

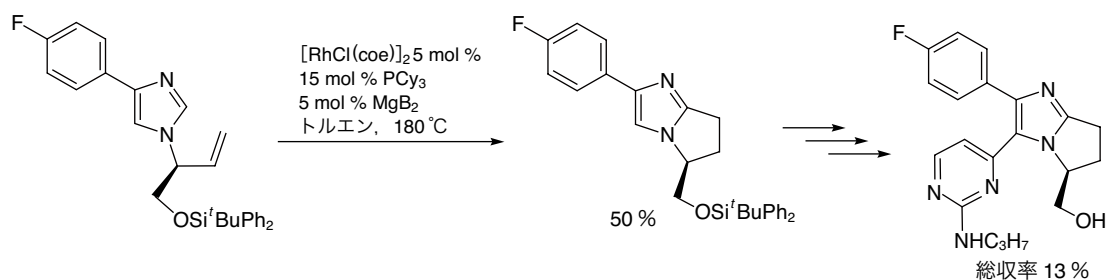
【文献 14 の解説】

(*Accounts of Chemical Research* 誌は、著者ら行ってきた研究をまとめた総合論文である。この論文のなかに、いくつかの生理活性物質の合成が紹介されている。)

カリフォルニア大学バークレー校化学科教授の Jonathan A. Ellman と Robert G. Bergman らのグループは、ロジウム触媒によるヘテロ芳香環炭素-水素結合の分子内アルケン部位への付加を経る環化反応を利用して、いくつかの生理活性化合物の合成を達成している。文献 14 のなかで紹介されている反応と、文献 14 には記載されていないが、このグループによって合成が達成させた化合物について簡単に解説する。

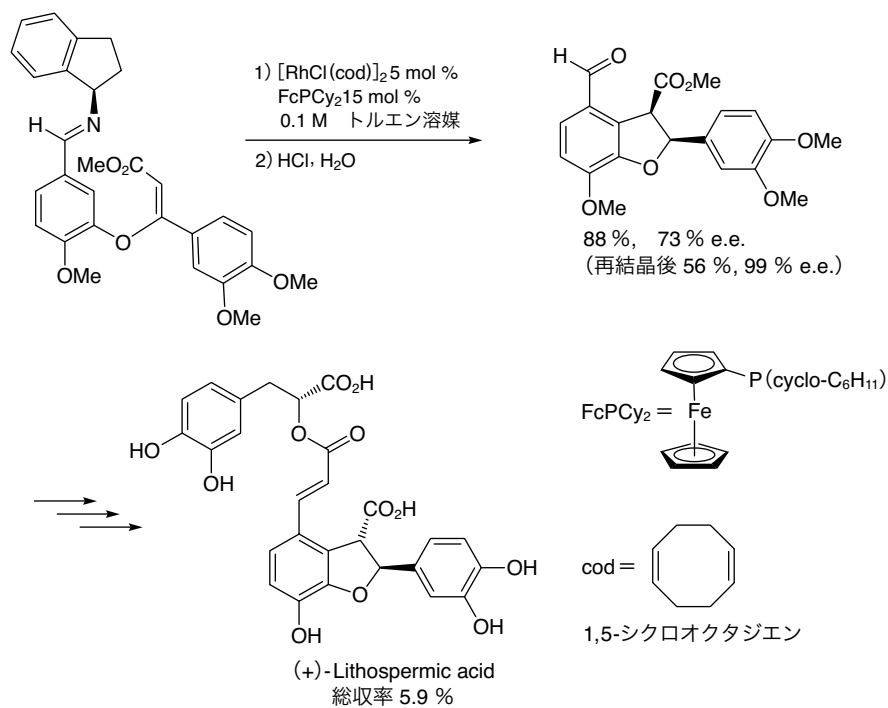
J. C. Rech, M. Yato, D. Duckett, B. Ember, P. V. LoGrasso, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 490(2007).

この論文では、c-jun N-末端キナーゼ 3 を抑制する活性をもつビスアリールイミダゾール類の合成を、ロジウム触媒を用いたイミダゾール環の炭素-水素結合の分子内アルケン部位への付加を利用して行えることが述べられている。この反応を利用すれば、11 工程、総収率 13% でキナーゼ抑制剤が合成可能である。



S. J. O'Malley, K. L. Tan, A. Watzke, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13496 (2005).

この論文では、HIV-1 インテグラーゼ抑制剤として働く (+)-Lithospermic acid を合成する際に、芳香族イミンのオルト位炭素-水素結合が分子内アルケンへ立体選択的に付加する反応を利用している。著者らが開発した方法を利用すれば、わずか 10 工程を経るだけで、総収率 5.9% で光学活性な目的化合物が合成できる。



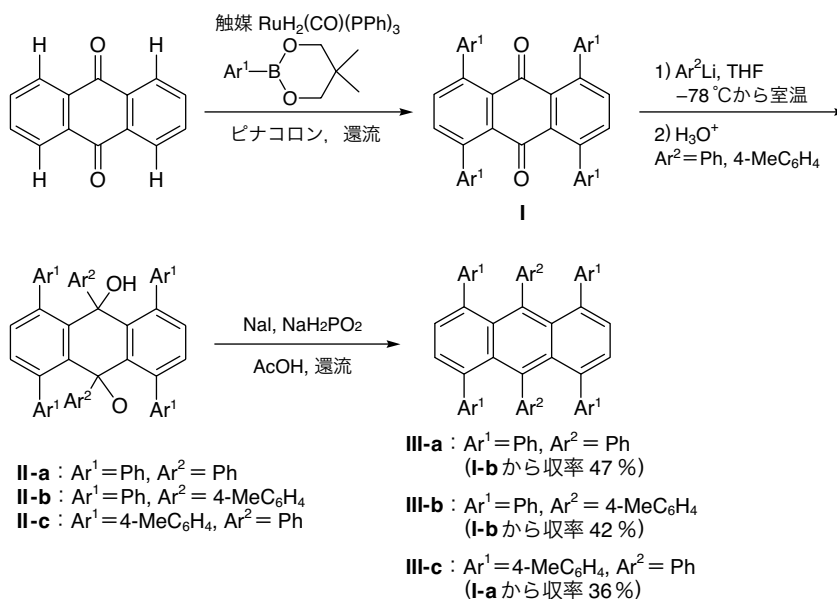
【文献 15 の解説】

慶應義塾大学理工学部化学科の垣内らのグループは、ルテニウム触媒を用いた芳香族ケトンとアリールボロン酸エステルとのクロスカップリングが、カルボニル基のオルト位炭素-水素結合切断を経て進行する反応を開発している。彼らは、この炭素-水素結合のアリール化反応と生成物中のカルボニル基の変換反応を利用して、多環式芳香族化合物の合成を短工程で達成できる新手法の開発を行っている。

K. Kitazawa, T. Kochi, M. Sato, F. Kakiuchi, *Org. Lett.*, **11**, 1951 (2009).

この論文では、芳香族ケトンとしてアントラキノンを用い、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 触媒存在下、アリールボロン酸エステルとのクロスカップリングをピナコロン溶媒中で行うことにより、カルボニル基のオルト位の 4 か所の炭素-水素結合がアリール化された生成物が収率よく生成すること、ならびにこれら生成物をアリールリチウム試薬と反応させたあと、還元的芳香族化することにより、ヘキサアリールアントラセンへ変換できることが述べられている。カルボニル基との反応をアリールリチウム試薬ではなく、 LiAlH_4 で還元すると、テトラアリールアントラセンが生成する。

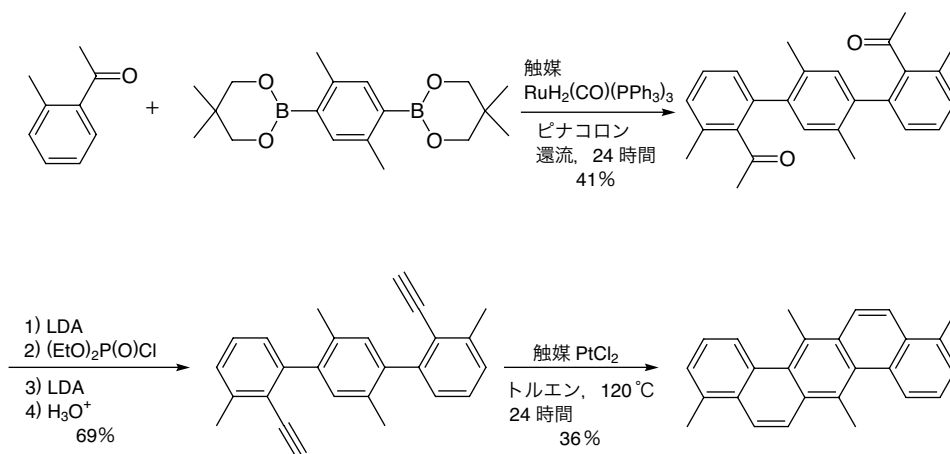
論文中では、有機電子材料や有機光学材料への展開は検討されていないが、アントラセン類は有機機能性材料として利用が期待されている化合物であることから、この著者らの方法は多置換多環式芳香族化合物を簡便に合成する手法として利用できることが期待される。



K. Kitazawa, T. Kochi, M. Nitani, Y. Ie, Y. Aso, F. Kakiuchi, *Chem. Lett.*, **40**, 300 (2011).

この論文では、アセトフェノン類とアリールジボロン酸エステル類を、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 触媒存在下、ピナコロン溶媒中で2:1の比で反応させることにより、カルボニル基のオルト位炭素-水素結合がアリール化され、ベンゼン環が三つ連続して結合したテルアリールが生成することを述べている。また、これら生成物中のアセチル基をエチニル基へと変換し、その後 PtCl_2 触媒を用いて環化芳香族化させることにより、ピセン類やジベンゾ [*a,h*] アントラセン類へ変換できることを述べている。この著者らが開発した方法を利用すれば、有機電界効果トランジスタ特性をもつと期待されるピセン類やジベンゾ [*a,h*] アントラセン類が、入手容易なアセトフェノン類からわずか3工程で合成できる。

生成物のうちのひとつをスピコート法で塗布したボトムコンタクト型素子を作成し、化合物がもつホール移動度を測定している。ホール移動度 $3.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, on/off 比 1.3×10^7 , 閾値電圧 0 V であり、物性としてはまだまだ不十分であるが、炭素-水素結合の活性化を利用して有機電界効果トランジスタ特性をもつ化合物が合成できるようになったことは興味深い。



【文献 16 の解説】

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻の三浦，佐藤らのグループは，芳香族炭素-水素結合やヘテロ芳香族化合物の炭素-水素結合のアリール化反応が，遷移金属触媒存在下で達成できる反応を数多く報告している。

M. Miyasaka, A. Fukushima, T. Satoh, K. Hirano, M. Miura, *Chem. Eur. J.*, **15**, 3674 (2009).

この論文において著者らは，2-カルボキシインドール類と臭化アリールとの反応を，Pd(OAc)₂/PCy₃ 触媒系で行うことにより，炭素-水素結合のアリール化とカルボキシ基の脱炭酸を経るアリール化の両方が進行し，インドールの2位と3位の両方にアリール基をもつインドール類を触媒的に合成できることを述べている。また，3-カルボキシインドールメチルエステルを用いれば，異なるアリール基をピロール環の2位と3位に導入することが可能である。

合成した2,3-ジアリールインドール類の溶液状態での蛍光発光と固体状態での蛍光発光についても測定を行っており，合成した化合物が溶液および固体状態の両方において高い量子収率で蛍光発光することを報告している。

