

# ニオブ錯体触媒によるシクロペンタジエン誘導体の短段階合成

工学研究科 応用化学専攻

教授 劔 隼人

 [https://researchmap.jp/h\\_tsu](https://researchmap.jp/h_tsu)


## 研究の概要

有機合成分野や錯体化学分野において有用な有機化合物の一つであるシクロペンタジエンの短段階合成法として、アルキンとシクロプロペンを用いる新規ニオブ錯体触媒反応を開発した。計算化学的な方法を用いて、また、重要な反応中間体を実験的に単離することで、今回新たに見出した触媒反応の詳細を明らかにし、ニオブ錯体とアルキン、シクロプロペンが1分子ずつ反応して生じる5員環メタラサイクル錯体が含まれることを明らかにした。

## 研究の背景と結果

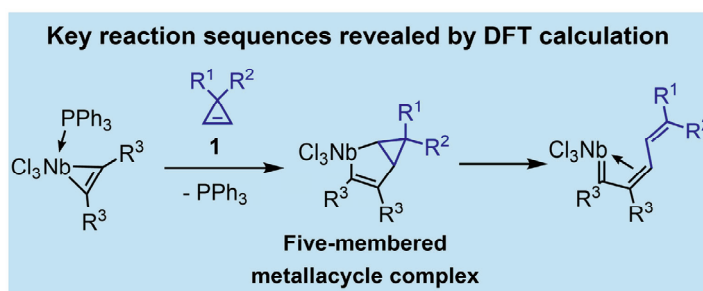
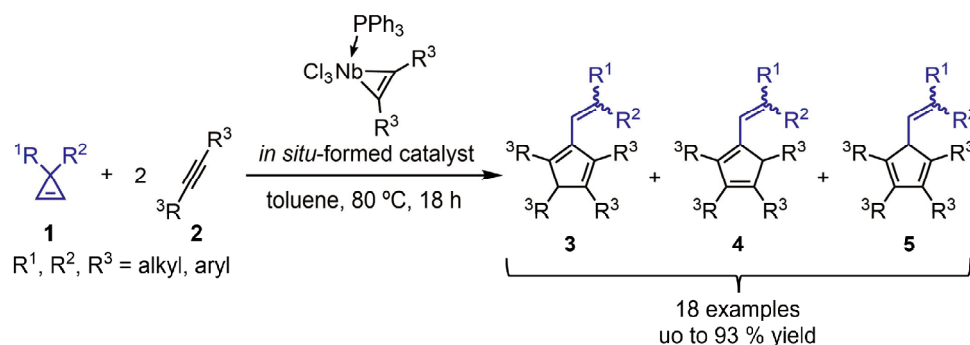
有機合成化学において、炭素5個からなる環構造であるシクロペンタジエンは有用な合成中間体であり、そのアニオンであるシクロペンタジエニルアニオンは安定な芳香族アニオンとして金属錯体におけるアニオン性配位子として重要な役割を担っている。このように有用な化合物であるが、その合成法は多段階を必要とし、多くの場合に様々な異性体などの副生成物を生じる。従って、いかに簡便な原料から、狙いとする構造を選択的かつ短段階で合成するかが非常に重要となる。今回、5員環形成のための原料としてアルキンとシクロプロペンを用い、触媒として低原子価ニオブ錯体を活用することで、原子効率に優れ、高選択的にシクロペンタジエンが得られることを見出した。さらに、得られたシクロペンタジエンを脱プロトン化して得られるシクロペンタジエニルアニオンは実際に金属錯体の配位子として活用できることを、フェロセン誘導体を合成することを通じて実証した。

本触媒反応が選択的に進行するカギは、異なる二つの基質をニオブ金属上に取り込み中間体として5員環メタラサイクル錯体を形成する段階にある。計算化学的手法により反応経路を探索した結果、本反応はアルキン配位錯体に対するシクロプロペンの挿入過程を含んでおり、

この反応がアルキン二分子、もしくはシクロプロペン二分子が関与する場合と比較してエネルギー的に有利であることから高選択性が発現する。さらに、この中間体が異性化してβ不飽和アルキリデン種を与えることにより、もう一分子のアルキンが取り込まれ、最終生成物であるシクロペンタジエンが得られることを見出した。このことは、あらかじめアルキンが配位したニオブ錯体を用い、シクロプロペン、および他のアルキンを加えた場合に3成分の原料からなるシクロペンタジエンが得られる、という実験結果を説明することができる。このように、実験から裏付けられる各種データや計算化学的手法を用いて反応機構の詳細を明らかにするための検討を通じて、様々な分子が関与する触媒反応の中での各成分が果たす役割を明らかにし、高選択性を発現する触媒活性種がどのようにして生じるかを明らかにした。

## 研究の意義と将来展望

複雑な構造からなる有機化合物をできるだけ単純な基質から短段階で合成する反応の開発は、反応工程の短縮に伴う廃棄物の削減や消費エネルギーの削減につながるなど、物質製造の環境負荷低減につながる重要な研究対象である。特に穏やかな条件で原子効率高く目的物を得るための触媒反応開発は、有機合成化学の観点から炭素循環に貢献しうる科学技術となる。シクロペンタジエンを合成するための手法は様々な開発されてきたが、複雑な原料を用いることや、余分な副生成物を伴うことから、原子的に全く無駄のない合成法が求められてきた。今回開発した方法により得られるシクロペンタジエンは、実際に金属錯体の配位子として活用できることも見出しており、従来にはない多様なシクロペンタジエニル錯体を合成するうえでの有用な原料となる。本手法でのみ初めて得られるシクロペンタジエンもあることから、新たな配位子として活用することで従来にはない機能や特性を有する金属錯体へと展開できると考え、研究を進めている。



特 許

論 文

Akiyama, Takuya; Tsurugi, Hayato et al. Synthesis of multisubstituted cyclopentadiene derivatives from 3,3-disubstituted cyclopropenes and internal alkynes catalyzed by low-valent niobium complexes. *Journal of the American Chemical Society*. 2024, 146(49), 33338-33348. doi: 10.1021/jacs.4c06551

参 考 URL

<https://htosakaeng.wixsite.com/my-site-1>

キ ー ワ ー ド

均一系触媒、有機合成反応、短段階合成