

平成21年 5月19日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18550100

研究課題名（和文） 二酸化炭素の反応制御作用に基づく新還元反応系の創出

研究課題名（英文） The Development of New Reduction System by the Using Carbon Dioxide

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

研究成果の概要：

希土類金属を用いた二酸化炭素の作用による新しい反応制御の方法の確立を目指した。その結果、金属ランタンとジアリルケトンの反応を二酸化炭素雰囲気下で行うと、従来の窒素雰囲気下とは、全く異なったタイプの反応が進行することが明らかとなった。また、ベンゾフェノンとアルキルアリアルケトン、ジアリルケトンとの金属ランタンを用いたカップリング反応においても、異なったタイプの反応が進行することを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,500,000	0	1,500,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	630,000	4,230,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：ランタン金属、二酸化炭素、ジアリルケトン、カップリング反応

1. 研究開始当初の背景

新しい反応剤の開発は、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・有機工業化学の進展につながる。本研究代表者は長年にわたり、希土類化合物を用いた有機合成反応についての研究を続けている。特に、有機反応への利用の方法論さえ確立されていなかった金属ランタンを直接利用する合成反応の開発を目的として、研究に精力的に取り組んでおり、金属ランタンを反応剤として直接利用する新手法の開発に成功した。またこの方法を用いて金属ランタンの各種有機化合物に対する反応性を明らかに

すると共に、有機合成化学における特徴ある反応剤または試薬としての新しいランタン利用の道を切り開いた。

2. 研究の目的

本研究は、このような十分な基礎研究を基に得られた知識をもって、新しい希土類金属を用いた二酸化炭素の作用による新しい反応制御の方法の確立を目指すものである。

3. 研究の方法

代表者はベンゾフェノン(PhCOPh)を用いた反応を、二酸化炭素雰囲気下で行うと、従来

の不活性ガス雰囲気下での反応ではベンズヒドロール(PhCH(OH)Ph)が生成するのに対し、全く異なった反応が進行し、2,2,3,3-テトラフェニルオキシランが得られるとの極めて特異な、希土類金属特有の新しい反応を研究開始段階で見出していた。この二酸化炭素の効果の発見は極めてユニークであり、ランタノイド反応剤の化学のみならず、二酸化炭素利用の化学に新しい指標を与えるものと期待される。そこで、これら反応を詳細に検討し、更なる展開を本研究では図った。

4. 研究成果

1) 金属ランタンとベンゾフェノンの反応を従来の不活性ガス雰囲気下で行うとベンズヒドロールが得られるのに対し、二酸化炭素雰囲気下では、全く異なったタイプの反応が進行し、2,2,3,3-テトラフェニルエチレンオキシドが得られるとの結果を得た。そこで反応条件を種々検討したところ、ベンゾフェノンに対して金属ランタンを1.5倍当量用いて、触媒量のヨウ素存在下、67°Cで1.5時間、二酸化炭素雰囲気下で反応を行うと2,2,3,3-テトラフェニルエチレンオキシドが71%の収率で得られるとの結果となった。そこで、金属ランタンと種々の置換基を有するジアリールケトンとの反応を二酸化炭素雰囲気下で行うと対応する2,2,3,3-テトラアリールエチレンオキシドが中～高収率で得られ、この反応が一般性を有していることも明らかとなった。

2) ベンゾフェノンと金属ランタンの二酸化炭素雰囲気下での反応をアルキルアリールケトン共存下で行うと、ベンゾフェノンとアルキルアリールケトンのカップリングを伴ない反応が進行し、非対称オキシランが得られた。このベンゾフェノンとアルキルアリールケトンの二酸化炭素雰囲気下での反応を円滑にかつ温和な条件下で効率よく進めるため、反応条件の最適化を図った。その結果、不活性ガスの雰囲気下でまずベンゾフェノンとアルキルアリールケトンを金属ランタン存在下で反応させ、その後二酸化炭素をその反応溶液に吹き込む二段階法を用いるとベンゾフェノンとアルキルアリールケトンが脱酸素交差カップリングを伴い反応が進行した非対称四置換オキシランが中～高収率で合成できることを併せて見出した。

3) 次に、ベンゾフェノンとジアリールケトンの反応に応用したところ、フェニル基の転移を伴いながら反応が進行するという、全く異なったタイプの反応が進行し対応するケトンが生成した。これらの反応が一般性を有していることも明らかにした。

4) さらに、金属ランタン以外の他の金属においても同様の二酸化炭素の効果が発現するか検討したところ、マグネシウムでも同様の効果が確認された。

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 2 件)

1) Yutaka Nishiyama, Keiko Shimoura, and Noboru Sonoda: Rhenium complex-catalyzed allylation of acetals with allyltrimethylsilane, *Tetrahedron letters*, 49, 6533 (2008) (査読有り).

2) Yutaka Nishiyama, Hana Tanimizu, and Tsuyoshi Tomita: Lanthanum metal-assisted cyclopropanation of alkenes with gem-dihaloalkanes, *Tetrahedron Letters*, 48, 6405 (2007) (査読有り)

[学会発表] (計 35 件)

1) 神田栄司、西山 豊、1,3,2-ジオキサセレンラン-2-オキシド触媒を用いたアルケンの酸化反応、第 89 回日本化学会春季年会、4G5-16、千葉、2009,3,30

2) 安房宏章、西山 豊、ジフェニルジセレニド触媒存在下、カルボニル化合物とジフェニルジスルフィドの反応、第 89 回日本化学会春季年会、3PC-093、千葉、2009,3,29

3) 村田実奈子、西山 豊、2,1-ベンズイソセレナゾールとアルキンの反応を利用したキノリン誘導体の合成、第 89 回日本化学会春季年会、3PC-090、千葉、2009,3,29

4) 西田博亮、西山 豊、一酸化炭素-セレン触媒反応系を利用したニトロ化合物の還元反応、第 89 回日本化学会春季年会、3PC-087、千葉、2009,3,29

5) 飼馬健太、西山 豊、レニウム触媒を用いたケテンシリルアセタールとカルボニル化合物の反応、第 89 回日本化学会春季年会、3PC-130、千葉、2009,3,29

6) 今井悠介、西山 豊、2,1-ベンズイソセレナゾールの新規合成法、第 89 回日本化学会春季年会、2G5-04、千葉、2009,3,28

7) 湯浅拓実、西山 豊、金属ランタンを用いた 1,1-ジハロアルケンの脱ハロゲン化反応、第 89 回日本化学会春季年会、3F2-06、千葉、2009,3,27

8) 神田栄司、西山 豊、1,3,2-ジオキサセレンラン-2-オキシドを用いたアルキンの酸化反応、第 35 回有機典型元素化学討論会、P49、東京、2008,12,11

9) 今井悠介、西山 豊、二酸化セレンと 2-メチルフェニルイソシアネートおよび 2-メチルアニリンの反応、第 35 回有機典型元素化学討論会、15A、東京、2008,12,11

10) Eiji Kanda and Yutaka Nishiyama, Oxidation of Alkynes with Cyclic Selenite, The Fifth International Symposium on Integrated Synthesis, P9, Kobe, 2008,9,6
11) 湯浅拓実、谷水はな、西山 豊、金属ランタン存在下、gem-ジハロアルカンとアリルアルコール誘導体の反応、第 25 回希土類討論会、1C-06、東京、2008,5,29
12) 木内克則、西山 豊、レニウム触媒を用いたアリルシランとイミンの [4+2] 付加環化反応、第 88 回日本化学会春季年会、4PB-098、東京、2008,3,29
13) 桐山雅成、秋吉利泰、西山 豊、金属ランタンを用いる、ジアリールケトンの二酸化炭素雰囲気下でのカップリング反応、第 88 回日本化学会春季年会、4PB-085、東京、2008,3,29
14) 河端泰輝、上西祐平、西山 豊、塩基存在下、ジスルフィドを用いたアルキンのモノチオ化反応、第 88 回日本化学会春季年会、4PB-049、東京、2008,3,29
15) 池田定達、西山 豊、一酸化炭素-セレン触媒反応系を利用した脂肪族ニトロ化合物の還元反応、第 88 回日本化学会春季年会、4PB-038、東京、2008,3,29
16) 今井 悠介、西山 豊、無水ベンゼンセレン酸を用いた芳香族イソシアネートのベンゾキノイミン誘導体への変換反応、第 88 回日本化学会春季年会、3H4-13、東京、2008,3,28
17) 神田栄司、吉村篤志、西山 豊、環状セレナイトを用いたアルキン類の酸化反応、第 88 回日本化学会春季年会、3H4-12、東京、2008,3,28
18) 湯浅拓実、西山 豊、金属ランタン存在下、gem-ジハロアルカンとアリルアルコール誘導体の反応、第 88 回日本化学会春季年会、2H3-50、東京、2008,3,27
19) 小熊友也、西山 豊、セシウム塩触媒存在下、ジフェニルジカルコゲニドを用いたカルボニル化合物の α -フェニルカルコゲニド化反応、第 88 回日本化学会春季年会、1H4-34、東京、2008,3,26
20) 小熊友也、大西晴子、西山 豊、セシウム塩触媒存在下、アルキンとジフェニルジカルコゲニドとの反応、第 34 回有機典型元素化学討論会、57A、大阪、2007,12,15
21) 今井悠介、西山 豊、芳香族イソシアネートと無水ベンゼンセレン酸の反応、第 34 回有機典型元素化学討論会、P-04、大阪、2007,12,13
22) 神田栄司、西山 豊、環状セレナイトを用いたアルコール類の酸化反応、第 34 回有機典型元素化学討論会、P-03、大阪、2007,12,13
23) Yuya Koguma, Haruko Ohnishi, and Yutaka Nishiyama, Cesium Salt Catalyzed

Bisphenylchalcogenation of alkynes with Diphenyl Dichalcogenides, 54th Symposium on Organometallic Chemistry, PB-168, Hiroshima, 2007,10,27
24) Yutaka Nishiyama and Chisato Katahira, A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF 1,3-OXATHIOLAN-2-ONES BY THE REACTION OF OXIRANES WITH CARBON MONOXIDE AND SULFUR, 22nd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, P-5, Saitama, 2007,8,20
25) Yutaka Nishiyama, Kouichi Inazawa and Ken Maehira, The Novel Catalytic Ability of Selenium: Formation of Dithiocarbonates by the Reaction of Disulfide with Carbon Monoxide, Second Core to Core Symposium on Main Group Element Chemistry, P-21, Tokyo, 2007,8,7
26) Yutaka Nishiyama, Toshiyasu Akiyoshi, and Ryoma Narishige, Lanthanum Metal-Assisted Reaction of Diaryl ketones with Alkyl Aryl Ketones under Carbon Dioxide, 14th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis, P-201, Nara, 2007,8,3
27) 西山 豊、有機合成化学への希土類金属の利用 - 特徴ある反応をめざして -、第 34 回有機反応懇談会、大阪、2007,7,27
28) Yutaka Nishiyama and Ryoma Narishige: Lanthanum Metal-Assisted Reaction of Diaryl ketones with Dialkyl Aryl Ketones under Carbon Dioxide, XXII International Conference on Organometallic Chemistry, P-446, Zaragoza, 2007,7,26
29) 西山 豊、二宮雅史、成重良麻、二酸化炭素の反応制御作用：金属ランタンを用いたジアリールケトンの新規カップリング反応、第 23 回希土類討論会、2C-13、大阪、2007,5,26
30) 小熊友也、大西晴子、西山 豊、セシウム塩存在下、ジフェニルジカルコゲニドとアルキンの反応、第 87 回日本化学会春季年会、4D3-09、大阪、2007,3,28
31) 今井悠介、西山 豊、無水ベンゼンセレン酸を用いたイソシアネートからのナイトレノイドの発生法、第 87 回日本化学会春季年会、3PB-185、大阪、2007,3,27
32) 湯浅拓実、西山 豊、金属ランタンを用いる gem-ジハロアルカンからのカルベンの発生、第 87 回日本化学会春季年会、3PB-211、大阪、2007,3,27
33) 秋吉利泰、西山 豊、二酸化炭素雰囲気下、金属ランタンを用いたジアリールケトンとアルキルアリールケトンのカップリング

反応、第 87 回日本化学会春季年会、2D7-04、
大阪、2007,3,26

34) 板井基和、西山 豊、レニウム触媒を用
いたイミンとアリルシランの反応、第 87 回
日本化学会春季年会、2D7-19、大阪、
2007,3,26

35) 神田栄司、西山 豊、環状セレンイトを
用いたアルコール類の酸化反応、第 87 回日
本化学会春季年会、2D3-49、大阪、2007,3,26

6. 研究組織

(1) 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