

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21605011

研究課題名（和文）低原子価ニオブ触媒を用いた単純アルケンの高付加価値変換反応

研究課題名（英文）Low-valent Niobium Catalyzed Efficient Transformation Using Simple Alkenes

研究代表者

大洞 康嗣 (OBORA YASUSHI)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：50312418

研究成果の概要（和文）：

本研究では低原子価ニオブ化合物が有するアルケンとの高い反応性を利用し、三塩化ニオブ NbCl₃(DME)を触媒として用いたアルキンと単純アルケンによる1,3-シクロヘキサジエン誘導体の合成に成功した。また、ヒドロシラン化合物を還元剤として用い、五塩化ニオブからより簡便な方法で新規低原子価ニオブ種を発生させることに成功した。また発生した新規低原子価ニオブ触媒を末端アルキンとオレフィンとの環化反応に用いることで、従来の NbCl₃(DME)触媒より高い活性を示し、1,3シクロヘキサジエン誘導体を高収率で得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Transition-metal-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of unsaturated compounds has been extensively studied for the formation of various aromatic and unsaturated cyclic compounds. In this study, we reported that thermally stable low-valent Nb(III) compounds, NbCl₃(DME) or NbCl₅/(TMS)₃SiH provide as an efficient catalysts for the multi-component coupling [2+2+2] intermolecular cycloaddition reaction of terminal alkynes, internal alkynes and alkenes leading to 1,3-cyclohexadiene derivatives as the desired products in excellent yield and chemo/regioselectivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009	1,600,000	480,000	2,080,000
2010	1,100,000	330,000	1,430,000
2011	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：元素戦略

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：低原子価ニオブ、1, 3-シクロヘキサジエン、アルケン、環化付加

1. 研究開始当初の背景

本低原子価前周期金属化合物は高い反応

性を有することから、種々の有機変換反応に用いられており、東工大の佐藤教授、占部教

授、米国の Eisch 教授 (チタン)、北海道大学の高橋教授 (ジルコニウム)、米国 Perdue 大学の根岸教授 (ジルコニウム)、岡山大学の高井教授 (クロム、タンタル) および米国の Pedersen 教授 (ニオブ) らによりその有機合成への利用が活発に試みられている。とりわけ、チタン(II)、ジルコニウム(II)の第4族前周期低原子価金属化合物とアルキンとの反応によって得られる金属-アルキン化合物はジカルボアニオン等価体として利用されており、ケトン、アルデヒド等求電子試剤との反応によって種々の有機化合物へと変換されている。

このように、低原子価前周期金属化合物は有機合成反応における有用な変換ツールであるが、a)一般に当量以上の金属試薬を用いた化学量論反応にて行わなければならない、b)一般に低原子価前周期金属化合物は化学的、熱的に不安定なため低温下 (通常 -30°C 以下) で反応を行わなければならない等の合成上の制約があった。このため、これまで低原子価前周期金属化合物を均一系触媒として有機合成反応に用いることは困難であるとされており、その研究例はほとんどないのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究は、低原子価前周期金属化合物を熱的、化学的に安定化させ、従来その利用が困難であると考えられていた、有機合成反応における均一系触媒としての利用を図ることを目的としている。本研究を達成することにより、低原子価ニオブとアルキンとの高い反応性を利用したこれまでにはない画期的な均一系触媒反応手法を提供できるものと考えている。

さらに、これまでの有機変換反応における均一系触媒の使用に関しては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、イリジウム等の後周期遷移金属化合物 (貴金属) に大きく依存している。従って、本研究計画を達成することによって、これまで当量以上の前周期金属化合物を用いていた有機反応プロセスにおける金属の大幅な消費削減に繋がると

もに、均一系工業触媒反応プロセスにおける、革新的な金属元素の代替化に繋がるという二つの大きな波及効果が期待できる。

3. 研究の方法

申請者は本研究期間において、以下の二点について明らかにする。第一に、均一系触媒反応において利用可能な化学的、熱的安定性を有する低原子価ニオブ触媒の創製を行う。第二には、単純アルケンを反応基質とした新規触媒反応開発を行い、低原子価前周期化合物の均一系触媒としての有用性を示す。単純アルケンはこれまでの後周期遷移金属錯体を触媒として用いた反応においては比較的反応性が低かったが、本研究計画においては低原子価ニオブ化合物が有するアルケンとの優れた反応特性を活かし、単純アルケン類を用いたアルキンとの交差共環化反応ならびにヒドロアミノ化等、これまで達成困難であった反応を行い、低原子価ニオブを用いた触媒反応において、アルケン類の高付加価値化、高効率化および高選択化に重点をおいた研究を行う。

4. 研究成果

前周期低原子価金属化合物は還元能が高く、その特性を活かした有機変換反応が多く報告され、有機合成化学の観点から注目されている化合物である。

1,3-シクロヘキサジエン誘導体は Diels-Alder 反応の反応剤として有用な化合物であると共に耐熱性に優れたポリマー材料の原料としても有用である。1,3-シクロヘキサジエン誘導体のアトムエコノミーな合成法として遷移金属触媒を用いた2分子のアルキンと1分子のアルケンによる[2+2+2]環化付加反応が挙げられる。我々は三塩化ニオブ触媒を用いた末端アルキンとアルケンとの[2+2+2]環化付加反応が進行し1,3-シクロヘキサジエン誘導体が見出されることを見出した。本研究では三塩化ニオブ触媒を用いた末端アルキンと α,ω -ジエンとの反応において5- ω -アルケニル-1,3-シクロヘキサジエン誘導体が高化学・位置選択的かつ高収率にて得られることを見出した。本反応において生成物が高選択

的に得られている要因の1つとしてニオブ化合物への α, ω -ジエンのキレート効果が考えられる。また本研究で得られた1,3-シクロヘキサジエン誘導体は ω -アルケニル基を有することでWacker反応を用い容易に官能基変換ができることも見出している。さらに、同触媒を用い末端アルキンと内部アルキンとアルケンとの反応において、三成分[2+2+2]環化付加反応が進行し1,3,4,5-置換-1,3-シクロヘキサジエン誘導体が高化学・位置選択的かつ高収率にて得られることを見出した。本反応はシリルアセチレンの電子的・立体効果が顕著に現れる反応であることがわかった。また本反応で得られたSi基を有する1,3-シクロヘキサジエン誘導体はフッ素塩基を用いワンポット反応で容易に脱シリル化が進行することも見出している。さらに、熱的に安定な前周期低原子価NbCl₃(DME)触媒を用い、末端アルキン、内部アルキンと末端アルケンを反応させることにより三成分[2+2+2]環化付加反応が進行し四置換体1,3-シクロヘキサジエン誘導体が高収率で得ることに成功するとともに、ヒドロシラン化合物を還元剤として用い、五塩化ニオブからより簡便な方法で新規低原子価ニオブ種を発生させることに成功した。また発生した新規低原子価ニオブ触媒を末端アルキンとオレフィンとの環化反応に用いることで、従来のNbCl₃(DME)触媒より高い活性を示し、1,3シクロヘキサジエン誘導体を高収率で得ることに成功した。

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. Y. Satoh, Y. Obora, Active low-valent niobium catalysts from NbCl₅ and hydrosilanes for selective intermolecular cycloadditions, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 8569-8573. (査読有)
2. Y. Satoh, Y. Obora, NbCl₃-catalyzed three-component [2+2+2] cycloaddition reaction of terminal alkynes, internal alkynes and alkenes to tetrasubstituted-1,3-

cyclohexadienes, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 2568-2571. (査読有)

3. Y. Obora, Y. Ishii, Iridium-catalyzed reaction involving transfer hydrogenation, addition, N-heterocyclization, and alkylation using alcohols and diols as key substrates, *Synlett*, **2011**, 30-51. (査読有)

4. Y. Obora, Y. Satoh, Y. Ishii, NbCl₃-catalyzed intermolecular [2+2+2] cycloaddition of alkynes and α, ω -dienes: Highly chemo- and regioselective formation of 5- ω -alkenyl-1,4-substituted-1,3-cyclohexadiene derivatives, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 6046-6049. (査読有)

5. Y. Obora, Y. Okabe, Y. Ishii, Direct oxidative coupling of benzenes with acrylonitriles to cinnamitriles catalyzed by Pd(OAc)₂/HPMoV/O₂ system, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 4071-4073. (査読有)

[学会発表] (計 2 件)

1. Y. Obora, Development of efficient catalytic transformation using simple olefins and alcohols, 14th Asian Chemical Congress 2011, 2011.9.7, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand.

2. Y. Obora, S. Hatanaka, Y. Ishii, Coupling reaction of primary alcohols with 2-alkynes catalyzed by iridium complex, 2010 International chemical congress of pacific basin societies, 2010.12.18, Hilton Honolulu, Hawaii, USA.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 低原子価前周期金属化合物を用いたアルキンとアルケンからのシクロヘキサジエン類の製造方法

発明者: 大洞康嗣, 佐藤靖

権利者: 関西大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-114257

出願年月日：2010.5.18

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大洞 康嗣 (OBORA YASUSHI)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：50312418