

イリジウムないしロジウム錯体触媒を用いる 3,5-ジアリール安息香酸類および5-アリールイソフタル酸類の合成

毛塚 智子*¹ 塩井 達朗*² 成田 生駒*² 森田 智之*²

Synthesis of Symmetrical 3,5-Diarylbenzoate and 5-Arylisophthalate Derivatives Catalyzed by Ir or Rh Complexes

by

Satoko KEZUKA*¹, Tatsuro SHIOI*², Ikoma NARITA*² and Tomoyuki MORITA*²

(Received on Mar. 27, 2020 and accepted on Jul. 24, 2020)

Abstract

Various biphenyl and terphenyl derivatives were prepared by the [Rh(cod)Cl]₂/F-dppm or [Ir(cod)Cl]₂/F-dppe catalyzed trimerization of the corresponding arylacetylenes and methyl propiolate. The reactions proceeded at moderate temperature to afford symmetrical 3,5-diarylbenzoate and 5-arylisophthalate derivatives in high yields and with good to high chemo- and regioselectivities.

Keywords: Symmetrical, 3,5-Diarylbenzoate, 5-Arylisophthalate, Transition metal, Trimerization

1. 緒言

近年、遷移金属錯体触媒を用いた反応が、有機合成化学分野において重要な位置を占めている。遷移金属には、5 類の軌道が縮重する d 軌道に属する電子が最外殻電子として存在する。それゆえ、触媒反応に用いた場合には、これらが結合の形成や切断において主役として振る舞うことで、典型金属を用いた場合には見られないバラエティーに富んだ特異的な反応が実現する。このような遷移金属錯体を活用した触媒反応の中でも、炭素-炭素結合形成反応が注目を集めている。炭素-炭素結合は有機化合物の骨格をなすものであり、この結合を形成する反応は有機化学においてもっとも重要なものとして位置づけられている。2010 年のノーベル化学賞で話題となった Heck 反応¹⁾、根岸反応²⁾、鈴木-宮浦反応³⁾を含むクロスカップリングも、遷移金属であるパラジウムなどを触媒とした炭素-炭素結合形成反応であり、これまで困難とされてきた sp² 炭素を反応点とする基質を用いる反応を可能とした。

一方、この触媒変換と異なる炭素-炭素結合形成反応の様式に、メタラサイクル中間体を經由する付加環化反応がある。この反応は、遷移金属への配位を起点として安定な不飽和分子から複数の結合を一挙に構築でき、環状分子骨格を容易に構築することが可能である。また、原子効率が高く、かつ信頼性の高い炭素骨格形成法のひとつである。特に、不飽和分子にアルキンを用いた場合、ベンゼン誘導体の合成も可能である。遷移金属触媒を用

いたアルキンの付加環化反応は、1948 年に Reppe らにより初めて報告された⁴⁾。彼らは、ニッケル錯体触媒存在下でアセチレンを反応させると容易にオリゴメリゼーションが進行し、ベンゼンなどが得られることを見出した。この報告以降、様々な金属触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるベンゼン誘導体の合成研究が活発におこなわれるようになった⁵⁾。

Collman らは 1968 年に、ロジウムやイリジウム錯体一分子とジメチルアセチレンジカルボン酸 (DMAD) 二分子からロダシクロペンタジエン-ヒ素錯体やイリダシクロペンタジエン-リン錯体が得られることを初めて見出し、さらに、これらのメタラシクロペンタジエンが DMAD の環化三量化の触媒として作用することを見出した (Fig. 1)⁶⁾。この報告を契機に、対称な内部アルキン 3 分子の[2+2+2]付加環化反応に利用可能な様々なロジウム錯体が見出されたが、イリジウム触媒は同族のコバルトやロジウムの錯体と比べると安定で反応性に乏しいために研究の進展はほとんどみられなかった。

末端アルキンの環化三量化は、遷移金属存在下での末端アルキンの反応性が内部アルキンと比べて高いことや

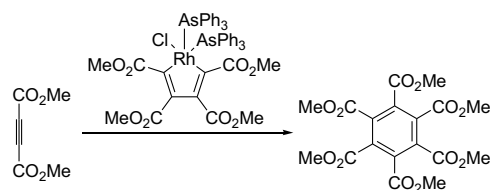


Fig. 1 Rh Complex-catalyzed intermolecular cyclotrimerization of DMAD (Callman, 1968).

*1 工学部応用化学科准教授

*2 工学研究科工業化学専攻修士課程

位置選択性の問題が生じることから、内部アルキンの環化三量化と比べると困難である。しかし、Green らは 1980 年に、ビス(エチレン)(η^5 -インデニル)-ロジウム錯体を用いる 3,3-ジメチル-1-ブチンの位置選択的な環化付加反応を行い、1,2,4-トリフェニルベンゼンを高位置選択的に得たことを初めて報告し (Fig. 2)⁷⁾、様々なロジウム錯体を用いる同様の反応の報告に繋がった。また、Farnetti らは、[IrH(cod)(dppm)] 触媒を用いるフェニルアセチレンの位置選択的な環化付加反応を行い、1,2,4-トリフェニルベンゼンを収率 89%、位置選択性 99%で得た (Fig. 3)⁸⁾。しかし、複数の異なる末端アルキンの環化三量化の報告例は極めて限られている。Fehlner らのジロダボラン錯体を用いるフェニルアセチレン 1 分子とメチルプロピオレート 2 分子の環化三量化の報告では位置選択性が低かった (Fig. 4)⁹⁾ が、武内らは 1,2-ビス(ジペンタフルオロフェニル)

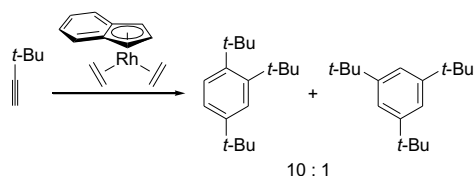


Fig. 2 Rh complex-catalyzed intermolecular cyclotrimerization of terminal alkynes (Green, 1980).

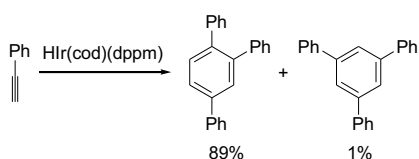


Fig. 3 Ir complex-catalyzed intermolecular cyclotrimerization of terminal alkynes (Farnetti, 2004).

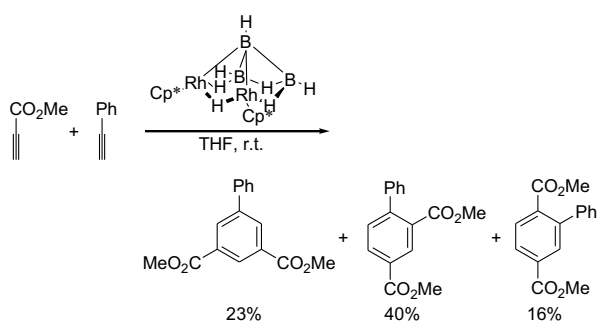


Fig. 4 Rh complex-catalyzed intermolecular cocyclootrimerization (Farnetti, 2004).

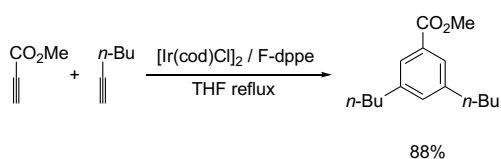


Fig. 5 Ir complex-catalyzed intermolecular cocyclootrimerization (Takeuchi, 2008).

ルホスフィノ)エタン (F-dppe, **1a**) を配位子として用いる 1-ヘキシンとメチルプロピオレートの環化三量化をおこない、1-ヘキシン 2 分子とメチルプロピオレート 1 分子からなるベンゼン誘導体が高収率かつ高選択的に得られることを明らかにした (Fig. 5)¹⁰⁾。この反応で用いた配位子は 4 つのフェニル基上がすべてフッ素に置換されているため、対応する 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン (dppe) と比べてリン原子の金属に対する配位が弱く、電子豊富なアルキンである 1-ヘキシンが容易にイリジウムに配位することでこの特徴的な選択性が発現したものと考えている。

一方、2 つ以上のフェニル基が単結合で共有結合した構造を基本骨格とする化合物は剛直で耐熱性も高いため、エンジニアリングプラスチックへの応用が期待できる。さらに、ポリマー内に変換可能な官能基を導入できれば機能を有する頑丈なポリマーを合成できると考えた。そこで筆者らは、武内らの報告をもとに様々な官能基をパラ位に有するフェニルアセチレン類とメチルプロピオレートの環化三量化をおこない、高分子材料のモノマーとして利用可能な 3,5-ジアリール安息香酸類および 5-アリールイソフタル酸類の合成を試みた。

2. 実験

2.1 試薬および一般的測定方法

1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼンは、市販の溶媒に脱水剤として金属ナトリウムを加え、2 時間還流後蒸留することにより得た。また、1,2-ジメトキシエタンは、市販の溶媒に脱水剤として水素化カルシウムを加え、同様の方法により得た。他の試薬は、市販品をそのまま用いた。TLC はメルク株式会社から購入したシリカゲル 60 F₂₅₄、アルミニウムシートを、カラムクロマトグラフィーは関東化学株式会社から購入したシリカゲル (シリカゲル 60N (球状、中性)、63-270 μm) を用いた。¹H NMR の測定には日本電子株式会社製 JNM-AL 400 (400 MHz) ないしブルカー社製 DRX-500 (500 MHz) を使用し、テトラメチルシランを内部標準物質とした。

2.2 金属錯体の合成

[Ir(cod)Cl]₂¹¹⁾、[Rh(cod)Cl]₂¹²⁾、[Rh(cod)OH]₂¹³⁾、[Rh(cod)OMe]₂¹⁴⁾、[Rh(cod)OPh]₂¹⁵⁾、[Rh(cod)₂]BF₄¹⁶⁾、[Rh(cod)₂]SbF₆¹⁶⁾は、文献に記載の方法により合成した。

2.3 含フッ素リン配位子の合成

1,2-[ビス(4-フルオロフェニル)ホスフィノ)エタン (**1b**)¹⁷⁾、1,2-[ビス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホスフィノ}エタン (**1c**)¹⁸⁾、1,2-ビス[ビス(4-ヘプタフルオロトリル)ホスフィノ]エタン (**1d**)¹⁷⁾、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン (F-tpp, **1e**)¹⁹⁾、ビス(ジペンタフルオロフェニルホスフィノ)メタン (F-dppm, **1f**)²⁰⁾は、文献に記載の方法により合成した。1,2-ビス(ジペンタフルオロフェニルホスフィノ)エタン(F-dppe, **1a**)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(dppe, **1g**)は、市販品をそ

のまま用いた。配位子の構造式を Fig. 6 に示す。

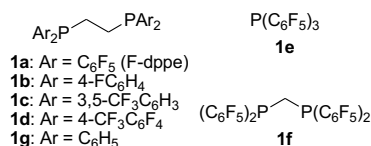


Fig. 6 Structure of fluoro-phosphine ligands.

2.4 フェニルアセチレン類の合成

4-ニトロフェニルアセチレン (**2a**)²¹、4-メトキシフェニルアセチレン (**2b**)²²、4-ベンジロキシフェニルアセチレン (**2c**)²³、4-ビニルフェニルアセチレン (**2d**)²⁴、4-アミノフェニルアセチレン (**2e**)^{23,25}、4-ヒドロキシフェニルアセチレン (**2f**)^{23,26}、4-シアノフェニルアセチレン (**2g**)²²は、文献に記載の方法により合成した。フェニルアセチレン(**2h**)は、市販品をそのまま用いた。フェニルアセチレン類の構造式を Fig. 7 に示す。

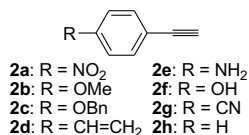


Fig. 7 Structure of phenylacetylene derivatives.

2.5 [2+2+2]付加環化反応

2.5.1 3,5-ビス(4-アミノフェニル)安息香酸メチル (**3e**)の合成

10 mL 遠沈管に[Ir(cod)Cl]₂ (13.9 mg, 0.02 mmol), F-dppe (**1a**, 32.9 mg, 0.04 mmol), 4-アミノフェニルアセチレン (**2e**, 176 mg, 1.5 mmol)を入れ、窒素置換した後、THF (5 mL), メチルプロピオレート (42.8 mg, 0.5 mmol)を加えた。60°Cに温めた油浴にて72時間攪拌した後、室温まで冷やした。溶媒を除去した後、シリカゲルクロマトグラフィー (Hexane : EtOAc = 1 : 1)にて精製し、赤褐色液体 (179 mg, 収率 75%)を得た。なお、目的物は5-(4-アミノフェニル)イソフタル酸ジメチル (**4e**)との混合物として得られ、収率は¹H NMRの積分値より相対定量法にて算出した。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.79 (brs, 4H), 3.95 (s, 3H), 6.78 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.49 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.87 (s, 1H), 8.11 (s, 2H).

3,5-ビス(4-ニトロフェニル)安息香酸メチル (**3a**), 3,5-ビス(4-メトキシフェニル)安息香酸メチル (**3b**), 3,5-ビス(4-ベンジロキシフェニル)安息香酸メチル (**3c**), 3,5-ビス(4-ビニルフェニル)安息香酸メチル (**3d**)は、化合物**3e**と同様に合成した。

3,5-ビス(4-ニトロフェニル)安息香酸メチル (**3a**) :

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.00 (s, 3H), 7.84-7.86 (m, 4H), 8.04 (s, 1H), 8.15 (s, 2H), 8.36-8.37 (m, 4H).

3,5-ビス(4-メトキシフェニル)安息香酸メチル (**3b**) :

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.87 (s, 6H), 3.96 (s, 3H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.61 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.90 (s, 1H), 8.16 (s, 2H).

3,5-ビス(4-ベンジロキシフェニル)安息香酸メチル (**3c**) :

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.86 (s, 3H), 5.02 (s, 4H), 6.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.23-7.37 (m, 10H), 7.50 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.81 (s, 1H), 8.07 (s, 2H).

3,5-ビス(4-ビニルフェニル)安息香酸メチル (**3d**) :

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 3.97 (s, 3H), 5.30 (dd, *J* = 0.5, 17.6 Hz, 1H), 5.82 (dd, *J* = 0.5, 10.9 Hz, 1H), 6.77 (dd, *J* = 10.9, 17.6 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.63 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.98 (s, 1H), 8.24 (s, 2H).

2.5.2 5-(4-ニトロフェニル)イソフタル酸ジメチル (**4a**)の合成

10 mL 遠沈管に[Rh(cod)Cl]₂ (12.0 mg, 0.024 mmol), F-dppm (**1f**, 32.2 mg, 0.043 mmol), 4-ニトロフェニルアセチレン (**2a**, 147 mg, 1.0 mmol)を入れ、窒素置換した後、ベンゼン (5 mL), メチルプロピオレート (41.1 mg, 4.9 mmol)を加えた。60°Cに温めた油浴にて48時間攪拌した後、室温まで冷やした。溶媒を除去した後、シリカゲルクロマトグラフィー (Hexane : EtOAc = 9 : 1)にて精製し、黄色固体 (600 mg, 収率 70%)を得た。なお、目的物は2-(4-ニトロフェニル)テレフタル酸ジメチル (**5a**)との混合物として得られ、収率は¹H NMRの積分値より相対定量法にて算出した。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.01 (s, 6H), 7.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.34 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.49 (s, 2H), 8.74 (s, 1H).

5-(4-シアノフェニル)イソフタル酸ジメチル (**4g**)は、化合物**4a**と同様に合成した。

5-(4-シアノフェニル)イソフタル酸ジメチル (**4g**) :

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.00 (s, 6H), 7.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.46 (s, 2H), 8.72 (s, 1H).

3. 結果及び考察

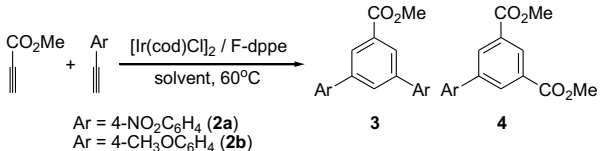
3.1 イリジウム錯体触媒を用いる3,5-ジアリール安息香酸類の合成

3.1.1 溶媒の検討

有機合成では、複数の反応基質が溶媒中で衝突することにより新たな結合が生成する。すなわち、溶媒の配位を含む、中心金属と溶媒の相互作用を考慮することは重要である。実際に、溶媒選択が収率や選択性に大きく影響することも多い。そのため、[Ir(cod)Cl]₂/F-dppe 錯体触媒を用いる4-ニトロフェニルアセチレン (**2a**)ないし4-メトキシフェニルアセチレン (**2b**)とメチルプロピオレートの反応における溶媒を検討した (Table 1)。

武内らの報告¹⁰⁾を参考に、様々な溶媒を用いて4-ニトロフェニルアセチレン (**2a**)とメチルプロピオレートの反応を検討したが、低収率に留まった (Entries 1-6). そのため、電子求引基であるニトロ基を電子供与基のメトキシ基に代えて同様の検討をしたところ、良い収率と選択性で目的物 **3b** が得られた (Entries 7-11). 特に、THFを用いた場合の収率は75%まで向上した (Entry 11). 芳香族系溶媒と比較して THF の嵩が小さいためフェニルアセチレン類の配位が容易に進行することや、THF の溶媒和により 1,4-シクロオクタジエン (cod) の解離やアセチレン類の酸化的付加が促進することが収率向上の要因と考えている.

 Table 1^{a)} Effect of solvents on cotrimerization.



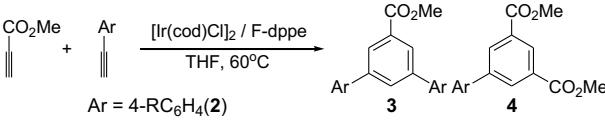
Entry	Alkyne	Solvent	NMR yield (%)	
			3	4
1	2a	1,2-Dichloroethane	11	6
2	2a	Benzene	14	10
3	2a	Toluene	5	2
4	2a	Chlorobenzene	14	5
5	2a	1,4-Dioxane	10	4
6	2a	THF	3	1
7	2b	1,2-Dichloroethane	70	6
8	2b	Benzene	63	7
9	2b	Chlorobenzene	59	6
10	2b	1,4-Dioxane	70	6
11	2b	THF	75	2

a) [Ir(cod)Cl]₂ (0.02 mmol), F-dppe (0.04 mmol), phenylacetylene derivatives (1.5 mmol), methyl propiolate (0.5 mmol), solvent (5 mL), 60 °C, 72 h.

3.1.2 様々なフェニルアセチレン類との反応

THF 溶媒中、電子供与基のメトキシ基を持つ4-メトキシフェニルアセチレン (**2b**)とメチルプロピオレートの環化三量化により、化合物 **3b** を良好な収率かつ高選択的に得た. そこで、様々なパラ置換フェニルアセチレン類を用いるメチルプロピオレートとの環化三量化をおこなった (Table 2). その結果、メトキシ基と同様に電子供与基に分類されるベンジロキシ基、ビニル基、アミノ基を持つフェニルアセチレン類を用いた場合、良好な収率で目的物 **3c-e** が得られた (Entries 2-4). 4-アミノフェニルアセチレン (**2e**)を用いた反応は、スケールを3倍にしても同程度の収率で目的物 **3e** が得られることを確認した (Entry 5). 一方、パラ位にヒドロキシ基を持つ場合には、原料が不安定であることやプロトンが脱離しやすく配位子交換などの副反応が起こる可能性があることから目的物はほとんど得られず (Entry 6), 電子求引基を有するフェニルアセチレン類を用いた場合には、メチルプロピオレートの三量体が多く生成した (Entries 7 and 8).

 Table 2^{a)} Cotrimerization of various phenylacetylenes.



Entry	Alkyne	R	NMR yield (%)	
			3	4
1	2b	OMe	75	2
2	2c	OBn	58	5
3	2d	CH=CH ₂	53	7
4	2e	NH ₂	75	7
5 ^{b)}	2e	NH ₂	70	2
6	2f	OH	trace	trace
7	2a	NO ₂	3	1
8	2g	CN	n.d. ^{c)}	8

a) [Ir(cod)Cl]₂ (0.02 mmol), F-dppe (0.04 mmol), phenylacetylene derivatives (1.5 mmol), methyl propiolate (0.5 mmol), THF (5 mL), 60 °C, 72 h. b) [Ir(cod)Cl]₂ (0.06 mmol), F-dppe (0.12 mmol), phenylacetylene derivatives (4.5 mmol), methyl propiolate (1.5 mmol), THF (15 mL), 60 °C, 72 h. c) n.d. = not detected.

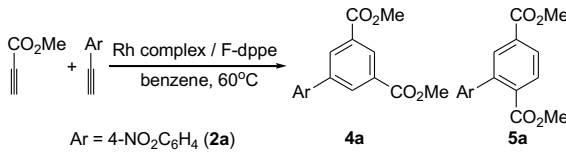
3.2 ロジウム錯体触媒を用いる5-アリーールイソフタル酸類の合成

3.2.1 ロジウム錯体およびリン配位子の検討

ロジウム錯体を用いる環化三量化の研究は数多く報告されている. それらの中には、中性のロジウム錯体よりもカチオン性ロジウム錯体が適しているものも多い. また、配位子と同様に、金属上の置換基の種類が反応性や選択性に大きく影響することが分かっている. そのため、2.2 で合成した様々なロジウム錯体を用いて検討した (Table 3).

その結果、イリジウム錯体の場合と同様、塩素が架橋した[Rh(cod)Cl]₂を用いた場合に最も良い結果を与えた.

 Table 3^{a)} Effect of Rh complexes on cotrimerization.

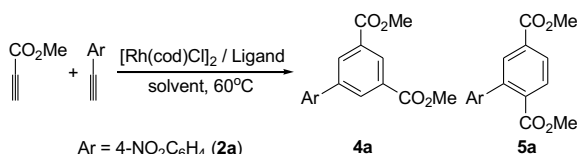


Entry	Rh complex	NMR yield (%)	
		4a	5a
1	[Rh(cod)Cl] ₂	68	24
2	[Rh(cod)OH] ₂	trace	trace
3	[Rh(cod)OMe] ₂	trace	trace
4	[Rh(cod)OPh] ₂	trace	trace
5	[Rh(cod) ₂]BF ₄	20	6
6	[Rh(cod) ₂]SbF ₆	22	10

a) Rh atom (Rh complex) (0.04 mmol), F-dppe (0.04 mmol), 4-nitrophenylacetylene (1.0 mmol), methyl propiolate (5.0 mmol), benzene (5 mL), 60 °C, 72 h.

そこで、[Rh(cod)Cl]₂を用いる本反応に適したリン配位子を検討した (Table 4).

1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(dppe, **1g**)のフェニル基上の水素をフッ素に置換した場合に反応性が向上し、**1a** 及び **1d** を用いた場合に良い収率で目的物 **4a** を得た (Entries 1-5). さらに、ホスフィン配位子のリン原子間の架橋を変えたところ、**1f** を用いた場合の収率は70%まで向上した (Entry 7).

Table 4^{a)} Effect of phosphine ligands on cotrimerization.


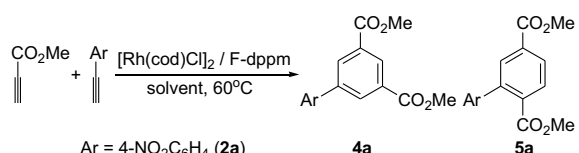
Entry	Ligand	NMR yield (%)	
		4a	5a
1	1a (F-dppe)	68	24
2	1g (dppe)	trace	trace
3	1b	trace	trace
4	1c	47	29
5	1d	60	27
6	1e (F-tpp)	trace	trace
7	1f (F-dppm)	70	30

a) [Rh(cod)Cl]₂ (0.02 mmol), P atom (Ligand) (0.08 mmol), 4-nitrophenylacetylene (1.0 mmol), methyl propiolate (5.0 mmol), benzene (5 mL), 60 °C, 72 h.

3.2.2 溶媒の検討

3.1.1 でも述べたように、溶媒選択が収率や選択性に大きく影響する。そのため、ロジウム錯体を用いる本反応でも溶媒が反応性や選択性に与える影響を確認した (Table 5).

その結果、イリジウム錯体を用いた反応でよい結果をもたらしたエーテル系溶媒では、反応性や選択性は低かった (Entries 1 and 2)が、芳香族系溶媒を用いた場合の選択性は良好であった (Entries 3-5). 特に、ベンゼンを用いた場合、収率70%で目的物を得た (Entry 3).

Table 5^{a)} Effect of solvent on cotrimerization.


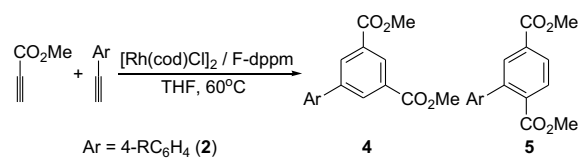
Entry	Solvent	NMR yield (%)	
		4a	5a
1	THF	44	23
2	1,4-Dioxane	47	16
3	Benzene	70	30
4	Toluene	63	31
5	Chlorobenzene	57	43
6	Dichloromethane	65	29

a) [Rh(cod)Cl]₂ (0.02 mmol), F-dppe (0.04 mmol), 4-nitrophenylacetylene (1.0 mmol), methyl propiolate (5.0 mmol), solvent (5 mL), 60 °C, 72 h.

3.2.3 様々なフェニルアセチレン類との反応

最適条件下、様々なフェニルアセチレン類とメチルプロピオレートの環化三量化をおこなった (Table 6).

その結果、4-ニトロフェニルアセチレンや4-シアノフェニルアセチレンを用いた場合には5-アリールイソフタル酸類が得られ、位置異性体も含めるとその収率は高かった (Entries 1 and 2). 一方、パラ位に置換基を持たないフェニルアセチレンを用いた場合には同一アルキンのホモカップリング体が生成し、収率が低下した (Entry 3). この原因として、4-ニトロフェニルアセチレンと比べてフェニルアセチレンのベンゼン環上の電子密度が高く、優先的に中心金属へ配位することが考えられる。そのため、本反応は強い電子求引性基を備えたフェニルアセチレン類に対して有効と考えている。

Table 6^{a)} Cotrimerization of various phenylacetylenes.


Entry	Alkyne	R	NMR yield (%)	
			4	5
1	2a	NO ₂	70	30
2	2g	CN	53	34
3	2h	H	trace	trace

a) [Rh(cod)Cl]₂ (0.02 mmol), F-dppe (0.04 mmol), phenylacetylene derivatives (1.0 mmol), methyl propiolate (5.0 mmol), solvent (5 mL), 60 °C, 72 h.

4. 結論

本論文では、ロジウムないしイリジウム錯体触媒を用いる末端アルキンの交差[2+2+2]付加環化反応について反応条件を検討し、メチルプロピオレートと様々な芳香族アセチレンの反応により3,5-ジアリール安息香酸類および5-アリールイソフタル酸類を得た。

得られた化合物には2種類の反応性置換基が3箇所存在するため、それらの官能基を起点とした特徴的な高分子化合物の合成に応用できると考え、現在検討中である。

参考文献

- 1) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki: Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.44, pp.581 (1971); R. F. Heck, J. P. Nolley Jr.: Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides, *J. Org. Chem.* Vol.37, pp.2320-2322 (1972).
- 2) A. O. King, N. Okukado, E. Negishi: Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,

- pp.683-684 (1977); E. Negishi, A. O. King, N. Okukado: Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides, *J. Org. Chem.* Vol.42, pp.1821-1823 (1977).
- 3) N. Miyaura, A. Suzuki: Stereoselective synthesis of arylated (*E*)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp.866-867 (1979); N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki: A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides, *Tetrahedron Lett.* Vol.20, pp.3437-3440 (1979).
 - 4) W. Reppe, W. J. Schweckendiek: Cyclisierende polymerisation von acetylen. III benzol, benzolderivate und hydroaromatische verbindungen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* Vol.560, pp.104-116 (1948).
 - 5) For reviews on cyclotrimerization reactions of alkynes, see: D. L. J. Broere, E. Ruijter: Recent advances in transition-metal-catalyzed [2+2+2] cyclo(tri)merization reactions, *Synthesis* Vol.44, pp.2639-2672 (2012); G. Domínguez, J. Pérez-Castells: Recent advances in [2+2+2] cycloaddition reactions, *Chem. Soc. Rev.* Vol.40, pp.3430-3444 (2011); S. Saito, Y. Yamamoto: Recent advances in the transition-metal-catalyzed regioselective approaches to polysubstituted benzene derivatives, *Chem. Rev.* Vol.100, pp.2901-2916 (2000); M. Lautens, W. Klute, W. Tam: Transition metal-mediated cycloaddition reactions, *Chem. Rev.* Vol.96, pp.49-92 (1996); N. E. Shore: Transition metal-mediated cycloaddition reactions of alkynes in organic synthesis, *Chem. Rev.* Vol.88, pp.1081-1119 (1988); K. P. C. Vollhardt: Cobalt-mediated [2+2+2]-cycloadditions: A maturing synthetic strategy [new synthetic methods (43)], *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Vol.23, pp.539-556 (1984).
 - 6) J. P. Collman, J. W. Kang, W. F. Little, M. F. Sullivan: Metallocyclopentadiene complexes of iridium and rhodium and their role in the catalytic cyclotrimerization of disubstituted acetylenes, *Inorg. Chem.* Vol.7, pp.1298-1303 (1968).
 - 7) P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward: Reactions of co-ordinated ligands. Part 22. The reactivity of bis-(ethylene)(η^5 -indenyl)rhodium in displacement reactions with olefins, dienes, and acetylenes; crystal structure of η^5 -indenyl{1-2:3-4- η^4 -[6-endo-propen-2-yl-1,2,3,4-tetrakis(trifluoromethyl)cyclohexa-1,3-diene]}rhodium formed in a cyclo-cotrimerisation reaction, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pp.962-972 (1980).
 - 8) M. Fabbian, N. Marsich, E. Farnetti: Organoiridium compounds with bidentate phosphines as highly regioselective catalysts for alkynes cyclotrimerization, *Inorg. Chim. Acta* Vol.357, pp.2881-2888 (2004).
 - 9) H. Yan, A. M. Beatty, T. P. Fehlner: Metallaborane reaction chemistry. nido-dirhodapentaborane isomer structures and stabilities and utilization of dirhodaboranes as catalysts for alkyne cyclotrimerization, *Organomet.* Vol.21, pp.5029-5037 (2002).
 - 10) G. Onodera, M. Matsuzawa, T. Aizawa, T. Kitahara, Y. Shimizu, S. Kezuka, R. Takeuchi: [Ir(cod)Cl]₂/FDPPE-catalyzed chemo- and regioselective cyclotrimerization of two different terminal alkynes to give 1,3,5-trisubstituted benzenes, *Synlett*, p.755 (2008).
 - 11) L. Jurgensen, F. Miochael, P. Myeongwhun, C. Lisa, S. Mathur: Subvalent iridium precursors for atom-efficient chemical vapor deposition of Ir and IrO₂ thin films, *Organomet.* Vol.36, pp.2331-2337 (2017).
 - 12) G. Paiaro, A. Musco, G. G. Diana: Chemical and structural characterization of some π -allylic derivatives of rhodium(III), *J. Organomet. Chem.* Vol.4, pp.466-474 (1965).
 - 13) L. Green, D. Meek: Synthesis, characterization and reactivity of alkoxide and hydroxide complexes of rhodium(I) and iridium(I), *Organomet.* Vol.8, pp.659-666 (1989).
 - 14) M. Marigo, N. Marsich, E. Farnetti: Polymerization of phenylacetylene catalyzed by organoiridium compounds, *J. Mol. Catal. A: Chemical* Vol.187, pp.169-177 (2002).
 - 15) F. Sakurai, H. Suzuki, Y. Morooka, T. Ikawa: Preparation and reactions of new dioxygen complexes of rhodium, *J. Am. Chem. Soc.* Vol.102, pp.1749-1751 (1980).
 - 16) T. G. Shenck, J. M. Downs, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whealan, B. Bosnich: Bimetallic reactivity. Synthesis of bimetallic complexes containing a bis(phosphino)pyrazole ligand, *Inorg. Chem.* Vol.24, pp.2334-2337 (1985).
 - 17) T. Korenaga, K. Abe, A. Ko, R. Maenishi, T. Sakai: Ligand electronic effect on reductive elimination of biphenyl from cis-[Pt(Ph)₂(diphosphine)] complexes bearing electron-poor diphosphine: Correlation study between experimental and theoretical results, *Organomet.* Vol.29, pp.4025-4035 (2010).
 - 18) R. Wursche, T. Debaerdemaeker, M. Klinga, B. Rieger: Electron-poor olefin polymerization catalysts based on semi-fluorinated bis(phosphane)s, *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp.2063-2070 (2000).
 - 19) 池野育代, 三井均: フッ化アリーール基含有化合物の製造方法, 特開 2004-10486, 2004-1-15.
 - 20) A. C. Marr, M. Nieuwenhuyzen, C. L. Pollock, G. C. Saunders: Synthesis of piano stool complexes employing the pentafluorophenyl-substituted diphosphine (C₆F₅)₂PCH₂P(C₆F₅)₂ and the effect of phosphine

- modifiers on hydrogen transfer catalysis, *Organomet.* Vol.26, pp.2659-2671 (2007).
- 21) P. Nguyen, Z. Yuan, L. Agocs, G. Lesley, T. B. Marder: Synthesis of symmetric and unsymmetric 1,4-bis(p-R-phenylethynyl)benzenes via palladium/copper catalyzed cross-coupling and comments on the coupling of aryl halides with terminal alkynes, *Inorg. Chim. Acta* Vol.220, pp.289-296 (1994).
- 22) Y. Si, C.-Q. Xie, W.-L. Qiao, H.-J. Xu: Palladium-catalyzed trifluoroethylation of terminal alkynes with 1,1,1-trifluoro-2-iodoethane, *Org. Lett.* Vol.15, pp.936-939 (2013).
- 23) C. Xu, W. Du, Y. Zeng, B. Dai, H. Guo: Reactivity switch enabled by counterion: highly chemoselective dimerization and hydration of terminal alkynes, *Org. Lett.* Vol.16, pp.948-951 (2014).
- 24) M. Malkoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T. P. Russell, C. J. Hawker: Orthogonal approaches to the simultaneous and cascade functionalization of macromolecules using click chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* Vol.127, pp.14942-14949 (2005).
- 25) Z. Li, W. Zhao, Y. Zhang, L. Zhang, M. Yu, J. Liu, H. Zhang: An 'off-on' fluorescent chemosensor of selectivity to Cr³⁺ and its application to MCF-7 cells, *Tetrahedron* Vol.67, pp.7096-7100 (2011).
- 26) S. A. Hudson, K. J. McLean, S. Surade, Y.-Q. Yang, D. Leys, A. Ciulli, A. W. Munro, C. Abel: Application of fragment screening and merging to the discovery of inhibitors of the *Mycobacterium tuberculosis* cytochrome P450 CYP121, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol.51, pp.9311-9316 (2012).