

研究成果報告書

(国立情報学研究所の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	ニッケル錯体触媒を利用した3成分反応による1,5-エンインの1段階合成法の確立				
研究テーマ (欧文) AZ	Synthesis of 1,5-enyne by three-component reaction using nickel complex catalyst				
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓)	名)	研究期間 B	2009 ~ 2010 年
	漢字 CB	緒方	賢一	報告年度 YR	2011 年
	ローマ字 CZ	Ogata	Kenichi	研究機関名	中央大学理工学部
研究代表者 CD 所属機関・職名	中央大学理工学部・助教				
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>遷移金属錯体触媒を用いた多成分反応は、シンプルな3分子以上の分子から一段階で複雑な生成物を合成できることから、非常に効率的な反応として注目されている。本研究課題において、我々はニッケル錯体触媒を用いる事によって、異なる3つの分子による新規の3成分反応の開発と発展を行った。</p> <p>ニッケル/ホスフィン錯体触媒下により、嵩高い末端シリルアセチレンを用いる事によって、内部アルキンとノルボルネンの3つの分子の組み合わせによる選択的な3成分反応が進行し、1,5-エンインが得られた。この反応は、直接、2分子のアルキンと1分子のアルケンから1,5-エンインを合成できる初めての反応である。また、この応用で、2分子の末端アルキンと内部アルキンによるアルキンの3成分交差3量化反応にも成功し、この場合は対応するジエンインが得られる反応も見出した。このように、2種類の末端アルキンを用いている場合、通常は、混合物が生成してしまうと考えられるが、末端アルキンとして嵩高いシリルアセチレンを組み合わせる事によって選択的に1種類の生成物のみを与える事が分かった。また、本課題の際に、ニッケル/カルベン錯体触媒を用いる事によって、シラン存在下、メチレンシクロプロパンとアルデヒドとの反応によってシリル保護されたアリルアルコールが生成する新しい反応を見出す事にも成功した。この反応は、反応性の高いメチレンシクロプロパンのシクロプロパン環の環開裂を利用した反応であり、将来的には不斉反応への適応も期待できる。</p>					
キーワード FA	ニッケル錯体触媒	3量化反応	還元的カップリング		

(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ください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Nickel-Catalyzed Ring-Opening Three-Component Coupling of Methylene cyclopropane with Aldehydes and Silanes							
	著者名 ^{GA}	Kenichi Ogata <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters					
	ページ ^{GF}	4536~4539	発行年 ^{GE}	2	0	1	0	巻号 ^{GD}	12巻, 20号
雑誌	論文標題 ^{GB}	Highly Chemoselective Nickel-Catalyzed Three-Component Cross-Trimerization between Two Distinct Terminal Alkynes and an Internal Alkyne							
	著者名 ^{GA}	Kenichi Ogata <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters					
	ページ ^{GF}	122~125	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	13巻, 1号
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 ^{EZ}

Transition metal-catalyzed multi-component reactions that produce complex molecules from three or more simple compounds in one operation have become an increasingly importance method for C-C bond formation in organic syntheses. In this research, we developed nickel-catalyzed three-component reaction using three distinct organic molecules leading to unsaturated products.

The selective three-component reaction between triisopropylsilylacetylene, internal acetylene and norbornene proceeded to give the 1,5-enyne using nickel/phosphine catalyst. This reaction is first example for direct method for synthesis of 1,5-enyne using two alkynes and an alkene. The reaction between two terminal alkynes and an internal alkyne also proceeded to yield the corresponding dienyne compound in high selectivity. In case of the reaction between methylenecyclopropane, aldehyde and silane, silylated allylic alcohol was produced via proximal C-C bond cleavage of methylenecyclopropane ring.