

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 1日現在

機関番号：34408

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550053

研究課題名（和文） 還元的脱離の促進を鍵とする炭素-テルル結合のアルキン類への触媒的付加反応の開発

研究課題名（英文） Development of Novel Catalytic Addition Reaction of Carbon-Tellurium Bond Towards Alkynes by Promotion of Reductive Elimination

研究代表者

藤原 真一（FUJIWARA SHIN-ICHI）

大阪歯科大学・歯学部・教授

研究者番号：60219061

研究成果の概要（和文）：

酸化的付加と還元的脱離を伴う、遷移金属触媒を用いた有機テルル化合物の炭素-炭素不飽和結合への付加反応を開発した。テルロカーバメートは触媒量の $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 存在下分子内のアルキンまたはアレン部位に付加し対応するラクタムを与えることを見いだした。本反応では酸化的付加体におけるアルキン部位やアレン部位の金属中心への配位と生成物におけるカルボニル酸素のテルルへの配位が重要である。

研究成果の概要（英文）：

A novel transition-metal-catalyzed addition of organotellurium compounds to unsaturated carbon-carbon bonds, according to an oxidative addition/reductive elimination sequence, has been developed. Carbamotelluroates added intramolecularly to alkynes and allenes in the presence of catalytic $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ to afford the corresponding lactams. The coordination of the alkyne or allene unit to the metal center in the oxidative adducts and the coordination of the carbonyl oxygen to tellurium in the final products where critical to the success of the reaction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

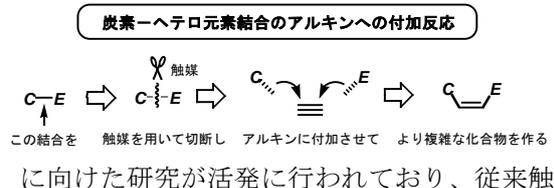
研究分野：化学

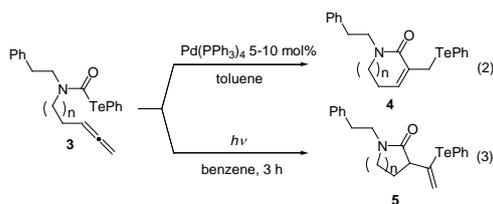
科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：カーボテルロ化

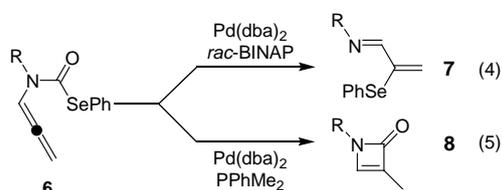
1. 研究開始当初の背景

遷移金属触媒の特性を活かして様々な炭素-ヘテロ元素結合を切断し、これらをアルキン類に付加させる反応は、複雑な炭素骨格を短工程で構築するための極めて優れた方法の一つである。利用可能な炭素-ヘテロ元素結合の種類の拡大や、その合成化学的応用

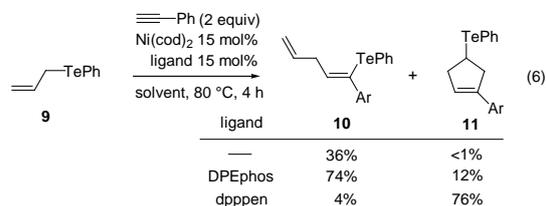




興味深いことに窒素に直接アレンル基が結合した基質 **6** を用いて反応を検討した結果、触媒として $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、配位子として BINAP を用いた場合、ラクタム環は全く生成せず、代わりに一酸化炭素の脱離を伴った転位生成物であるアザジエン **7** が高収率で得られた (式4)。本反応ではセレンをテルルや硫黄に置き換えても、同様に転位生成物が得られた。さらに、配位子を種々検討した結果、 PPhMe_2 を用いると、セレノ基が脱離した環化付加生成物である不飽和ラクタム **8** が主生成物として得られることがわかった (式5)。



さらに、アリルテルリド **9** とアルキン類の反応を検討したところ、パラジウムや白金触媒を用いた場合には反応は全く進行しなかったが、ニッケル触媒を用いた場合、配位子を変えることにより2種類の生成物を作り分けできることを見いだした。たとえば、アリルテルリド **9** とフェニルアセチレンの反応を $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を触媒として行うと36%の収率でアリルテルロ化生成物 **10** が得られた。配位子として DPEphos を加えて反応を行うと **10** の収率は74%に向上した。一方、配位子として dpppen を用いた場合、興味深いことに **9** とフェニルアセチレンの[2+3]環化生成物であるシクロペンチルテルリド **11** が76%の収率で生成した (式6)。



反応の経時変化を追跡した結果、**11** はいったん生成した **10** のビニル炭素-テルル結合が分子内でアルケンへ付加することによって生成することが明らかとなった。

以上のように本研究は生成物の安定化による還元的脱離の促進にという新しい概念による遷移金属触媒を用いたアルキンのカーボテルロ化という独創的なテーマに挑ん

だ結果、まったく新しい有機テルル化合物の不飽和結合への触媒的付加反応をいくつも開発した。本研究結果はすでに報告している酸化的付加の促進によるビニルカルコゲノ化と併せ、炭素-カルコゲン元素結合形成の新たな手法を確立し、有機合成化学のみならず材料化学および医薬品化学の発展に貢献すると考えられる。

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0件)

なし

[学会発表] (計11件)

- ① 城 大輔、永井裕之、藤原眞一、津田 進、岩崎孝紀、国安 均、神戸宣明、パラジウム触媒を用いた *N*-アレンル-カルバモカルコゲナート類の脱一酸化炭素を伴う転位反応、第38回有機典型元素化学討論会、2011年12月9日、金沢
- ② Shiro, D.; Nagai, H.; Fujiwara, S.; Tsuda, S.; Kuniyasu, H.; Iwasaki, T.; Kambe, N. Palladium-catalyzed decarbonylative rearrangement of *N*-allenylcarbamochalcogenate. The International Symposium on Organometallic Chemistry 2011. 2011年11月11日、豊中
- ③ Fujiwara, S.; Okuyama, M.; Kambe, N. Construction of 2-pyridone ring by palladium-catalyzed intra-molecular vinylselenation of allene. 23rd International Congress of Heterocyclic Chemistry. 2011年8月3日、Glasgow, UK
- ④ 永井裕之、藤原眞一、津田 進、国安 均、岩崎孝紀、神戸宣明、Ni触媒を用いたアリルテルリドとアルキン類の[2+3]付加環化反応、日本化学会第91春季年会、2011年3月28日、横浜
- ⑤ Shiro, D.; Nagai, H.; Tsuda, S.; Fujiwara, S.; Iwasaki, T.; Kuniyasu, H.; Kambe, N. Transition-metal-catalyzed decarbonylative isomerization of *N*-allenylcarbamochalcogenate to 3-chalcogeno-1-azadienes. 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. 2010年12月18日、Honolulu, USA
- ⑥ Fujiwara, S.; Nagai, H.; Kambe, N. Transition-metal-catalyzed addition of organotellurium compounds to carbon-carbon unsaturated bonds. 2010 International Chemical Congress

of Pacific Basin Societies. 2010年12月18日、Honolulu、USA

- ⑦ Fujiwara, S.; Nagai, H.; Kambe, N. Construction of lactam frameworks by palladium-catalyzed carbottelluration of alkynes and allenes. 11th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium. 2010年8月6日、Oulu、Finland
- ⑧ 藤原眞一、永井裕之、神戸宣明、パラジウム触媒または光を用いるアレン類の分子内テルロカルバモイル反応、日本化学会第90春季年会、2010年3月26日、東大阪
- ⑨ 藤原眞一、永井裕之、神戸宣明、遷移金属触媒を用いる有機テルル化合物の炭素-炭素不飽和結合への付加、第36回有機典型元素化学討論会、2009年12月12日、鳥取
- ⑩ 永井裕之、豊福昌志、藤原眞一、新池 孜、国安 均、神戸宣明、Pd 触媒を用いるアルキン類の分子内テルロカルバモイル化による α -アルキリデンラクタム類の合成、第39回複素環化学討論会、2009年10月14日、柏
- ⑪ 永井裕之、豊福昌志、藤原眞一、新池 孜、国安 均、神戸宣明、Pd 触媒を用いるアルキン類の分子内テルロカルバモイル化による α -アルキリデンラクタム類の合成、第56回有機金属化学討論会、2009年9月11日、京都

[その他]

ホームページ等

<http://www.osaka-dent.ac.jp/chemistry/hp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 眞一 (FUJIWARA SHIN-ICHI)

大阪歯科大学・歯学部・教授

研究者番号：60219061

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし