

## 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		遷移金属触媒反応を用いる多置換芳香族化合物の迅速かつ効率的な合成法の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Short and efficient synthesis of polysubstituted benzenes via transition-metal-catalyzed reactions			
研究氏 代表名 者	カカナ CC	姓)マツダ*	名)効利	研究期間 B	2013~ 2014 年
	漢字 CB	松田	学則	報告年度 YR	2015年
	ローマ字 CZ	MATSUDA	TAKANORI	研究機関名	東京理科大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		東京理科大学理学部第一部応用化学科・准教授			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>遷移金属触媒による炭素-水素結合の官能基化は近年盛んに研究されている。また、炭素-炭素結合の切断を伴う分子変換反応についても同様に注目を集めている。多置換芳香族化合物は、機能性材料、医薬品などに広く用いられており、その合成法の開発は重要な研究課題であることから今回、炭素-水素、炭素-炭素結合の切断を伴う芳香環構築反応の開発に取り組んだ。その結果、いくつかの新規芳香環構築反応の開発に成功した。</p> <p>1. 1-アルキリデン-2-アリーールヒドラジンとアルキンを Rh(III)触媒存在下で反応させたところ、C-H および N-N 結合の切断を伴う環化反応が進行し、インドールを与えた。</p> <p>2. Rh(III)触媒存在下、置換無水マレイン酸とアルキンを反応させたところ脱カルボニル化を伴うカップリング反応が進行し、<math>\alpha</math>-ピロン誘導体を与えた。</p> <p>3. 次に、同様の条件下、置換無水マレイン酸と 1,6-ジインを反応させたところ、脱カルボニル化を伴うカップリング反応によって生成した <math>\alpha</math>-ピロンとアルキンとの分子内[4+2]環化付加/脱炭酸によって五置換、六置換ベンゼンを与えた。</p> <p>4. 2-アルキニルフェニル(アルキニル)ケトン Au 触媒およびジフェニルスルホキシドなどの酸化剤存在下で反応させたところ、酸化的な環化反応が進行し、2-アシル-1-ナフトールを与えた。</p> <p>5. 1,4-エンインの Rh(I)触媒によるアリーール化は、1,4-Rh 移動を経由して進行し、1-アルキリデンインダンを与えた。光学活性配位子を用いて反応を行ったところ、ベンジル位に不斉四級炭素を有するインダンが得られた。</p> <p>6. <math>\beta</math>-アリーール-<math>\alpha, \beta</math>-不飽和エステル部位を有するアリーールボロン酸エステルの Rh(I)触媒反応を行ったところ、1,4-Rh 移動を経由するスピロ環化反応が進行し、スピロビインダノンを与えた。</p> <p>7. (ピリジルメチレン)シクロブタンを Wilkinson 触媒存在下で反応させたところ、形式的な C-H/C-C 結合メタセシスが進行し、1-アルキリデンインダンを与えた。</p>					
キーワード FA	有機合成	芳香族化合物	触媒反応		

(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 <sup>GB</sup>	Rhodium(III)-catalysed decarbonylative coupling of maleic anhydrides with alkynes							
	著者名 <sup>GA</sup>	Takanori Matsuda	雑誌名 <sup>GC</sup>	RSC Advances					
	ページ <sup>GF</sup>	37138~37141	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	4	巻号 <sup>GD</sup>	4, 70
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Rhodium-catalysed arylyative annulation of 1,4-enynes with arylboronic acids							
	著者名 <sup>GA</sup>	Takanori Matsuda	雑誌名 <sup>GC</sup>	Organic & Biomolecular Chemistry					
	ページ <sup>GF</sup>	702~705	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	5	巻号 <sup>GD</sup>	13, 3
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	A rhodium(I)-catalysed formal intramolecular C–C/C–H bond metathesis							
	著者名 <sup>GA</sup>	Takanori Matsuda	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chemical Communications					
	ページ <sup>GF</sup>	7393~7396	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	5	巻号 <sup>GD</sup>	51, 34
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

In this study, new transition-metal-catalyzed aromatic ring construction reactions were developed.

- 1) 1-Alkylidene-2-arylhydrazines undergo annulative coupling with internal alkynes in the presence of a rhodium(III) catalyst and a copper(II) salt. The reaction proceeds through cleavage of the C–H and N–N bonds of hydrazines to afford 1,2,3-trisubstituted indole derivatives.
- 2) A formal [5 – 1 + 2] annulation reaction involves the decarbonylative coupling of substituted maleic anhydrides with internal alkynes in the presence of a rhodium(III) catalyst and a copper(II) salt, affording tri- and tetrasubstituted  $\alpha$ -pyrones.
- 3) Substituted maleic anhydrides function as synthetic equivalents of alkynes in a rhodium(III)-catalyzed reaction with 1,6-diynes to achieve a formal [2+2+2] cyclotrimerization.
- 4) The gold(I)-catalyzed oxidative cyclization of 2-alkenylphenyl alkynyl ketones employing organic oxides as oxidants furnishes 2-acyl-1-naphthols.
- 5) The rhodium(I)-catalyzed arylyative annulation of 1,4-enynes with arylboronic acids was found to proceed via an addition–1,4-rhodium migration–addition sequence, affording the corresponding 1,1-disubstituted 3-(arylmethylene)indanes.
- 6) Phenylcyclobutanes underwent skeletal reorganization in the presence of Wilkinson's catalyst to afford indanes through a cascade process involving chelation-assisted C–C bond cleavage and intramolecular C–H bond cleavage.
- 7) A rhodium(I)-catalyzed spirocyclization of arylboronic esters bearing  $\beta$ -aryl  $\alpha,\beta$ -unsaturated ester side chain includes 1,4-rhodium migration and provides a route for forming spirocyclic 1-indanones.