

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		新規三連続触媒系による多置換キノン精密合成プロセスの開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Synthesis of Highly Substituted Quinones via Sequential Catalytic Process			
研究氏 代表 名 者	カタカナ CC	姓)ヤマモト	名)ヨシヒコ	研究期間 B	2007 ~ 2009 年
	漢字 CB	山本	芳彦	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	YAMAMOTO	YOSHIHIKO	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学 大学院 工学研究科 准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p><i>p</i>-キノン類は、生体内電子伝達系における電子受容体として重要な役割を担うのみならず、色素・酸化剤や錯体配位子としても用いられ、極めて応用範囲の広い機能分子といえる。適切な芳香族前駆体の酸化によって <i>p</i>-キノン類は得られるが、多置換芳香族化合物の合成が古典的芳香族置換反応に依存しているため、多段階の合成経路が必要であり、望みの置換様式が選択的に得られないことも少なくない。そこで本研究課題では、興味深い生理活性を有する数種類の天然物に共通して見いだされるジヒドロフラン縮環ナフトキノン骨格の構築を念頭に置き、ルテニウム触媒環化付加反応と、銅触媒Ullmannカップリング反応を連続して用いる新規キノン合成法を開発した。</p> <p>出発物質となるジヨードジインは、対応するジプロパルギルエーテルの銀触媒C-H直接ヨウ素化で得られることを既に報告しているが、モルホリンを反応促進剤とする手法を適用することでより大きなスケールでの原料供給を可能にした。ジヨードジインと各種アルキンとの環化カップリング反応は、当グループで開発されたルテニウム触媒法により穏和な条件下に達成され、望のジヨードベンゼン類が高収率に得られた。さらに、ヨウ化銅とフェナントロリン配位子を組み合わせた触媒を用い、マイクロ波照射下にメタノールとのUllmannカップリング反応を進行させ、ひきつづく酸化反応により <i>p</i>-キノンへと変換した。</p> <p>最終目的であるジヒドロフラン縮環ナフトキノン骨格は、アリルアルコールとの二重Ullmannカップリング反応、二重Claisen転位反応、鉄触媒空気酸化、およびGrubbs触媒閉環メタセシス反応を順次行い構築することに成功した。</p> <p>このように、ルテニウムと銅を用いる二種類の触媒的カップリング反応に加え、熱転位反応や空気酸化および触媒的メタセシス反応といった低環境負荷プロセスを組み合わせ、効率的な縮環キノン骨格構築法を開発できた。</p>					
キーワード FA	触媒反応	多成分カップリング	キノン	生理活性天然物	

(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	Synthesis of 2,5-Dihydrofuran-Fused Quinones from Ether-Tethered Diiododiene							
	著者名 GA	Yoshihiko Yamamoto et al.	雑誌名 GC	The Journal of Organic Chemistry					
	ページ GF	4324~4328	発行年 GE	2	0	0	9	巻号 GD	74 巻 11 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	
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

Benzo- and naphthoquinones fused by a 2,5-dihydrofuran ring have not received significant attention, although these ring systems are found in intriguing bioactive natural products. This is probably because of the deficiency of viable routes to these molecular frameworks. We hence developed new methods to synthesize isobenzofuranquinone derivatives by utilizing powerful transition-metal-catalyzed transformations. The starting materials are diiodophthalans, which can be readily prepared via Ru-catalyzed [2 + 2 + 2] cycloaddition of an ether-tethered diiodoalkyne with alkynes. We first used the Ullmann coupling reaction of the diiodophthalans with methanol under MW irradiation to obtain hydroquinone derivatives, which were then oxidized to deliver desired isobenzofuran-4,7(1*H*,3*H*)-diones. Moreover, the Ullmann coupling reaction with allyl alcohol afforded a diallyl ether, which was further transformed into 1,3-dihydronaphtho[2,3-*c*]furan-4,9-dione by means of Claisen rearrangement, Fe-catalyzed aerobic oxidation, RCM using 1*G* Grubbs catalyst, and aromatization with DDQ. All products obtained herein are previously unknown compounds and were adequately characterized.