

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550100

研究課題名(和文) ビニリデン金属錯体を鍵中間体とするレジオ選択的炭素-炭素結合生成反応の開発

研究課題名(英文) Studies on the Regioselective Carbon-Carbon Formation Reactions via the Vinylidenemetal Complexes as a Key Intermediate

研究代表者

福本 能也 (Fukumoto, Yoshiya)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50273595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：本申請者はビニリデン金属錯体を鍵中間体とする新しい炭素-炭素結合生成反応の研究を行った。その結果、末端アルキンとイミンとの反応において、従来とは異なる型の反応が進行することを見出した。すなわち、従来ではプロパルギルアミン誘導体が生成するのに対し、レニウム触媒を用いることによりアリルアミンが得られることが分かった。この反応は様々な官能基を有する末端アルキンを用いることができる。また反応機構の研究も行い、ビニリデン錯体中間体を経ていることに矛盾しない結果を得た。

研究成果の概要(英文)：I have studied the new carbon-carbon bond reactions via the formation of the vinylidenemetal complex as a key intermediate. For example, I found the reaction of terminal alkynes with imines in the presence of rhenium complex as a catalyst leading to the formation of allylamines. Mechanistic studies for the present reaction were consistent with the proposed reaction mechanism involving the vinylidenerhenium intermediate.

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：ビニリデン金属錯体 炭素-炭素結合生成 レニウム 末端アルキン イミン アリルアミン

1. 研究開始当初の背景

有機化合物の分子変換反応において、2種類もしくはそれ以上の生成物が得られる可能性がある場合、その反応経路を吟味し、通常は最も生成し易い化合物を選択的に得るように研究が進められる。一方、選択的に得ることが難しい化合物に関しては、その分子変換法が理想的か否かに関わらず、合成法として検討されないことが一般的である。しかしながら、その選択性が発現するのは全く異なる反応経路を設計することにより、これまでとは正反対の選択性で反応を進行させることも可能となる。

2. 研究の目的

本研究では末端アルキンを基質に用いた、従来とは正反対の選択性の触媒的炭素-炭素結合生成反応の開発を行う。この選択性を実現するための鍵活性種として、金属-炭素および炭素-炭素二重結合を連続的に有するピニリデン金属錯体に注目し、触媒反応を設計した。

末端アルキンを基質に用いて種々の求核剤との反応を行った場合、ほとんどの反応ではアルキン内部炭素と求核剤とが新たな結合を作った Markovnikov 型生成物を与える。一方、本申請者は末端炭素選択的なアミンの触媒的付加反応をすでに報告している。この反応では逆 Markovnikov 型の含窒素化合物が唯一の生成物として得られる。この高いレジオ選択性は、この反応の鍵中間体がピニリデン遷移金属錯体であるためと考えている。すなわち、アルキン末端炭素由来であるピニリデン遷移金属錯体の β -炭素は高い求電子性を有しているため、この炭素と種々の求核剤とが新たな結合を形成し、結果的に末端炭素選択的な分子変換反応となる。

一方、末端アルキンと求電子剤との反応では末端アルキン末端炭素と求電子剤とが新しい結合を生成し、新しいアセチレン化合物を与える。しかし上述のピニリデン生成機構において、アルキニル錯体と求電子剤との反応を反応機構中に取り込めば、アルキン内部炭素と求電子剤とが新たな結合を生成した二置換ピニリデン金属錯体が形成される。

そこで本申請者はピニリデン金属錯体の特性を活かした新しいレジオ選択的な炭素-炭素結合生成反応の開発を行った。

3. 研究の方法

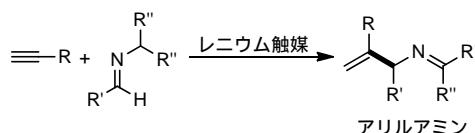
本研究では炭素-窒素二重結合を有するイミンを用いて反応を設計した。イミン炭素は求電子剤として、かつ、イミン窒素は求核剤として作用することが古くから知られているからである。様々な遷移金属錯体、特にロジウム、ルテニウム、イリジウム、レニウム等の、末端アルキンとの反応でピニリデン金属錯体が生成することが知られている遷移金属錯体を中心に検討を行った。

4. 研究成果

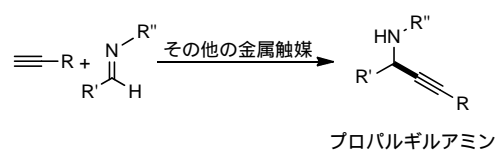
種々検討を行った結果、末端アルキンとイミンとの反応をレニウム触媒存在下で行うと、アリルアミン誘導体が得られることを見出すに至った。これは従来の末端アルキンとイミンとの遷移金属触媒反応であるプロパルギルアミン生成反応とは全く異なるものである(図1)。

図1

本研究で見出した反応



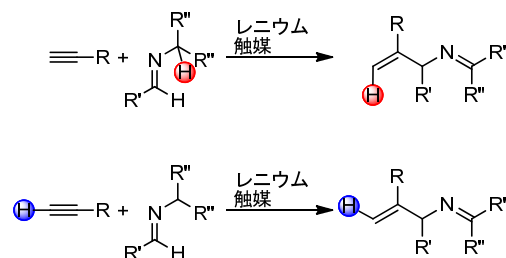
(参考)従来の型の反応



本反応はレニウム触媒に特有の反応である。他にロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金等を中心金属に有する遷移金属錯体を触媒に用いて実験を行ったが、いずれの触媒でも図1の生成物は全く得られなかった。本反応は1級、2級アルキル基、および芳香族基置換末端アルキンで目的生成物を得た一方、3級アルキル基置換アセチレンではプロパルギルアミンが生成した。また、様々な官能基、例えばエステル基、アミド基、シアノ基、エーテル基、ヒドロキシ基、アミノ基等を有する末端アルキンも適用可能であった。イミンはアルデヒド由来のものでは問題なく反応は進行したが、ケトン由来のイミンでは全く反応が進行しなかった。これは今後の検討課題である。また本反応を触媒的不斉合成に展開することも予定している。

本反応を応用して、従来の方法では合成が難しい、重水素が一つだけ置換したアリルアリルアルコール誘導体を立体選択的に作り出すことに成功した(図2)。

図2



上記の研究成果はすでに Journal of the American Chemical Society 誌に速報として発表した。また国内外のいくつかの学会においても口頭発表をおこなった。

本研究は、末端アルキンと求電子剤との新しい型の触媒反応である。今回得られた知見を精査し、斬新なアイデアを持って触媒反応を設計したことにより、予備実験の段階ではあるが、従来にはない型の触媒反応を開発しつつある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 9 件)

福本 能也、大條 正人、茶谷 直人、Rhenium(I)-Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Imines Leading to Allylamine Derivatives、Pure and Applied Chemistry、査読有、86 巻、2014、pp. 283-289

DOI:10.1515/pac-2014-5003

福本 能也、大前 彰宏、平野 雅也、茶谷 直人、Rhodium-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydrohydrazination of Terminal Alkynes with *N*-Alkyl- and *N,N*-Dialkylhydrazines、Asian Journal of Organic Chemistry、査読有、2 巻、2013、pp. 1036-1039

DOI:10.1002/ajoc.201300188

長谷川 奈央、柴田 要、Charra Valentine、井上 聡、福本 能也、茶谷 直人、Ruthenium-Catalyzed Cyclocarbonylation of Aliphatic Amides through the Regioselective Activation of Unactivated C(sp³)-H Bonds、Tetrahedron、査読有、69 巻、2013、pp. 4466-4472

DOI:10.1016/j.tet.2013.02.006

中江 隆博、安永 智彦、神谷 元暢、福本 能也、茶谷 直人、Skeletal Reorganization of Enynes Catalyzed by a Ru(II)-Ru(III) Mixed-Valence Complex under an Atmosphere of O₂ or CO、Chemistry Letters、査読有、42 巻、2013、pp. 1565-1567

DOI:10.1246/cl.130785

福本 能也、大條 正人、茶谷 直人、Rhenium-Catalyzed Regio- and Stereoselective Addition of Imines to Terminal Alkynes Leading to *N*-Alkylideneallylamines、Journal of the American Chemical Society、査読有、134 巻、2013、pp. 8762-8765

DOI:10.1021/ja3022818

柴田 要、長谷川 奈央、福本 能也、茶谷 直人、Ruthenium-Catalyzed Carbonylation of ortho C-H Bonds in Arylacetamides: C-H Bond Activation Utilizing a Bidentate-Chelation System、ChemCatChem、査読有、4 巻、2012、

pp. 1733-1736

DOI:10.1002/cctc.201200352

長谷川 奈央、Charra Valentine、井上 聡、福本 能也、茶谷 直人、Highly Regioselective Carbonylation of Unactivated C(sp³)-H Bonds by Ruthenium Carbonyl、Journal of the American Chemical Society、査読有、133 巻、2011、pp. 8070-8073

DOI:10.1021/ja2001709

塩田 博崇、阿野 勇介、相原 佳典、福本 能也、茶谷 直人、Nickel-catalyzed Chelation-Assisted Transformations Involving Ortho C-H Bond Activation: Regioselective Oxidative Cycloaddition of Aromatic Amides to Alkynes、Journal of the American Chemical Society、査読有、133 巻、2011、pp. 14952-14955

DOI:10.1021/ja206850s

福本 能也、萩原 基之、木梨 冬子、茶谷 直人、Switch in Stereoselectivity Caused by the Isocyanide Structure in the Rhodium-Catalyzed Silylimination of Alkynes、Journal of the American Chemical Society、査読有、133 巻、2011、pp. 10014-10017

DOI:10.1021/ja202881y

[学会発表](計 5 件)

福本 能也、ピニリデン金属錯体を鍵中間体とする新規触媒反応、愛媛大学用化学科セミナー第 198 回シンポジウム、2014 年 1 月 24 日、愛媛大学南加記念ホール

福本 能也、Rhenium(I)-Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Imines Leading to Allylamine Derivatives、17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis、2013 年 7 月 29 日、Lincoln Center、Fort Collins、Colorado、USA

福本 能也、Rhenium(I)-Catalyzed Reaction of Terminal Alkynes with Imines Leading to Allylamine Derivatives、the 7th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia、2012 年 12 月 13 日、Nanyang Technological University、Singapore

福本 能也、レニウム触媒による、末端アルキンとイミンからのアリルアミン生成反応、第 59 回有機金属化学討論会、2012 年 9 月 15 日、大阪大学コンベンションセンター

福本 能也、Catalytic C-C Bond Formations via Vinylidene Metal Complexes、Biology and Chemistry for Green Growth、2012 年 3 月 13 日、千里ライフサイエンスセンター

6 . 研究組織

(1)研究代表者

福本 能也 (FUKUMOTO, Yoshiya)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：5 0 2 7 3 5 9 5