

助成番号	070971	6 - 2
------	--------	-------

研究成果報告書

(国立情報学研究所民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		第4周期遷移金属触媒による炭素-水素結合の新規変換法の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Forth-Row Transition Metal-Catalyzed Transformations via C-H Bond Activation			
研究氏 代 表 者	カタカナ CC	姓) クニノブ	名) ヨウイチロウ	研究期間 B	2007 ~ 2008 年
	漢字 CB	國信	洋一郎	報告年度 Y	2009年度
	ローマ字 CZ	Kuninobu	Yoichiro	研究機関名	岡山大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻・助教			
<p>概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。ワープロ作成原稿の切り貼りで結構です。)</p> <p>高効率化学変換反応を実現するためのカギの1つとして、C-H結合活性化を経る化学変換反応が注目されている。我々のグループでは、第4周期遷移金属であるマンガンやレニウム触媒によるC-H結合の直接の変換反応についていくつか報告している。今回、C-H結合への不飽和分子の挿入反応を錯体合成に応用することに成功した。配位子前駆体の構築と錯形成が連続的に進行し、Cp-Re錯体が良好な収率で得られた (<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2008, <i>130</i>, 14062)。</p> <p>炭素-炭素結合切断による変換法の開発は、高効率な有機合成を目指すときの重要な課題の1つである。我々はすでに、レニウム触媒によるひずみのない環状の炭素-炭素単結合へのアルキンの挿入反応に成功している。同様の反応がマンガン触媒によっても進行することを見いだした (<i>Chem. Asian J.</i> 2009, <i>4</i>, 1424-1433)。</p> <p>レニウム触媒を用いることにより、環状のみならず鎖状のβ-ケトエステルの炭素-炭素単結合にもアセチレン三重結合を挿入できること、さらに環化反応がおこり2-ピラノン誘導体を位置選択的に合成できることを見いだした。マンガン触媒 MnBr(CO)₅を用いた場合にも同様の反応が進行した。この反応を利用し、β-ケトエステル上の置換基を替えることにより可能な、多置換ベンゼンの位置選択的な構築法を開発した (<i>Org. Lett.</i> 2008, <i>10</i>, 3133)。</p> <p>我々は、マンガン触媒存在下、β-ケトエステルと末端アルキンを反応させることにより、四置換ベンゼンが位置選択的に生成することを見いだした。この反応では、アルキン由来の2つの置換基がパラ位選択的に導入できることが特徴である (<i>Org. Lett.</i> 2008, <i>10</i>, 3009)。</p> <p>レニウム触媒存在下、2-プロピニルアルコール類と各種求核剤を反応させることにより、脱水を伴うカップリング反応が進行することを見いだした。この反応により、穏やかな条件下、C-C, C-O および C-S 結合を構築することができた。 (<i>Chem. Lett.</i> 2008, <i>37</i>, 878)。</p> <p>以上、これらの研究は住友財団による研究助成を受けることにより遂行することができました。この場を借りて、住友財団の関係者の皆様に感謝いたします。</p>					
キーワード FA	マンガン	レニウム	C-H 結合活性化	C-C 結合切断	

(以下は記入しないでください)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA							
研究機関番号 AC					シート番号							

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入して下さい）									
雑誌	論文標題 GB	Manganese-Catalyzed Construction of Tetrasubstituted Benzenes from 1,3-Dicarbonyl Compounds and Terminal Acetylenes							
	著者名GA	Kuninobu, Y.; Nishi, M.; Yudha, S. S.; Takai, K.	雑誌名GC	<i>Organic Letters</i>					
	ページGF	3009~3011	発行年GE	2	0	0	8	巻号GD	10
雑誌	論文標題 GB	Rhenium-Catalyzed Synthesis of Multisubstituted Aromatic Compounds via C-C Single Bond Cleavage							
	著者名GA	Kuninobu, Y.; Takata, H.; Kawata, A.; Takai, K.	雑誌名GC	<i>Organic Letters</i>					
	ページGF	3133~3135	発行年GE	2	0	0	8	巻号GD	10
雑誌	論文標題 GB	Rhenium-Catalyzed Coupling of 2-Propynyl Alcohols and Several Nucleophiles via Dehydration							
	著者名GA	Kuninobu, Y.; Ueda, H.; Takai, K.	雑誌名GC	<i>Chemistry Letters</i>					
	ページGF	878~879	発行年GE	2	0	0	8	巻号GD	37
雑誌	論文標題 GB	Synthesis of Cp-Re Complexes via Olefinic C-H Activation and Successive Formation of Cyclopentadienes							
	著者名GA	Kuninobu, Y.; Nishina, Y.; Matsuki, T.; Takai, K.	雑誌名GC	<i>Journal of the American Chemical Society</i>					
	ページGF	14062~14063	発行年GE	2	0	0	8	巻号GD	130
雑誌	論文標題 GB	Rhenium- and Manganese-Catalyzed Insertion of Alkynes into a Carbon-Carbon Single Bond of Cyclic and Acyclic 1,3-Dicarbonyl Compounds							
	著者名GA	Kuninobu, Y.; Kawata, A.; Nishi, M.; Yudha S. S., Chen, J.; Takai, K.	雑誌名GC	<i>Chemistry - an Asian Journal</i>					
	ページGF	1424~1433	発行年GE	2	0	0	9	巻号GD	4
欧文概要EZ（ワープロ作成原稿の切り貼りで結構です。）									
<p>Treatment of an α,β-unsaturated ketimine with an α,β-unsaturated carbonyl compound in the presence of a rhenium complex, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, gave a cyclopentadienyl-rhenium complex. This reaction proceeds via rhenium-catalyzed C-H bond activation of an olefinic C-H bond, insertion of an α,β-unsaturated carbonyl compound into a Re-C bond of the alkenylrhenium intermediate, intramolecular nucleophilic cyclization, reductive elimination, elimination of aniline to give a cyclopentadiene derivative, followed by the formation of a cyclopentadienyl-rhenium complex from the cyclopentadiene derivative and the rhenium complex.</p> <p>Treatment of alkynes with cyclic and acyclic 1,3-dicarbonyl compounds in the presence of a catalytic amount of a rhenium or manganese complex gave ring expanded and carbon-chain extension products, respectively. In these reactions, alkynes inserted into a non-strained carbon-carbon single bond of 1,3-dicarbonyl compounds. By the addition of MS4A instead of a catalytic amount of an isocyanide, the ring expansion reaction was also promoted.</p> <p>A reaction between a β-keto ester and an acetylene in the presence of a rhenium complex, $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{thf})]_2$, as a catalyst, provided a 2-pyranone derivative in excellent yield via retro-aldol reaction (C-C single bond cleavage). By adding an acetylene bearing ester group(s) after the formation of 2-pyranones, an aromatization reaction proceeded and multi-substituted aromatic compounds were obtained in good to excellent yields.</p> <p>Treatment of β-keto esters with terminal acetylenes in the presence of a catalytic amount of a manganese complex, $\text{MnBr}(\text{CO})_5$, and molecular sieves, gave multi-substituted aromatic compounds in good to excellent yields. This reaction is [2+2+2] cycloaddition of β-keto esters and two equivalents of terminal acetylenes with dehydration. In the case of a 1,3-diketone, the corresponding acetophenone derivative and its deacylated compound can be synthesized selectively.</p> <p>Treatment of propargyl alcohols with several nucleophiles in the presence of a catalytic amount of a rhenium complex, $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{thf})]_2$, gave coupling products via dehydration. In these reactions, C-C, C-O, and C-S bonds can be constructed under mild conditions.</p>									