

## 研究成果報告書

研究テーマ (和文) AB		金属の転位反応に基づく新規触媒反応経路の開発と有用化合物の選択的合成への応用			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of New Catalytic Reaction Pathways Based on Metal Migration and Application to Selective Synthesis of Useful Compounds			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓) シンタニ	名) リョウ	研究期間 B	2018 ~ 2019 年
	漢字 CB	新谷	亮	報告年度 YR	2019 年
	ローマ字 CZ	SHINTANI	Ryo	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪大学大学院基礎工学研究科・教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>有機合成化学は、これまでに合成法のなかった化合物群を新たに創製し、新機能の開拓を実現していくという観点からも重要な研究分野である。とくに遷移金属触媒によって化学・位置・立体などの選択性を高度に制御した精密有機合成反応は、資源・エネルギーの有効利用という点において望ましいものである。</p> <p>一般に、遷移金属触媒を用いた反応では、基質となる化合物の電子的または立体的に活性化された部位が反応点となる。一方、有機分子に結合した触媒金属がその分子上の別の位置へと移動する転位反応は、基質の直接的には活性化・官能基化ができない部位を反応点にできる有力な手法である。</p> <p>このような背景のもと、本研究では、金属の転位過程を含む新しい反応経路による、有用物質創製に向けた触媒的有機合成法の開発に取り組み、主に以下の 2 つの成果を挙げることができた。</p> <p><b>(1) ロジウム の 1, 4-および 1, 5-転位 を利用した新規含ケイ素環状化合物の選択的合成</b></p> <p>ケイ素架橋 <math>\pi</math> 共役化合物は光電子材料としての利用が期待されているが、合成可能な分子骨格に制限がある。そこで、今回、ジアルキニルシランとアリアルボロン酸からロジウム触媒を用いて新たなケイ素架橋 <math>\pi</math> 共役化合物合成法の開発を行った。ロジウム の 1, 4-転位 を利用することで入手容易な原料から、新規骨格であるケイ素架橋 1, 2-ジアルケニルベンゼン類の効率的合成に成功した。また、新しい選択的な 1, 5-ロジウム転位を経る含ケイ素 6 員環化合物の合成においても成果を得ることができた。</p> <p><b>(2) パラジウム の新しい 1, 4-転位形式を経るベンゾフェナントロシリンの選択的合成</b></p> <p>これまでにほとんど合成例のない含ケイ素 6 員環構造を持つケイ素架橋 <math>\pi</math> 共役化合物の新たな効率的合成法の開発に取り組み、新しい形式での 1, 4-パラジウム転位反応を見出すことで、それを經由したベンゾフェナントロシリン類の高選択的な合成に初めて成功した。これらの化合物は蛍光発光性を示し、これを母骨格とした有用物質の創製も期待される。</p>					
キーワード FA	遷移金属触媒	転位反応	$\pi$ 共役化合物	有機ケイ素化合物	

(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 <sup>GB</sup>	Rhodium-Catalyzed Synthesis of Silicon-Bridged 1,2-Dialkenylbenzenes via 1,4-Rhodium Migration							
	著者名 <sup>GA</sup>	Miwa, T.; Shintani, R.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Organic Letters					
	ページ <sup>GF</sup>	1627~1631	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	9	巻号 <sup>GD</sup>	21
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Palladium-Catalyzed Synthesis of Benzophenanthrosilines by C-H/C-H Coupling through 1,4-Palladium Migration/Alkene Stereoisomerization							
	著者名 <sup>GA</sup>	Tsuda, T.; Kawakami, Y.; Choi, S.-M.; Shintani, R.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Angewandte Chemie, International Edition					
	ページ <sup>GF</sup>	In press	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	2	0	巻号 <sup>GD</sup>	59
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</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>	
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<sup>EZ</sup>

Transition-metal-catalyzed organic reactions involving a metal migration represent an efficient way for the synthesis of complex organic compounds from relatively simple precursors through functionalization of unreactive positions of organic molecules. In this research, we aimed to develop a new way of synthesizing functional organic compounds, particularly silicon-containing  $\pi$ -conjugated molecules, under transition-metal catalysis through the use of selective metal migration during the reaction. As a result, we achieved the first synthesis of silicon-bridged 1,2-dialkenylbenzenes from dialkynylsilanes and arylboronic acids via 1,4-rhodium migration. We also found that 1,5-rhodium migration could take place selectively in some cases to give silicon-containing 6-membered cyclic compounds. In addition, we developed the first efficient synthesis of benzophenanthrosilines by devising a new mode of 1,4-palladium migration process.