機能を超えた実用的な環境調和型の次世代酸化触媒システムの開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 冷却管を備え付けた 5 mL ニ口フラスコに NH_4VO_3 2.9 mg (0.025 mmol) と臭化アルミニウム 72.0 mg (0.27 mmol) を加え、酸素で置換した。そこに溶媒としてアセトニトリル 1.5 ml を加え、ベンゾイル酢酸エチル 87 μl (0.50 mmol) を加えた。バス温度 80 度で 18 時間攪拌した。反応終了後、1N の塩酸水溶液、エーテルを用いて分液処理を行い、有機層をエーテルで抽出した。 MgSO_4 で乾燥後、ろ過、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 測定によって同定した。

(2) 冷却管を備え付けた 5 ml のニ口フラスコに臭化銅 (II) (5.6 mg, 0.025 mmol) を入れ、酸素置換をした。そこへアセトニトリルを 1 ml、1-デセン (94 μl , 0.50 mmol)、臭化水素酸 (170 μl , 1.5 mmol) を加え室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、1N の塩酸水溶液、エーテルを用いて分液処理を行った。有機層をエーテルで抽出し、 MgSO_4 で乾燥後、ろ過、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 測定によって同定した。

(3) 冷却管を備え付けた 5 ml のニ口フラスコに NH_4VO_3 2.9 mg (0.025 mmol) とヨウ化テトラブチルアンモニウム 111 mg (0.3 mmol)、塩化アルミニウム 40 mg (0.3 mmol) を加え、酸素で置換した。そこに溶媒としてアセトニトリル 1 ml を加え、プロピオフェノン 33 μl (0.25 mmol) を加えた。バス温度 80 度で 24 時間加熱後、水を用いて反応をクエンチした。その後水とエーテルを用いて分液処理し、有機層をエーテルで抽出した。 MgSO_4 で乾燥後、ろ過、濃縮した。薄層クロマトグラフィーを用いて目的生成物の一部を精製し、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 測定によって同定した。

4. 研究成果

(1) ベンゾイル酢酸エチルを基質とし、酸素雰囲気下、バナジウム触媒を 5 mol%、臭化アルミニウムを 55 mol% 用い反応を行ったところ、95% の収率で α -ブromo体が選択的に得られた。55 mol% の臭化アルミニウムによって定量的に臭素化物が得られることから、臭化アルミニウム上の二つの臭素原子が臭素源として有効であり、臭化アルミニウムはルイス酸および臭素源の両方の機能を示すことが明らかになった。このように、ケトンの選択的な触媒的臭素化に成功した。

(2) バナジウムの代わりに銅触媒を用いた臭素化反応に関し検討したところ、臭化水素酸存在下、臭素化反応が進行することが明らか

になった。溶媒としては、アセトニトリルが最も適していることが判明した。基質として 1-デセンを用い、臭化銅を 5 mol%、臭化水素酸を 300 mol%、酸素雰囲気下において酸化臭素化反応を行ったところ、オレフィンの臭素化が起こり、86% の収率で *vic*-ジブromo体が得られた。銅触媒も効率的に機能することが明らかとなった。

(3) バナジウム触媒による触媒的酸化システムにおいて、臭化物イオンの代わりに別のハロゲン化物イオンを用いることで、ハロゲン化反応について検討を行った。基質としてプロピオフェノンを用い、バナジン酸アンモニウムメタを 10 mol%、テトラブチルアンモニウムヨードを 120 mol%、塩化アルミニウムを 120 mol% 用い、酸素雰囲気下で反応を行ったところ、興味深いことに、 α -ヨウ素化ではなく α -塩素化が進行し、収率 60% で α -塩素化体を得られた。アルゴン雰囲気下では 7% の α -塩素化体しか得られなかった。触媒量を 20 mol% まで増加させたところ、収率は 77% まで向上した。さらに、反応時間を 36 時間へと延長させることで 98% の収率で α -塩素化体を得ることが可能となった。以上のように、分子状酸素を用いたハロゲン化物イオンの触媒的なハロゲンカチオン活性種への触媒的酸化システムを開発した。

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 5 件)

- ① Masafumi Nishina, Toshiyuki Moriuchi, and Toshikazu Hirao, One-step Synthesis and Association Properties of Alkylimidovanadium(V) Compounds, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 85, No. 5, 2012, 606-612.
- ② Toshiyuki Moriuchi and Toshikazu Hirao, Design and Redox Function of Conjugated Complexes with Polyanilines or Quinonediimines, *Acc. Chem. Res.*, 査読有, Vol. 45, No. 3, 2012, 347-360.
- ③ Toshiyuki Moriuchi and Toshikazu Hirao, Self-assembling Properties of (Arylimido)vanadium(V) Compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 査読有, Vol. 255, No. 19-20, 2011, 2371-2377.
- ④ Masafumi Nishina, Toshiyuki Moriuchi, and Toshikazu Hirao, Synthesis of (Arylimido)vanadium Complexes and their Application for Oxidative Coupling Reaction of Silyl Enol Ether Derivatives, *Dalton Trans.*, 査読有, Vol.

39, No. 41, 2010, 9936-9940.

- ⑤ Toshiko Kikushima, Toshiyuki Moriuchi, and Toshikazu Hirao, Vanadium-Catalyzed Oxidative Bromination Promoted by Brønsted Acid or Lewis Acid, *Tetrahedron*, 査読有, Vol. 66, No. 34, 2010, 6906-6911.

[学会発表] (計 17 件)

- ① 二科昌文、森内敏之、平尾俊一、脂肪族アミンからのイミドバナジウム(V)錯体の one-step 合成、日本化学会第 92 春季年会、平成 24 年 3 月 28 日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
- ② 森内敏之、池内孝介、平尾俊一、多座フェノール配位子を有するヒドラジドバナジウム錯体の合成、日本化学会第 92 春季年会、平成 24 年 3 月 28 日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
- ③ 森内敏之、加藤智史、梶川朋美、平尾俊一、バナジウム触媒による酸化的ハロゲン化反応、日本化学会第 92 春季年会、平成 24 年 3 月 25 日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
- ④ Toshiyuki Moriuchi, Kotaro Kikushima, Masafumi Nishina, Tomomi Kajikawa, and Toshikazu Hirao, Oxovanadium(V) complexes for Catalytic Oxidative Bromination Reaction and Design of Self-Assembling (Arylimido)vanadium(V) Complexes, Zing Conferences, Coordination Chemistry Conference, 平成 23 年 12 月 12 日、Occidental Grand Xcaret Resort, Mexico
- ⑤ Toshiyuki Moriuchi, Kotaro Kikushima, Tomomi Kajikawa, and Toshikazu Hirao, Vanadium-Catalyzed Oxidative Bromination under Molecular Oxygen, The 10th International Symposium on Organic Reactions (招待講演)、平成 23 年 11 月 23 日、慶應義塾大学矢上キャンパス
- ⑥ Toshikazu Hirao, Toru Amaya, Takaya Masuda, Hidenori Mizuno, and Yusuke Tsukamura, Vanadium-Induced Oxidative Coupling for Carbon-Carbon Bond Formation, The 10th International Symposium on Organic Reactions (招待講演)、平成 23 年 11 月 22 日、慶應義塾大学矢上キャンパス
- ⑦ 加藤智史、森内敏之、平尾俊一、分子状酸素を用いたバナジウム触媒による酸化的ハロゲン化反応、第 44 回酸化反応討論会、平成 23 年 11 月 5 日、大阪大学
- ⑧ 平尾俊一、レドックス系で誘起される有機合成、第 44 回有機金属若手の会 夏の学校、平成 23 年 7 月 13 日、シーサイド

ホテル舞子ビラ神戸

- ⑨ Toshiyuki Moriuchi, Kotaro Kikushima, Tomomi Kajikawa, and Toshikazu Hirao, Vanadium-Catalyzed Oxidative Bromination under Atmospheric Oxygen, International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation, 平成 23 年 7 月 6 日、Bankoku Shinryokan, Okinawa, Japan
- ⑩ 森内敏之、菊嶋孝太郎、梶川朋美、平尾俊一、分子状酸素を用いたバナジウム触媒による酸化的臭素化反応、第 11 回グリーン・サステイナブルケミストリーシンポジウム、平成 23 年 6 月 2 日、早稲田大学国際会議場
- ⑪ 二科昌文、森内敏之、平尾俊一、脂肪族イミドバナジウム(V)錯体の one-pot 合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 29 日、神奈川大学横浜キャンパス
- ⑫ 森内敏之、池内孝介、平尾俊一、フェノール系配位子を有するイミドバナジウム錯体の合成、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 29 日、神奈川大学横浜キャンパス
- ⑬ 梶川朋美、菊嶋孝太郎、森内敏之、平尾俊一、分子状酸素を用いた銅触媒による酸化的臭素化反応、第 43 回酸化反応討論会、平成 22 年 11 月 13 日、東京大学医学部教育研究
- ⑭ Masafumi Nishina, Toshiyuki Moriuchi, and Toshikazu Hirao, One-Step Synthesis of Multinuclear (Imido)vanadium(V) Complexes, The 7th International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium, 平成 22 年 10 月 7 日、富山市民プラザ
- ⑮ Tomomi Kajikawa, Kotaro Kikushima, Toshiyuki Moriuchi, and Toshikazu Hirao, Vanadium-Catalyzed Oxidative Bromination Promoted by Brønsted Acid or Lewis Acid, The 7th International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium, 平成 22 年 10 月 7 日、富山市民プラザ
- ⑯ Toshiyuki Moriuchi, Kotaro Kikushima, Masafumi Nishina, Tomomi Kajikawa, and Toshikazu Hirao, Reactivity of Oxovanadium(V) complexes for Catalytic Oxidative Bromination Reaction and Design of Self-Assembling (Arylimido)vanadium(V) Complexes, The 7th International Symposium on the Chemistry and Biological Chemistry of Vanadium, 平成 22 年 10

- 月 7 日、富山市民プラザ
- ⑰ Masafumi Nishina, Toshiyuki Moriuchi,
and Toshikazu Hirao、One-step
Synthesis and Self-assembling
Properties of Imidovanadium(V) Complexes、
60th Anniversary Conference on
Coordination Chemistry、平成 22 年 9
月 27 日、大阪国際交流センター

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~hira
ken/](http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~hira
ken/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平尾 俊一 (HIRAO TOSHIKAZU)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90116088

(2) 研究分担者

森内 敏之 (MORIUCHI TOSHIYUKI)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60281119

(3) 連携研究者

()

研究者番号：