

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05131

研究課題名(和文) レニウム触媒を用いた、環境調和型炭素-炭素、炭素-ヘテロ原子結合形成反応の開発

研究課題名(英文) Development of rhenium-catalyzed carbon-carbon and carbon-heteroatom bonds

研究代表者

西山 豊 (Nishiyama, Yutaka)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：30180665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：レニウム錯体の触媒作用に基づく、安価かつ容易に入手可能なアルコールならびに、アルコール誘導体を炭素源とする、炭素-炭素、炭素-ヘテロ原子結合の新規触媒的形成反応の開発を行った。その結果、レニウム錯体を用いることで従来の触媒では困難とされた様々な炭素-炭素、炭素-ヘテロ原子結合の開発に成功した。

また、レニウム触媒の特異な反応性を利用することで、有機機能材料としての利用に期待が持たれる、多環芳香族化合物の原子効率が良く、簡便な合成法を併せて見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究期間中に、安価かつ容易に入手可能なアルコールならびにアルコール誘導体を直接利用した、汎用性の高い多くの合成反応がレニウム錯体を用いることで触媒的に進行することを明らかにした。特に、アルコールならびにアルコール誘導体を用いたため、従来法と比べ、副生成物の排出も少なく、原子効率の高い環境調和型合成反応が可能となった。また、レニウム錯体の特徴を利用することで、有機機能性材料への利用が期待される、種々の共役芳香族分子の効率的かつ簡便な合成が達成された。

以上のように、レニウム錯体特有の触媒反応を多く見出し、有機合成反応におけるレニウム触媒の有用性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have recently disclosed that rhenium complex, such as $\text{ReX}(\text{CO})_5$ ($X = \text{Br}$ and Cl), serves as an air and moisture-tolerant catalyst for various organic reactions instead of various Lewis acid catalysts. In the continuation of the development of rhenium-catalyzed synthetic reactions, we investigated the new carbon-carbon and carbon-heteroatom bond formations used alcohols, esters, and ethers as the carbon sources in this research. In this research, we have found the rhenium complex acts as a useful catalyst on the carbon-carbon bond formations between alcohols and organosilicon compounds such as alkenyl and allyl silanes. We also found that rhenium catalyzed the deoxygenation and silylation of alcohols by hydrosilane.

In addition, we have shown that various polycyclic aromatic compounds, which were used as organic functional materials, were easily and efficiently synthesized by the use of rhenium complex catalyst.

研究分野：有機合成化学

キーワード：レニウム 触媒反応 アルコール 共役芳香族分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

新しい触媒の開発は、効率的な新合成法の創出の大きな原動力につながり、有機合成・有機工業化学の大きな進展をもたらす。我々は、レニウム錯体が比較的空気、水等に安定であり、取り扱いが容易であることに着目し、従来の遷移金属錯体では困難とされる新規触媒反応の開発を行っていた。

また、併せて、レニウム錯体の特徴を利用することで、有機機能性材料への利用が期待される共役芳香族分子の効率的かつ簡便な合成法の開発を手掛けていた。

2. 研究の目的

レニウム錯体が比較的空気、水等に安定であり、取り扱いが容易であることに着目し、水の副生を伴うがゆえに困難とされた、アルコールを反応剤に用いた、副生成物の排出も少なく、従って原子効率の高い環境調和型反応を追及した。特に、レニウム錯体の触媒作用に基づく、安価かつ容易に入手可能なアルコールならびに、アルコール誘導体を炭素源とする、炭素-炭素、炭素-ヘテロ原子結合の構築の開発を行った。また、レニウム触媒の特異な反応性を利用した、有機機能性材料としての利用が期待される多環芳香族化合物の簡便かつ効率的な合成法の開発を併せて行った。

3. 研究の方法

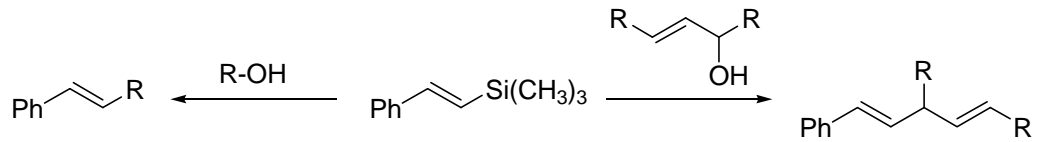
(1) 本研究課題の開始段階において、ベンズヒドロールをアルコールに用いて、トリメチルスチニルシランとの反応をレニウム触媒存在下で行うと、立体選択的に反応が進行し、(*E*)-1,1,3-トリフェニル-1-プロペンが得られるとの知見を得ていた。そこで、この反応がアルコールを炭素源に用いたユニークな内部アルケンの立体特異的な合成法となると考え、様々なアルコールとトリメチルスチニルシランの反応を検討した。その後、アルコールと様々な有機ケイ素化合物との反応を行い、新規触媒反応へと展開した。

(2) 本研究課題の開始段階において、レニウム錯体が 2-(フェニルエチニル)ベンズアルデヒドとアルキンの反応に基づく、多置換ナフタレン誘導体合成の触媒となることをすでに報告していた。そこで、カルボニル化合物をビニルアルコール等価体ととらえ、2-(フェニルエチニル)ベンズアルデヒドとの反応を行えば、同様に反応が進行し、多環式芳香族化合物が合成できるのではないかと考え検討を行った。

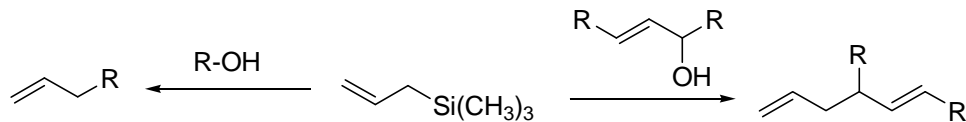
4. 研究成果

本件研究の方法、成果を以下に示す。

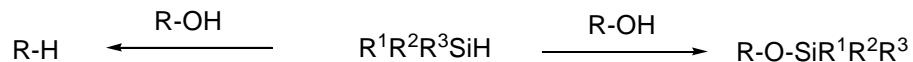
(1) 本研究課題の開始段階において、ベンズヒドロールをアルコールに用いて、トリメチルスチニルシランとの反応をレニウム触媒存在下で行うと、立体選択的に反応が進行し、(*E*)-1,1,3-トリフェニル-1-プロペンが得られるとの知見を得ていた。そこで、この反応がアルコールを炭素源に用いたユニークな内部アルケンの立体特異的な合成法となると考え、様々なアルコールとトリメチルスチニルシランの反応を検討した。その結果、対応する内部アルケンが中～高収率で得られることが明らかになった。また、アルコールにアリルアルコールを用いと、1,4-ジエンが簡便かつ効率的に合成できることが明らかとなった。



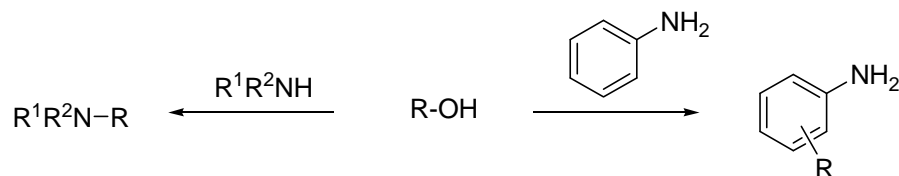
- (2) アルケニルシランの替りにアリルシランを用いるとアルコールのヒドロキシ基が置換した炭素上へのアリル基の導入が可能となり、末端アルケンを高収率で合成できることを見出した。また、この反応では、アルコールにアリルアルコールを用いると1,5-ジエンの合成が可能である。



- (3) 有機ケイ素化合物としてヒドロシランを用いてアルコールとの反応を行うと、アルコールの脱酸素反応が進行し、対応するアルカンが生成することを見出した。しかし、反応条件ならびに用いるヒドロシランを変えることで、脱酸素反応ではなく、アルコールのシリル化が起こり、シリルエーテルが得られるとの結果も併せて得た。このように、アルコールとヒドロシランとの反応では、ヒドロシランの種類ならびに反応条件を変えることで、脱酸素反応が進行したアルカン、シリル化の進行したシリルエーテルが選択的に得られる。

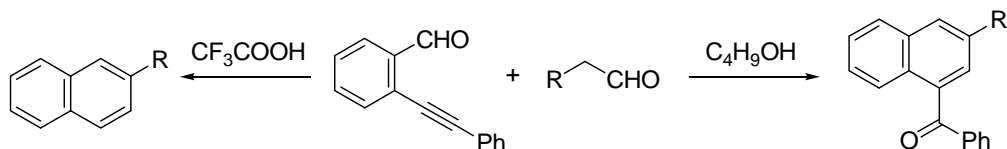


- (4) (1)-(3)の結果は、レニウム錯体を用いることで、様々なアルコールから系中で求電子化学種が発生し、その化学種がアルケニル、アリルシラン、ヒドロシランと反応し、炭素-炭素ならびに炭素-水素結合が形成し、対応するアルケン、アルカンが生成したと考察した。そこで、求核剤としてアミンを共存させれば、アルコールを炭素源とする炭素-窒素原子結合の形成が可能となるのではないかと考え次に検討した。その結果、脂肪族アミン類を共存させると、アルコールがアミンの*N*-アルキル化剤として利用できることが明らかになった。一方、芳香族アミンを用いた際には、アミンの*N*-アルキルではなく、芳香族環へのFriedel-Crafts型の反応が進行した。

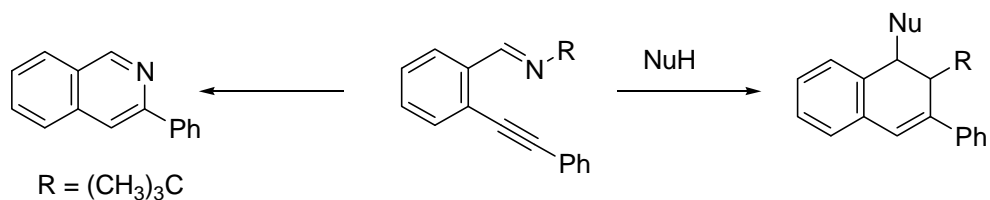


- (5) 本研究課題の開始段階において、レニウム錯体が2-(フェニルエチニル)ベンズアルデヒドとアルキンの反応基づく、多置換ナフタレン誘導体合成の触媒となることをすでに報告していた。そこで、カルボニル化合物をビニルアルコール等価体ととらえ、2-(フェニルエチニル)ベンズアルデヒドとの反応を行えば、同様に反応が進行し、多環式芳香族化合物が合成できるのではないかと考え検討を行った。その結果、1,2-二置換ナフタレンと2-アルキルナフタレンが生成することが明らかになった。この反応では、効率良く反応を進行させるためにはプロトン酸、アルコールの添加が必要であり、また、添加

剤の種類により、1,2-二置換ナフタレンと2-アルキルナフタレンの2つの生成物の選択性が大きく変化するとの特徴が明らかとなった。



(6) (5)の反応では、レニウムがまず炭素 - 炭素三重結合に配位し、その後、2-位のホルミル基が分子内求核攻撃し反応が進行したと考察した。そこで、2-位に炭素 - 窒素二重結合を持つ化合物でも同様にレニウムが配位した炭素 - 炭素三重結合に窒素原子が分子内求核攻撃すれば、含窒素ヘテロ環化合物が合成できるのではないかと考えた。そこで、2-(フェニルエチニル)ベンジリデンアミンを基質に用い、ニトロメタン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル、末端アセチレンを共存させ反応を行うと、1,2-ジヒドロイソキノリンが得られることを見出した。一方、*tert*-ブチルアミンと2-(フェニルエチニル)ベンズアルデヒドから合成したイミンを基質に用いると、*tert*-ブチル基の脱離を伴って反応が進行し、イソキノリンが生成することを見出した。



以上、レニウム錯体を触媒に用いることで、アルコールを炭素源とする、斬新かつユニークな炭素 - 炭素、炭素 - ヘテロ原子結合形成反応を見出し、汎用性の高い合成反応へと展開を図った。併せて、レニウム錯体の特徴を利用することで、有機機能性材料への利用が期待される 共役芳香族分子の効率的かつ簡便な合成を併せて達成した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Rui Umeda, Ryo Ueda, Taiki Tanaka, Akitsugu Hayashi, Masahiro Ikeshita, Shuichi Suzuki, Takeshi Naota, Yutaka Nishiyama	4. 巻 79
2. 論文標題 Selective synthesis of 1-halonaphthalenes by copper-catalyzed benzannulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 131872
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2020.131872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Rui Umeda, Masamichi Nakatsukasa, Yutaka Nishiyama	4. 巻 101
2. 論文標題 Synthesis and Physical Properties of -Extended Molecules having p-Methylenequinone Unit	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Heterocycles	6. 最初と最後の頁 318-327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3987/COM-19-S(F)12	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yutaka Nishiyama, Mari Sumuda, Noboru Sonoda	4. 巻 29
2. 論文標題 Nitroselenation of carbon-carbon triple bond by PhSeSePh and NO/02 or NO2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Heteroatom Chemistry	6. 最初と最後の頁 e21480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/hc.21480	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Rui Umeda, Toshifumi Jikyo, Kazuki Toda, Issey Osaka, Yutaka Nishiyama	4. 巻 59
2. 論文標題 Rhenium complex-catalyzed carbon-carbon formation of alcohols and organosilicon compounds	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 1121-1124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2018.02.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rui Umeda, Tetsuya Ishida, Yota Nakagawa, Mitsuru Inoue, Tatsuo Yajima, Yutaka Nishiyama	4. 巻 47
2. 論文標題 Synthesis of 1,2-Dihydroisoquinolines via Rhenium-catalyzed Tandem Cyclization and Nucleophilic Addition of 2-(1-Alkyeny)arylaldimines	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 753-755
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rui Umeda, Yuuki Takahashi, Takaaki Yamamoto, Hideki Iseki, Issey Osaka, Yutaka Nishiyama,	4. 巻 877
2. 論文標題 Rhenium-catalyzed alpha-alkylation of enol acetates with alcohols or ethers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Organometallic Chemistry	6. 最初と最後の頁 92-101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jorganchem..2018.09.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yutaka Nishiyama, Shijie Xu, Yuuki Hanatani, Susumu Tsuda, Rui Umeda	4. 巻 -
2. 論文標題 Rhenium complex-catalyzed deoxygenation and silylation of alcohols with hydrosilane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 TetrahedroLetters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2022.153839	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 八島弘樹、西山 豊、石田哲也
2. 発表標題 レニウム触媒存在下、2-Ethynylbenzalimineの分子内閉環反応を利用したイソキノリン誘導体のone pot合成
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八島弘樹、石田哲也、梅田 壘、西山 豊
2. 発表標題 レニウム触媒を利用した、2-エチニルベンズアルジミンからのイソキノリンのone pot合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村友哉、津田 進、藤原真一、西山 豊
2. 発表標題 鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いた[c2]daisy chain型ロタキサンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安村尚人、津田 進、藤原真一、西山 豊
2. 発表標題 2つのオリゴフェニルアセチレン骨格を内包した[c2]daisy chain型ロタキサンの合成とその物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八島弘樹、西山 豊、石田哲也
2. 発表標題 レニウム触媒存在下、2-Ethynylbenzaldimineの分子内閉環反応を利用したイソキノリン誘導体のone pot 合成
3. 学会等名 第50回複素環化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村友哉、津田 進、藤原真一、西山 豊
2. 発表標題 鈴木 - 宮浦クロスカップリング反応を用いた [c2]daisy chain型ロタキサンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安村尚人、津田 進、藤原真一、西山 豊
2. 発表標題 2つのオリゴフェニルアセチレン骨格を内包した[c2]daisy chain型ロタキサンの合成とその物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八島弘樹、西山 豊、石田哲也
2. 発表標題 レニウム触媒を用いた、2-Ethynylbenzalimineからのイソキノリン誘導体のone pot合成
3. 学会等名 石油学会関西支部第29回、日本エネルギー学会関西支部第65回合同研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Rui Umeda and Yutaka Nishiyama
2. 発表標題 Kinetic Stabilization of Unstable Molecules by Highly Hindered -System
3. 学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤 翔生、能登 準也、梅田 壘、西山 豊
2. 発表標題 サイズ選択的なナフチレンオリゴマーの合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 津野 有輝、三木 悠平、角谷 翔太、梅田 壘、西山 豊
2. 発表標題 ピレン骨格を有する立体的に込み合った多置換ナフタレンの合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 橋本 勝慶、清水 祐児、猪田 裕太、梅田 壘、西山 豊
2. 発表標題 拡張オキセピン誘導体の効率的合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruki Enomoto, Rui Umeda, and Yutaka Nishiyama
2. 発表標題 Synthesis and Photophysical Properties of Dicyanobisbenzodioxin
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuhei Miki, Rui Umeda, and Yutaka Nishiyama
2. 発表標題 Synthesis of Tetraarylethylene Derivatives by Benzannulation Reaction and Their Photophysical Properties
3. 学会等名 The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://gakujo.kansai-u.ac.jp/profile/ja/g00c810233e5da1a2)f895f0cece.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	梅田 隼 (Umeda Rui) (70467512)	関西大学・化学生命工学部・教授 (34416)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------