

# マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書

## ARIM User's Report

[Release : 2025.06.10] [Update : 2025.04.22]

### 課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	24CT0139
利用課題名 Title	アレニリデン金中間体を経由するタンデム反応の開発
利用した実施機関 Support Institute	公立千歳科学技術大学 / Chitose IST
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	内部利用 (ARIM事業参画者) / Internal Use (by ARIM members)
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	マテリアルの高度循環のための技術/Advanced materials recycling technologies
キーワード Keywords	資源使用量低減技術/ Technologies for reducing resource usage

### 利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名 (課題申請者) User Name (Project Applicant)	堀野 良和
所属名 Affiliation	公立千歳科学技術大学工学部応用化学生物学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
利用形態 Support Type	機器利用/Equipment Utilization

### 利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

<b>利用した主な設備</b> <b>Equipment ID &amp; Name</b>	CT-005 : 核磁気共鳴装置 (NMR) CT-030 : 試料作製装置群・スピコーター・スピコーター・グローブボックス CT-028 : 液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC/MS) CT-002 : フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR)/赤外顕微鏡 CT-021 : 示差走査熱量計 (DSC)
---	---

## 報告書データ / Report

<b>概要 (目的・用途・実施内容)</b> <b>Abstract (Aim, Use Applications and Contents)</b>	<p>アルキンの活性化を駆動力とする分子変換反応では、金と炭素との間に二重結合性をもつ金カルベン中間体を経る興味深い反応が開発され、金-炭素結合の結合様式やその電子状態に対する理解も深まっている。金カルベンを経る触媒反応の開発は、アルキリデン金中間体 (2003年～) とビニリデン金中間体 (2004年～) が知られており、様々な触媒反応が見出されてきた (図1)。これとは対照的に、アレニリデン金 (I) 中間体に関する研究は非常に少ない。中でも、一価のアレニリデン金中間体を触媒活性種として用いる炭素-炭素結合形成反応は未だ報告例がない (本研究開始後に1例報告された)。昨年度の研究課題において研究代表者は、世界に先駆けてアレニリデン金中間体Aの発生法を見出し、アルケンのシクロプロパン化反応の開発に成功した (式1)。ここで得られるビニリデンシクロプロパン誘導体2は、反応性の高いアレン結合部位と環歪みを有するシクロプロパン環を併せ持っているため多様な反応性を示す高反応性活性種として興味深い (図2)。本研究では、「ビニリデンシクロプロパン誘導体を反応中間体と捉えたアレニリデン金中間体を経るタンデム触媒反応の開発」 (式2) を目的としている。タンデム反応は、1つの反応を引き金に新たな反応点が連続的に発現し、多段階の化学反応が1つのフラスコ内で進行する反応である。そのため、溶媒・試薬の消費や廃棄物を削減できるといったメリットがあるため、効率的でグリーンケミストリーの実践につながる反応として注目されている。</p>
<b>実験</b> <b>Experimental</b>	<p>グローブボックス内で6 mLスクリー管に1-Phenyl-3-(tributylstannyl)prop-2-yn-1-yl acetate (115.8 mg, 0.25 mmol) を量り、グローブボックスから取り出した後、攪拌子、インデン (0.295 mL, 2.5 mmol, 10 eq.)、ジクロロメタン (1 mL) を加え、(JohnPhos)Au(MeCN)SbF<sub>6</sub> (9.65 mg, 0.0125 mmol) を加え1時間攪拌した。反応終了をTLCで確認後、反応系の溶媒を減圧下で留去した。得られた残留物を酸性シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離精製し、(Z)-2-styrylnaphthalene (18.7 mg, 0.032 mmol, 33%, R<sub>f</sub> 0.55, EtOAc/Hex = 1/9, 無色オイル), (E)-2-styrylnaphthalene (18.0 mg, 0.031 mmol, 31%, R<sub>f</sub> 0.53, EtOAc/Hex = 1/9, 白色固体) としてそれぞれ得た。</p>

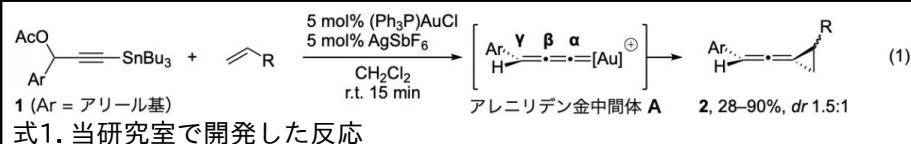
結果と考察  
Results and Discussion

基質 **1a** とインデンとの反応で得られる生成物 **2a** を原料に用いて、(JohnPhos)AuSbF<sub>6</sub> 触媒存在下で反応させたところ環拡大反応が進行し、2-ビニルナフタレン誘導体 **3a** が得られた (式3)。そこで、(JohnPhos)AuSbF<sub>6</sub> 触媒存在下で基質 **1a** とインデンとのワンポット反応を検討したところ **3a** のみが得られた (式4)。式4の結果をもとに、一価のカチオン性金触媒存在下、基質 **1a** とインデンを用いてタンデム反応の条件検討を行った (Table 1)。配位子として Ph<sub>3</sub>P を用いると **2a** のみが得られたが (entry 1)、N-ヘテロ環状カルベンである IPr を用いると、目的生成物 **3a** が31%の単離収率で得られた (entry 2)。興味深いことに、立体的にかさ高く電子供与性が大きい (CyJohnPhos)Au(MeCN)SbF<sub>6</sub> を用いた場合にはタンデム反応が進行せずに **2a** のみが得られたが (entry 3)、(JohnPhos)Au(MeCN)SbF<sub>6</sub> を用いると首尾良くタンデム反応が進行し、**3a** が64%で得られた (entry 4)。JohnPhos配位子のビフェニル骨格に置換基を持つ Me<sub>4</sub>t-BuXPhos配位子や t-BuBrettPhos配位子を用いて検討したが、JohnPhos配位子が最も良い収率で **3a** を与えた (entries 4-6)。反応時間を延長しても **3a** のアルケンの異性化は確認されなかった (entry 7)。さらに、(JohnPhos)Au(MeCN)SbF<sub>6</sub> の代わりに、(JohnPhos)AuCl と AgSbF<sub>6</sub> から調製した (JohnPhos)AuSbF<sub>6</sub> 触媒を用いると、**2a** と **3a** が混合物として得られた (entry 8)。次に、反応の一般性を検証する目的で、最適条件を用いて基質 **1** の置換基 R についての検討を行った (Scheme 1)。本反応は、3,5-ジメチルフェニル基が置換した基質では **3b** が27%で得られたのに対し、3,5-ジメトキシフェニル基が置換した基質では反応が進行せず、中間体であるビニリデンシクロプロパンも確認できなかった。ベンゼン環上のオルト位、メタ位、パラ位にメトキシ基を有する基質でも反応が進行しなかったことから、本反応は酸素官能基に鋭敏であることがわかった。一方、置換基であるベンゼン環上の4位または2位にブロモ基が置換した基質、2位にトリメチルシリル基 (SiMe<sub>3</sub>) が置換した基質、2位にトリイソプロシリル (TIPS) エチニル基が置換した基質の場合には、中程度から良好な収率で **3d-g** をそれぞれ与えた。いずれの場合も、生成物はシス体とトランス体の混合物として得られた。さらに、インデン誘導体について検討した (Scheme 2)。3-メチル-1H-インデンを用いた場合、首尾良く反応が進行し、目的生成物 **3h** を52%で与えた。一方、2-フェニルインデンでは生成物 **3i** が得られなかった。インデンの芳香族環上の検討を行ったところ、ブロモ基が置換した基質ではビニルナフタレン誘導体 **3j** と **3k** をそれぞれ57%の収率で与えたのに対し、メトキシ基が置換した場合には生成物が得られなかった。以上、ビニリデンシクロプロパン誘導体を反応中間体と捉えたアレニリデン金中間体を経るタンデム触媒反応の端緒を開くことができた。本研究で見出したアレニリデン金中間体の発生法は他の遷移金属錯体にも応用できるため、関連分野に波及効果をもたらすことが期待される。さらに本手法は、多環式芳香族化合物やヘテロ芳香族化合物の合成も実現できることから (式2, X = N の場合)、機能性材料開発および医薬品開発に進展をもたらす可能性も秘めている。

図・表・数式 1  
Figures, Tables and Equations 1



図・表・数式 2  
Figures, Tables and Equations 2



図・表・数式 3  
Figures, Tables and  
Equations 3

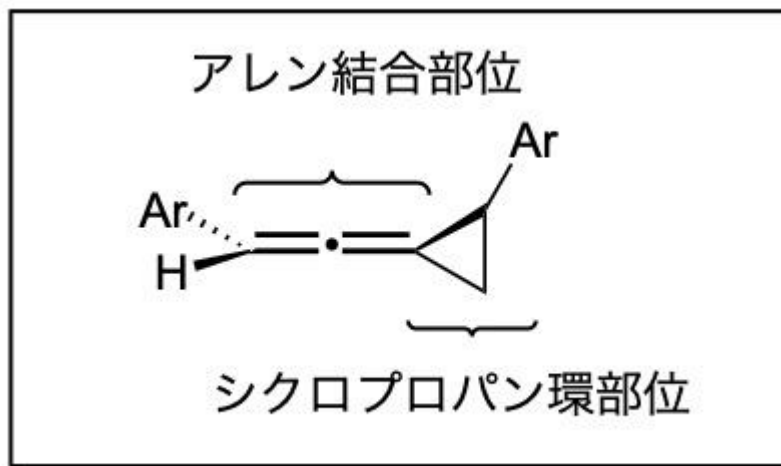
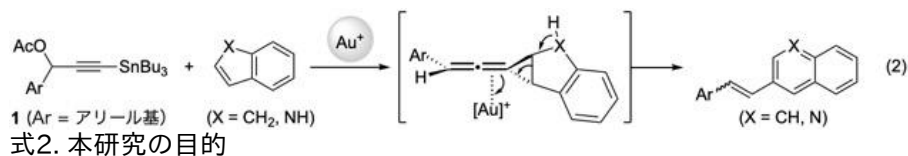
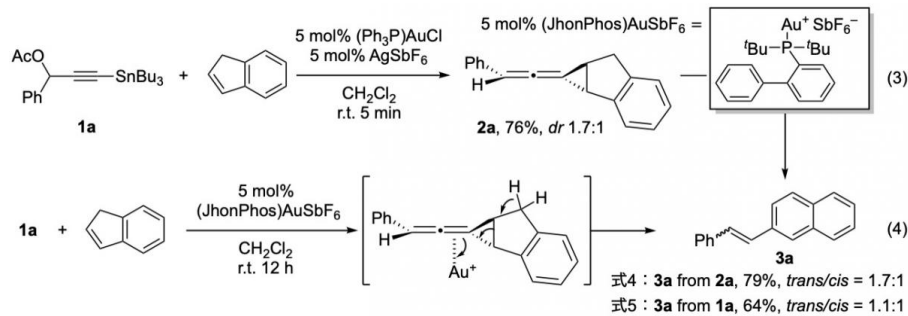


図2. アレニリデンシクロプロパンの構造的特徴

図・表・数式 4  
Figures, Tables and  
Equations 4



図・表・数式 5  
Figures, Tables and  
Equations 5



式3, 4

図・表・数式 6  
Figures, Tables and  
Equations 6

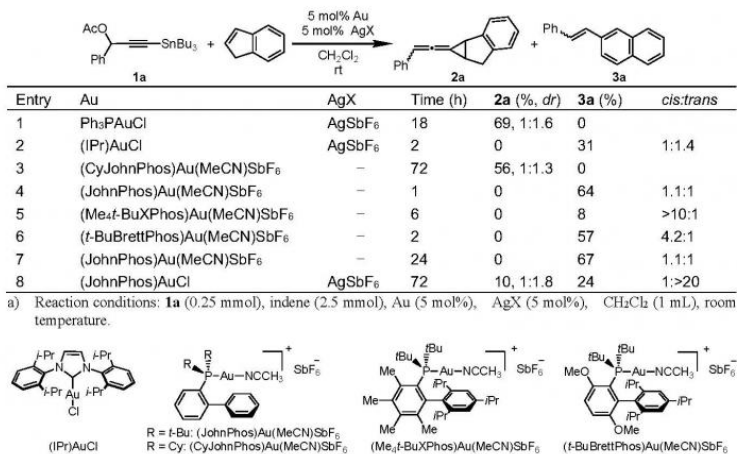
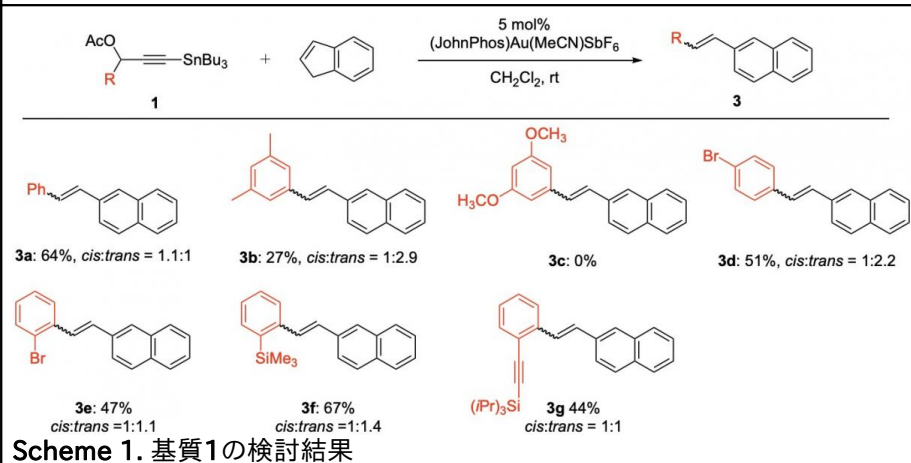


Table 1. 反応条件の検討<sup>a)</sup>

図・表・数式 7  
Figures, Tables and  
Equations 7



<p>図・表・数式 8 Figures, Tables and Equations 8</p>	<p>Scheme 2. インデン誘導体の検討結果</p>
<p>その他・特記事項 (参考 文献・謝辞等) Remarks(References and Acknowledgements)</p>	<p>本研究は、科学研究費助成事業 (24K08432) および、公益財団法人高橋産業経済研究財団の支援を受けて行われたものであり、関係諸機関に深く感謝いたします。さらに、理論計算化学で反応機構解明にご協力いただきました是永敏伸教授 (岩手大学) に心より御礼申し上げます。</p>

## 成果発表・成果利用 / Publication and Patents

<p>DOI (論文・プロシーディング) [1] DOI (Publication and Proceedings)</p>	<p>Hiroto Mori, Synthesis of vinylidenecyclopropanes via gold(i)-catalyzed cyclopropanation of vinyl arenes with <math>\gamma</math>-stannylated propargyl esters, <i>Chemical Communications</i>, <b>60</b>, 13518-13521(2024). <a href="https://doi.org/10.1039/D4CC04384G">DOI: 10.1039/D4CC04384G</a></p>
<p>DOI (論文・プロシーディング) [2] DOI (Publication and Proceedings)</p>	<p>Nene Murata, Gold(I)-Catalyzed Allylation and Tandem Allylation-Cycloisomerization of Stannylated Propargyl Acetates with Allylsilanes, <i>European Journal of Organic Chemistry</i>, <b>28</b>, (2025). <a href="https://doi.org/10.1002/ejoc.202500253">DOI: 10.1002/ejoc.202500253</a></p>
<p>口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[1] Oral Presentations etc.</p>	<p>中川翔太, 堀野良和 “Synthesis of 2-Vinylnaphthalenes via Gold(I)-Catalyzed Cyclopropanation of Indenes” Chitose International Forum on Science and Technology 2024 (北海道千歳市), 令和6年9月3日, 4日</p>
<p>口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[2] Oral Presentations etc.</p>	<p>中川翔太, 堀野良和 “Synthesis of 2-Vinylnaphthalenes via Gold(I)-Catalyzed Cyclopropanation of Indenes” 令和6年度化学系学協会東北大会 (秋田), 令和6年9月14日,15日</p>
<p>口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[3] Oral Presentations etc.</p>	<p>村田寧々, 堀野良和 “Gold-Catalyzed tandem propargylic allylation/cyclization isomerization” 令和6年度化学系学協会東北大会 (秋田), 令和6年9月14日,15日</p>
<p>口頭発表、ポスター発表 および、その他の論文[4] Oral Presentations etc.</p>	<p>秋間想太, 中川翔太, 堀野良和 “金触媒によるインデンのシクロプロパン化反応を経る2-ビニル置換ナフタレン誘導体の合成 “日本化学会北海道支部 2024年夏季研究発表会 (北見工大), 2024年7月20日</p>
<p>特許出願件数 Number of Patent Applications</p>	<p>0件</p>
<p>特許登録件数 Number of Registered Patents</p>	<p>0件</p>