

機関番号：33304  
 研究種目：基盤C  
 研究期間：平成20～平成22年度  
 課題番号：20590019  
 研究課題名（和文） 高原子価アンチモン及びビスマスからなる有機合成試薬の開発とその創薬科学への応用  
 研究課題名（英文） Synthesis of hypervalent organoantimony and bismuth compounds and their application for organic synthesis  
 研究代表者  
 栗田 城治（KURITA JYOUJI）（論文では KURITA JYOJI）  
 北陸大学・教育能力開発センター  
 研究者番号：80100494

## 研究成果の概要（和文）：

本研究は、高原子価有機アンチモン及びビスマス化合物の持つ特性を利用した創薬などの精密有機合成に役立つ化学反応を開発する目的で行われたものである。その結果、様々な遷移金属触媒下のクロスカップリング反応で、(1) 擬 10-M-4 (M=Sb, Bi)型化合物は、ケトン、アルデヒド、有機ハロゲン化物との反応でトランスメタル化剤の役割を果たすこと、(2) 10-M-5 型化合物は、擬ハロゲン化物として働くことを見出した。本研究を通じて、高原子価アンチモン及びビスマス化合物の持つ有機合成試薬としての優れた資質を明らかにすることができた。

## 研究成果の概要（英文）：

Carbon-carbon, -nitrogen, and -oxygen bonds formation by transition metal-catalyzed cross-coupling reaction is one of the most important reaction in organic synthesis and considerable attention has been paid for developing this methodology in the last two decades. In the course of our research program for advance of hypervalent organoantimony and bismuth compounds in organic synthesis, we disclosed that these hypervalent compounds played important roles as both transmetallating agents and pseudo-halides in a wide variety of transition metal-catalyzed cross-coupling reactions.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成20年度	2,100,000	630,000	2,730,000
平成21年度	1,000,000	300,000	1,300,000
平成22年度	600,000	180,000	780,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：創薬科学（有機薬化学）

科研費の分科・細目：化学系薬学

キーワード：アンチモン、ビスマス、超原子価、クロスカップリング、アリール化、窒素、ホウ素、リン

## 1. 研究開始当初の背景

近年、周期表第3周期以降の高周期典型重元素の特性を利用した数多くの有機合成反応が開発され、今日の精密合成化学の発展に広く貢献してきた。しかし、有機アンチモン(Sb)およびビスマス(Bi)化合物の化学は未開拓の分野が多く、新しい天然資源の活用の観点からも興味の持たれる研究分野である。これまで、第15族10-M-4型および12-M-5型高原子価化合物の構造化学に関する Martin (Indiana Univ.)、秋葉(広島大、現早稲田大)、山本(広島大)らによる優れた研究がある。しかし、この高原子価結合の形成によってもたらされる化学的特性を有機合成に積極的に活用しようとする試みはほとんどなかった。

他方、鈴木、園頭、根岸、Heck、Stille 反応などに代表される遷移金属触媒下のクロスカップリング反応は、これまで困難とされてきたアリール基やビニル基の  $sp^2$  炭素に、緩和な条件で様々な求核種を反応させることができる反応である。これらの反応は、官能基選択性と応用性に優れていることなどから、今日の医薬品や様々な機能性素材の研究開発に欠くことのできない反応となっている。

受領者は、過去10年に及ぶ擬 Sb(IV)や Sb(V)化合物を中心とした高原子価状態にある Sb 化合物の研究を通して、これらの化合物が、遷移金属触媒下のクロスカップリング反応の基質として機能することを見出した。本研究は、これらの高原子価状態にある Sb 化合物のカップリング材料としての機能を系統的に調べ、その機能の解明と充実を目指して計画されたものである。幸いなことに、受領者らは過去10年の Sb 及び Bi 化合物に関する研究を通じて、既に200種以上におよぶ Sb、及び Bi 化合物のライブラリーを構築している。このライブラリーを活用することによってこれらの研究を極めて効率的に進めることができる。なお、本課題では、同族の Bi を加えた研究も同時並行で行うことを計画した。

## 2. 研究の目的

背景の項で言及したように、遷移金属触媒下のクロスカップリング反応は、緩和な条件で炭素-炭素、ヘテロ原子(N, O, S, etc)結合形成を容易に行える優れた反応であり、現在より優れた反応の開発を目指して多くのグループによる精力的な研究が進められている。

受領者は、過去10年の擬 Sb(IV)や Sb(V)などの高原子価 Sb 化合物の反応性に関する

研究から、これらが遷移金属触媒下のクロスカップリング反応の基質として機能することを見出していた。すなわち、分子内 Sb-N 相互作用を持つ擬 10-Sb-4 型の 5-アリール-1,5-アザスチボシンに Pd 触媒下、ハロゲン化アリールや酸塩化物を作用させると、ビアリール化合物やアリールケトン類が生成する。この結果は、アザスチボシンがクロスカップリングのトランスメタル化剤として機能することを示唆している。他方、10-Sb-5 型の  $Ar_5Sb$  や  $Ar_3Sb(OAc)_2$  は、遷移金属触媒共存下にアリールボロン酸やアミンを作用させると、炭素-炭素、窒素結合形成反応が起こることを見出した。この結果は、10-Sb-5 型化合物がクロスカップリング反応の擬ハロゲン化物として機能することを示している。そこで受領者は高原子価状態にある Sb 及び同族の Bi 化合物のクロスカップリング試薬としての特性を詳細に調べる目的で、本研究課題に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

上記で言及した高原子価擬 10-Sb(Bi)-4 及び 10-Sb(Bi)-5 化合物のクロスカップリング試薬としての機能の解明を系統的研究するには、これらの化合物群のライブラリーのさらなる充実が必須となる。幸いなことに、その合成には、これまで受領者らが長年培ってきた経験が大きく役立った。また、クロスカップリングで反応の最適条件を求める場合、基質、触媒、反応溶媒及び添加物の有無と種類の適切な選択、反応温度の決定など、多くのパラメーターから最適条件を見つけ出す必要がある。そのために、内部標準法による GC-MS を利用した反応の経時変化の追跡が有効であった。また、不活性気体や酸素雰囲気下の反応では、シュリンクラインの利用が役立った。分子内 Sb(Bi)-N 相互作用を明らかにするための単結晶 X線解析、反応機構解明のためヘテロ核種( $^{19}F$ )-NMR や温度可変 NMR の測定は、徳島文理大、香川校の山口健太郎教授ならびに千葉大学分析センターの関宏子先生の協力のもとに行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) (擬)10-M-4(M=Sb, Bi)型高原子価化合物をトランスメタル化剤として利用する遷移金属触媒下のクロスカップリング反応

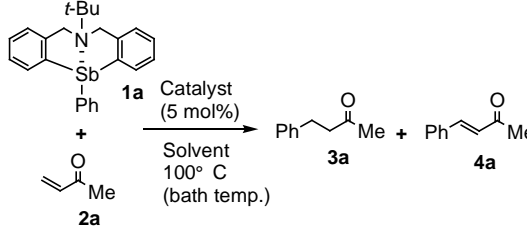
上記2の研究目的で言及したように、これまでの研究で、分子内 Sb-N 相互作用を持つ擬 10-Sb-4 型化合物の 1,5-アザスチボシン(**1**)が、遷移金属触媒下のクロスカップリング反応で、優れたトランスメタル化剤として機能することを明らかにしてきた。この反応は、相互作用を持たない 8-Sb-3 型化合物の Ar<sub>3</sub>Sb では全く進行しない。そこで、本項ではこの高原子価化合物のトランスメタル化剤としての機能に着目、その充実を図る目的で、① **1** と α,β-不飽和カルボニル化合物、アルデヒドなどの様々な化学種との反応、② **1** よりも合成の容易な Sb-N 相互作用を持つ化合物群を新たにデザインし、その合成と反応性の解明、③ より高い反応性を期待して、Sb を同族の Bi に変えた化合物の合成とその反応を計画、実施した。以下、この順に従って詳述する。なお、煩雑さを避けるため、各項の化合物番号は、それぞれの項目で単独に用いたことを付記する。

##### ①-a. Rh 触媒下の 1-アリール-1,5-アザスチボシンを用いた α,β-不飽和カルボニル化合物に対する 1,4-共役付加反応

宮浦らによる遷移金属触媒下のホウ素試薬による α,β-不飽和カルボニル化合物に対する 1,4-共役付加反応の生成の報告以来、様々な金属試薬による同様の反応が試みられ、今日では Si, Sn, Bi, In, Pb, Zr, Zn 化合物が有用なアリール化剤として利用できることが明らかにされている。受領者は **1** のトランスメタル化剤としての機能に着目し、**1a** (Ar=Ph) とメチルビニルケトン (**2a**) との反応をモデルにして、様々な遷移金属触媒、反応溶媒を用いて最適な反応条件を探索した。その結果、反応を含水 NMP 中で Rh 触媒下に行うと、1,4-共役付加体 (**3a**) が生成するのに対して、含水ジオキサン中で Pd 触媒下に行うと、Heck 型付加体 (**4a**) が得られることが判明した (Table 1)。この際、本反応を不飽和アルデヒド類に適用すると、共役付加体とともにカルボニル基に対する 1,2-付加体も副生する (①-b 参照)。次いで、前者の共役付加反応について、様々な Sb-アリール化合物及び不飽和カルボニル化合物との反応を試みた。その結果、本反応は置換ベンゼン類の他、チオフェン誘導体にも適用できること、ケトンやエステルにも応用でき、広い一般性を持つことを明らかにすることができた (Table 2,

Chart 1)。この結果は、**1** がソフトなアリールアニオン供与体の性質を持つことを示唆している。なお、この反応は Sb-N 相互作用を持たない Ar<sub>3</sub>Sb で行っても進行するが、反応の完結に長時間を要することなどから、**1** の方が優れている。

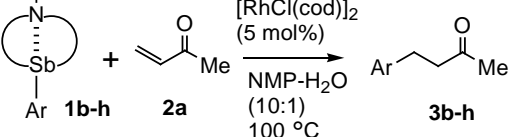
Table 1. Search for optimal reaction conditions



Catalyst	Solvent : H <sub>2</sub> O 10:1	Time (h)	Yield(%) <sup>a)</sup>	
			<b>3</b>	<b>4</b>
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Dioxane-H <sub>2</sub> O	24	0	79
PdCl <sub>2</sub>		24	0	43
PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		24	0	14
Rh(acac)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		24	36	36
Rh(nbd)ClO <sub>4</sub>		24	55	11
Rh(nbd)BF <sub>4</sub>		16	78	0
[Rh(OH)(cod)] <sub>2</sub>		14	80	11
[RhCl(cod)] <sub>2</sub>		9	81	0
[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	THF-H <sub>2</sub> O	5.5	76	0
	DME-H <sub>2</sub> O	3.5	77	0
	NMP-H <sub>2</sub> O	1	83	0
	NMP	1	74	9

<sup>a)</sup> Isolated yield.

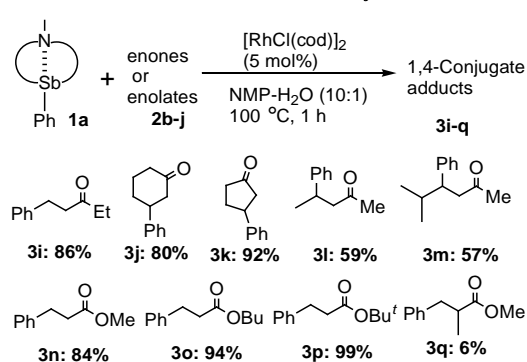
Table 2. Reaction of **1b-h** with **2a**



Ar	Yield <b>3</b> (%) <sup>a)</sup>
<b>3b</b> : 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74
<b>3c</b> : 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87
<b>3d</b> : 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87
<b>3e</b> : 4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90
<b>3f</b> : 2-thienyl	94
<b>3g</b> : 2-(3-Me-thienyl)	79
<b>3h</b> : 2-(5-Me-thienyl)	86

<sup>a)</sup> Isolated yield.

Chart 1. Reaction of **1a** with **2b-j**

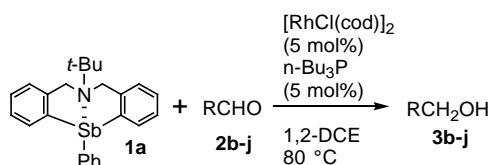


①-b. Rh 触媒下の1-アリール-1,5-アザスチボシンによる $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドに対する1,2-付加反応

前項 (①-a) の **1** とアルデヒド類から得られた1,2-付加の知見を参考にして、次に **1** と様々なアルデヒド類との反応を試みた。

先ず **1** とベンズアルデヒド(**2a**)との反応をモデルとして、最適な反応条件(触媒、添加物、反応溶媒、反応温度)を探索した。その結果、本反応は[RhCl(cod)]触媒、*n*-Bu<sub>3</sub>P 配位子共存下に、1,2-ジクロロエタン(1,2-DCE)溶媒中で80°Cの加熱条件で行うのが良いことが判明した。次いで、この最適条件の下、様々な芳香族及び脂肪族アルデヒド類(**2b-j**)との反応を試み、本反応が一般性に優れていることを明らかにすることができた(Table 3)。また、本反応は官能基選択性に優れ、ケトン、エステル、ハロゲン官能基を損なうことなく、アルデヒド基のみを対応する一級アルコールに誘導することができる。

Table 3. Reaction of **1a** with **2b-j**



R	Time (h)	Yield (%) <sup>a)</sup>
<b>2b</b> : 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.5	86
<b>2c</b> : 4-MeCOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3.5	83
<b>2d</b> : 4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	90
<b>2e</b> : 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	86
<b>2f</b> : 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	85
<b>2g</b> : 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	5	73
<b>2h</b> : 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4	70
<b>2i</b> : C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	16	54
<b>2j</b> : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	5	68

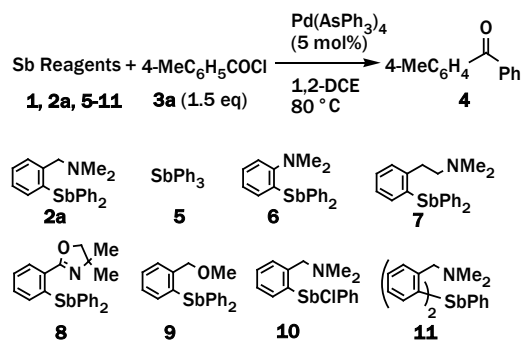
<sup>a)</sup> Isolated yield.

② Pd 触媒下の有機 Sb-N 分子内相互作用を持つ Sb 化合物と酸塩化物とのクロスカップリング反応

先にアザスチボシン(**1**)が、Pd 触媒下に酸塩化物と効率的にクロスカップリングすることを見出し報告していた。本反応では、Sb-N 間の分子内相互作用の存在が試薬の活性化に重要な働きをしている。実際、**1** の X 線解析から、Sb-N 間の相互作用に伴って、窒素のトランスに位置する Sb-C(Ph)結合の伸長が認められる。そこで、本項では **1** よりも合成の容易な分子内 Sb-N(O)相互作用を持つ化合物群を新たにデザインし、その酸塩化物とのクロスカップリング反応を詳細に検討した。

先ず、ジメチルアミノベンジル基を持つ Sb(III)化合物(**2a**)と酸塩化物(**3a**)との反応をモデルに選び、本反応の最適条件(触媒、溶媒、反応温度等)を探索した。その結果、触媒として Pd(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、溶媒として 1,2-DCE を用い、80°C に加熱した時に最も良い結果が得られた(**4a**: 92%)。次いで、**2a** 以外の Sb(III)化合物(**5-11**)による反応を試みた。しかし、**2a** を超える良い結果は得られなかった(Table 4)。

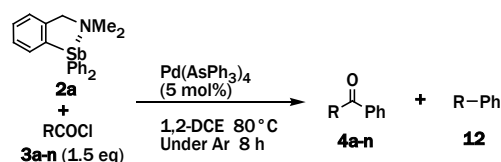
Table 4. Reaction of **2a** with **3a**



Sb-Reagent	Time (h)	Yield (%) <sup>a)</sup>
<b>2a</b>	8	92
<b>1a</b>	8	85
<b>5</b>	48	0
<b>6</b>	48	15
<b>7</b>	8	58
<b>8</b>	8	46
<b>9</b>	24	0
<b>10</b>	48	5
<b>11</b> <sup>b)</sup>	48	3

<sup>a)</sup> GC Yield. <sup>b)</sup> (2-Dimethylaminomethylphenyl) (4-methylphenyl)methanone was formed in 73% yield.

Table 5. Reaction of **2a** with **3a-l**



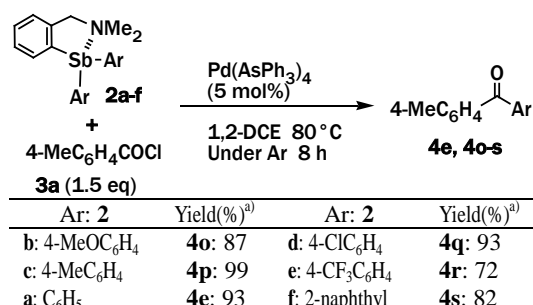
R: <b>3</b>	Yield(%) <sup>a)</sup>		R: <b>3</b>	Yield(%) <sup>a)</sup>	
	<b>4</b>	<b>12</b>		<b>4</b>	<b>12</b>
<b>b</b> : 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	2	<b>h</b> : 2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	9	63
<b>a</b> : 4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93	3	<b>i</b> : 4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	78	17
<b>c</b> : 3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	6	<b>j</b> : 2-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7	53
<b>d</b> : 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	6	<b>k</b> : 4-CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	27
<b>e</b> : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84	6	<b>l</b> : 4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	59	29
<b>f</b> : 4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	9	<b>m</b> : C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	21	0
<b>g</b> : 3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81	13	<b>n</b> : C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	36	0

<sup>a)</sup> Isolated yield.

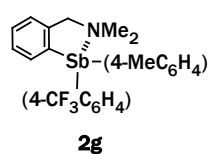
本反応の一般性を知る目的で、**2a** と様々な酸塩化物(**3a-n**)との反応を試みた。その結果、いずれも満足する収率で対応するカップリング生成体(**4**)を得ることができた。この際、電子不足の酸塩化物を用いると、脱 CO 体

(12)が副生しやすい傾向が認められた(Table 5)。また、Sb 上に様々な Ar 基を持つ **2b-f** と **3a** との反応からも対応する **4b-f** が生成した(Table 6)。これらの結果は、本反応が広い応用性を有していることを示している。

Table 6. Reaction of **2b-f** with **3a**



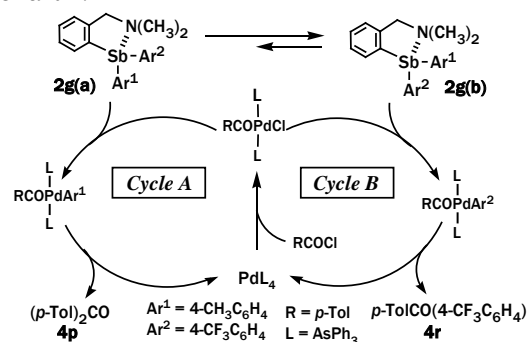
<sup>a)</sup> GC-yield.



次いで、Sb 上の Ar 基の電子的影響を調べる目的で、電子過剰の Ar 基(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)からなる **2c** と電子不足の Ar 基(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)からなる **2e** の 1:1 の混合物に 1 当量の **3a** を加えて同様の反応を試みた。その結果、**2c** 及び **2e** が反応した(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO 及び(4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CO(4-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)がそれぞれ 48%、49%の収率で生成し、両置換基の間に反応性の差は認められなかった。そこで、Ar 基として 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基と 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基を併せ持つ **2g** を合成し、1 当量の **3a** と反応させた。その結果、**4p** 及び **4r** がそれぞれ 18%、61%の収率で得られ、電子不足の 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基の方が電子過剰の 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基よりも反応しやすいことがわかった。通常、5 配位の Sb 化合物では、より陰性な置換基はアピカル配座を取りやすく、アピカル配座の置換基はエカトリアル配座のものよりも反応性に富むことが知られている。そこで、**2g** の単結晶 X線結晶構造解析を行った。その結果、意外なことに、本結晶は、電子過剰の 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基がアピカル配座にある **2g(a)**とこれがエカトリアル配座にある **2g(b)**の 57 : 43 の混合物であった。

そこで我々は本反応の進行過程を以下のように考察した(Chart 2)。すなわち、**2g** の場合、反応溶液中で **2g(a)**と **2g(b)**の間に平衡が存在し、電子不足の 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 基がアピカル配座を占めた **2g(b)** が **2g(a)**の配座よりも有利となると考察した。この **2g** の立体配座について、現在、温度可変 <sup>19</sup>F-NMR による解析を依頼中である。

Chart 2.

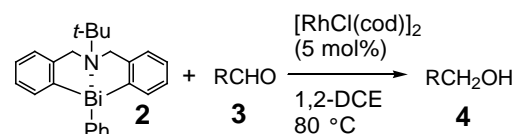


### ③ Rh 触媒下の 1-アリーール-1,5-アザビスモシンを用いたアルデヒド類に対する 1,2-付加及び 1,4-共役付加反応

先の項 (①-a 及び①-b) でアザスチボシン (**1**)が Rh 触媒下に様々なアルデヒド類や $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物と反応して、それぞれ 1,2-及び 1,4-付加成績体が得られることを報告した。そこで、本項では Sb と Bi 化合物との反応性の違いを明らかにする目的で、アゾシン骨格の Sb を Bi に置き換えたアザビスモシン(**2**)を新たに合成し、表題の化合物との反応を検討した。

先ず **2** とベンズアルデヒド(**3a**)との反応をモデルにして、アルデヒド類に対する 1,2-付加の最適反応条件を探索した。その結果、本反応は[RhCl(cod)]<sub>2</sub>触媒、1,2-DCE 溶媒中で加熱下に行うのが良いことが判明した(Table 7)。本反応の特徴は、Sb 化合物(**1**)と異なり、リン配位子を必要としないことである。

Table 7. Reaction of **2** with **3**



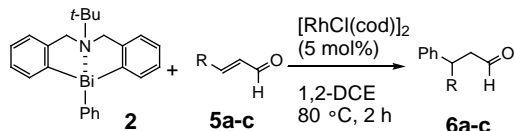
R	Time (h)	Yield (%) <sup>a)</sup>
<b>a</b> : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	74
<b>b</b> : 4-MeCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	88
<b>c</b> : 4-MeCOOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	98
<b>d</b> : 4-CF <sub>3</sub> COOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	77
<b>e</b> : 4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	81
<b>f</b> : 2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	81
<b>g</b> : 2-naphthyl	2	94
<b>h</b> : 2-thienyl	3	78
<b>i</b> : C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	4	60
<b>j</b> : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	18	58

<sup>a)</sup> Isolated yield.

$\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドは 1,4-付加を受けるオレフィン部分と 1,2-付加を受けるカルボニル部分を有する求電子剤である。そのため、Rh 触媒の下で  $\alpha,\beta$ -不飽和アルデヒドにアザ

スチボシン(1)を作用させると、1,2-付加体と1,4-共役付加体の混合物が生成する。しかし、同様の反応をアザビスモシン(2)で行うと、1,2-付加体は全く生成せず、1,4-共役付加体(6)のみが選択的に生成した(Chart 3)。これらの結果は、2のソフトな求核剤としての性質を反映したものと考えられる。

Chart 3. Reaction of 2 with 5



R (isolated yield of 6, %) = a: Me (55), b: n-Bu (55), c: (65)

## (2) 10-M-5 (M=Sb, Bi)型高原子価化合物を擬ハロゲン化物として利用する遷移金属触媒下のクロスカップリング反応

これまでの 10-M-5 (M=Sb, Bi) 型高原子価化合物の有機合成試薬としての活用に関する研究で、 $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  が鈴木型クロスカップリング反応の優れた擬ハロゲン化物として、また、 $\text{Ar}_4\text{SbOAc}$  が Ullman 型 N-アリール化のアリール基供与体として機能することを明らかにしてきた。そこで、本項ではこの 10-M-5 (M=Sb, Bi) 型高原子価化合物の擬ハロゲン化物としての反応特性に着目、その有機合成試薬としての機能の充実を図る研究に取り組んだ。その結果、① $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  が園頭型反応、鈴木型 B-アリール化反応、平尾型 P-アリール化反応の基質となることを見出した。また、② $\text{Ar}_4\text{SbOAc}$  がインドール類の Ullman 型 N-アリール化剤として利用できることも判明した。以下、この順に従って詳述する。

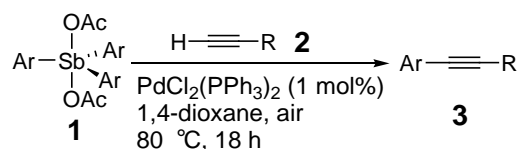
### ①-a. 銅及び塩基の添加を必要としない空気雰囲気下の $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ を利用した園頭型カップリング反応

まず、 $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  とフェニルアセチレンとの反応をモデルにして、反応の最適条件(触媒、反応溶媒、反応温度、反応雰囲気)を探索した。その結果、本反応は空気雰囲気下に  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (1 mol%) 触媒を用いて、1,4-ジオキサン溶媒中で 80°C の加熱条件で行うのが良いことが判明した。本反応の特徴は、不活性気体中で行うと、 $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  試薬中の 1 個の Ar 基が反応に関与するのに対して、空気雰囲気下の反応では 2 個の Ar 基が利用できることにある。しかも、補触媒 Cu 試薬の添加を必要としないことから、空気雰囲気下の反応にもかかわらず、アセチレン類の Glaser 型ホモカップリング成績体、

1,3-ジインがほとんど生成しない。

次いで、本最適反応条件の下、様々な末端アセチレン類及び  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  試薬との反応を試み、本反応の一般性を調べた(Table 8)。その結果、本反応は芳香族、芳香族複素環、ビニルからなる末端アセチレンで効率的に進行することが明らかとなった。また、末端アセチレン部分が TMS 基で保護されたアルキン類は、Pd-Cu 触媒下で末端アセチレンとして機能することが知られているが、本反応の場合、ケイ素官能基が侵されることなく園頭反応が進行することも分かった。以上の結果は、10-Sb-5 化合物、 $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  が園頭型反応の優れた擬ハロゲン化物として機能することを表している。

Table 8. Sonogashira-type reaction by  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ <sup>a)</sup>



Ar; a:  $\text{C}_6\text{H}_5$ , b: 4-MeOC $_6\text{H}_4$ , c: 4-MeC $_6\text{H}_4$ , d: 2-MeC $_6\text{H}_4$ , e: 4-(CH $_3$ ) $_3\text{SiC}_6\text{H}_4$ , f: 4-ClC $_6\text{H}_4$ , g: 4-EtOOC $_6\text{H}_4$ , h: 4-CF $_3\text{C}_6\text{H}_4$

1	2 (R)	Yield 3 (%) <sup>b)</sup>
a	4-(Me) $_2\text{NC}_6\text{H}_4$	74
	4-MeOC $_6\text{H}_4$	91
	4-MeC $_6\text{H}_4$	99
	4-CF $_3\text{C}_6\text{H}_4$	98
	3-thienyl	87
	2-pyridyl	68
	1-cyclohexenyl	89
	Me $_3\text{Si}$	75 <sup>c)</sup>
	( <i>t</i> -Bu)Me $_2\text{Si}$	80
	Ph $_3\text{Si}$	89
b	C $_6\text{H}_5$	86
c		99
d		68
e		75
f		90
g		75
h		99

<sup>a)</sup> 1 (0.5 mmol), 2 (1.25 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.005 mmol)

<sup>b)</sup> Isolated yield. The yield 100% correspond to the involvement of two phenyl groups on 1

<sup>c)</sup> GC yield. In sealed tube filled with oxygen.

### ①-b. 塩基の添加を必要としない空気雰囲気下の $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ を利用した鈴木型 B-アリール化反応

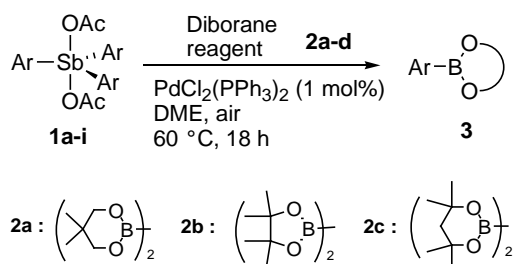
鈴木カップリングと呼ばれる Pd 触媒下の有機ホウ酸化合物とハロゲン化物とのクロスカップリング反応は、今日の精密有機合成化学の分野で欠くことのできない反応である。これに伴って、現在までに様々な有機ホウ酸化合物の合成法が報告されている。その

一つに、Pd 触媒下の有機ハロゲン化合物とジボロン酸誘導体との反応による、鈴木らによって開発された B-アリール化反応がある。受領者は  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  が鈴木型 B-アリール化の基質として利用できることを見出した。本項では、この研究結果を詳述する。

まず、 $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  (**1a**: Ar=Ph) とジボロン酸エステル (**2**) との反応をモデルにして、本反応の最適条件 (触媒、反応溶媒、反応温度、反応雰囲気) を探索した。その結果、本反応は空気雰囲気下に  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (1 mol%) 触媒を用いて、ジメトキシエタン (DME) 溶媒中で 60°C の加熱条件で行うのが良いことが判明した。本反応の特徴は、先の (2)-①-a の場合と同様に、反応を空気雰囲気下で行うと、2 個の Ar 基が利用できることである。

次いで、本最適反応条件の下、様々な  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  試薬 (**1b-h**) 及びジボロン酸試薬 (**2a-d**) と反応を試み、本反応の一般性を調べた。その結果、高度に置換されたジボロン酸エステル (**2c**) を例外として、いずれも満足する収率で対応するホウ酸アリールエステル類を得ることができた (Table 9)。

Table 9. Suzuki-type B-arylation by  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ <sup>a)</sup>



<b>1</b>	Ar	B reagent <b>2</b>	Yield <b>3</b> (%) <sup>b)</sup>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2a</b>	72
		<b>2b</b>	83
		<b>2c</b>	0 <sup>c)</sup>
<b>b</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2a</b>	89
<b>c</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		79
<b>d</b>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		55
<b>e</b>	2,4,6-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>		47
<b>f</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		60
<b>g</b>	4-EtOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		80
<b>h</b>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		75
<b>i</b>	2-thienyl		61

<sup>a)</sup> **1** (0.5 mmol), **2** (1.5 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.005 mmol)

<sup>b)</sup> Isolated yield. The yield 100% correspond to the involvement of two phenyl groups on **1**

<sup>c)</sup>  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  is formed in 74% yield.

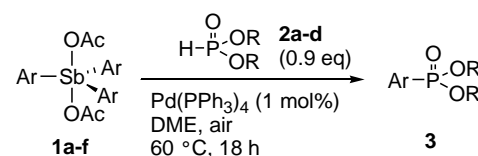
#### ①-c 塩基の添加を必要としない $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ を利用した平尾型 P-アリール化反応

近年、創薬や新規な機能性物質の創製につながる新しい有機合成試剤や有機合成反応の開発に関する研究の一環として、遷移金属

触媒を利用した C-P 結合形成反応の開発が注目されている。その中に、ハロゲン化アリールとヒドロホスホナート類 [ $\text{H-PO}(\text{OR})_2$ ] を不活性ガス気流下、Pd 触媒と塩基存在のもとでカップリングさせるアリールホスホナート類 [ $\text{Ar-PO}(\text{OR})_2$ ] の生成反応がある (平尾型 P-アリール化反応)。本項では  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  を利用した、塩基の添加を必要としない平尾型 P-アリール化反応を詳述する。

まず、 $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$  (**1a**: Ar=Ph) とヒドロホスホナート (**2**) との反応をモデルにして、本反応の最適条件 (触媒、反応溶媒、反応温度、反応雰囲気) を探索した。その結果、本反応はアルゴン気流下に  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5 mol%) 触媒を用いて、1,4-ジオキサン溶媒中で 60°C の加熱条件で行うのが良いことが判明した。本反応の場合、先の (2)-①-a や先の (2)-①-b とは異なり、**1a** 上の 3 つの Ar 基のうち 1 個のみが反応に関与することが判明した。なお、本反応では、通常の平尾反応で用いられる塩基 ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) を添加すると、**3** の収率はむしろ低下する。次いで、本最適反応条件の下、様々な  $\text{Sb}(\text{V})$  試薬 (**1a-f**) 及びヒドロホスホナート類 (**2a-d**) と反応を試み、本反応の応用性を調べた (Table 10)。

Table 10. Hirao-type P-arylation by  $\text{Ar}_3\text{Sb}(\text{OAc})_2$ <sup>a)</sup>



**2a**: R = Et, **2b**: R = Me, **2c**: R = *n*-Bu, **2d**: R = *i*-Pr

<b>1</b>	Ar	Diboron reagent	Yield <b>3</b> (%) <sup>b)</sup>
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>2a</b>	94
		<b>2b</b>	90
		<b>2c</b>	93
		<b>2d</b>	98
<b>b</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>2a</b>	95
<b>c</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		93
<b>d</b>	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		76
<b>e</b>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		97
<b>f</b>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		45

<sup>a)</sup> **1** (0.5 mmol), **2** (0.45 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.025 mmol)

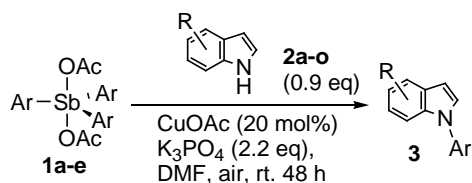
<sup>b)</sup> Isolated yield.

#### ② $\text{Ar}_4\text{SbOAc}$ を利用するインドール類の Ullman 型 N-アリール化反応

インドール骨格は医薬品資源の宝庫であり、これまでその誘導体の合成に関する数多くの研究がある。その中に、インドールなどのアゾール類の N-アリール化反応がある。しかし従来の Cu 試薬を用いる Ullmann の N-アリール化反応は、高温などの過酷な条件を必要とするため応用性が限られており、より

緩和な条件でアリール化する反応の開発が望まれる。受領者は先に Cu 試薬の存在下の Ar<sub>4</sub>SbOAc によるアミン類の緩和な条件下の N-アリール化反応を見出し報告してきた。今回、新たに Ar<sub>4</sub>SbOAc による緩和 (室温) な条件下の Cu 触媒を利用したインドール類の N-アリール化を見出したので紹介する。

まず、Ar<sub>4</sub>SbOAc (**1a**: Ar=Ph) とインドール (**2a**: 1.5 eq) との反応をモデルにして、本反応の最適条件 (Cu 触媒、反応溶媒、反応温度、反応雰囲気) を探索した。その結果、本反応は空気雰囲気下に CuOAc (20 mol%) 触媒を用いて、ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中、塩基 (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: 2.2 eq) を加えて室温で行うのが良いことが判明した。本反応を不活性気体中で行うと、N-アリール化生成物の生成はほとんど認められず、反応の進行に空気中の酸素が必要なことが判明した。しかし、この反応を酸素気流下に行っても、生成物の収率や反応速度に大きな違いは認められない。



**1a**: Ph<sub>4</sub>SbOAc **1b**: (4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SbOAc  
**1c**: (4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SbOAc, **1d**: (4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SbOAc,  
**1e**: (4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SbOAc

Table 11. Ullmann-type N-arylation of **2a-o** by **1a-e**

1	2 (R)	Yield <b>3</b> (%) <sup>a)</sup>	
		Condition 1 <sup>b)</sup>	Condition 2 <sup>c)</sup>
<b>1a</b>	<b>a</b> : H	82	(97) <sup>d)</sup>
	<b>b</b> : 2-Me	23	(41) <sup>d)</sup>
	<b>c</b> : 3Me	70	(95) <sup>d)</sup>
	<b>d</b> : 3-Ph	135	(146)
	<b>e</b> : 3-COMe	140	(152)
	<b>f</b> : 4-NO <sub>2</sub>	149	(189)
	<b>g</b> : 5-MeO	86	(88) <sup>d)</sup>
	<b>h</b> : 5-Me	77	(84) <sup>d)</sup>
	<b>i</b> : 5-Cl	122	(134)
	<b>j</b> : 5-COOMe	131	(141)
	<b>k</b> : 5-CN	142	(159)
	<b>l</b> : 5-NO <sub>2</sub>	146	(182)
	<b>m</b> : 6-Me	67	(79) <sup>d)</sup>
	<b>n</b> : 6-Cl	126	(129)
	<b>o</b> : 6-CN	146	(176)
	<b>p</b> : 6-NO <sub>2</sub>	144	(183)
<b>1b</b>	<b>a</b> : H	97	
<b>1c</b>	H	90	
<b>1d</b>	H	63	
<b>1e</b>	H	30	

<sup>a)</sup> Isolated yield. The yield 100% correspond to the involvement of one phenyl groups on **1**.

<sup>b)</sup> **1** (0.5 mmol), **2** (0.75 mmol), CuOAc (0.1 mmol)

<sup>c)</sup> **1** (0.5 mmol), **2** (1.1 mmol), CuOAc (0.1 mmol)

<sup>d)</sup> Reaction time: 96 h.

次いで、本最適反応条件の下、様々な Sb(V) 試薬 (**1a-e**, **4-6**) 及びインドール類 (**2a-p**) と反応を試み、本反応の応用性を調べた (Table 11)。その結果、本反応はインドール環の電子的性質に強く依存していることが判明した。NO<sub>2</sub> 基や CN 基などの電子求引基で置換された電子不足のインドール類の場合、Ar<sub>4</sub>SbOAc 上の 2 個の Ar 基が反応に与ることが明らかになった (Ar<sub>4</sub>SbOAc 上の 1 個の Ar 基が反応に関与していると仮定すると収率が 100% を超える)。しかし、無置換体や電子供与基を持つ電子過剰のインドール誘導体の場合、これを 2.2 当量加えて長時間反応させても、収率 100% を超えることはなかった。また、Ar<sub>4</sub>SbOAc 試薬の場合、電子不足の芳香環からなるものでは、著しい反応の遅延やカップリング生成物の収率の低下が認められた。

以上、受領者は本助成金の補助のもと、高原子価有機アンチモン及びビスマス化合物の遷移金属触媒下のクロスカップリング反応の反応基質としての機能の解明に取り組んできた。その結果、分子内 Sb-N 相互作用を持つ擬 10-Sb-4 型化合物が遷移金属触媒下の様々なクロスカップリング反応で、優れたトランスメタル化剤として機能すること、他方、10-Sb-5 型化合物は擬ハロゲン化物として機能することを明らかにすることができた。一つの元素がクロスカップリング反応の反応基質としての二つの機能を併せ持ち、その原子価数を変えることによって、それぞれの機能を使い分けができるという興味ある結果を導くことができた。受領者の知る限り、これまでこのような研究は、国内外も報告されておらず、ここに新しい科学が見出されたものと考えている。

最後に、本研究は本助成金なくしてなしえないものであり、ここに本助成金の選考に関わりました関係者各位ならびに日本学術振興会の皆様に謹んで御礼を申し上げます。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- (1) Shuji Yasuike, Motokazu Nishioka, Naoki Kakusawa, Jyoji Kurita, Simple and efficient copper-catalyzed S-arylation of diaryl disulfides with triaryl-bismuthanes under aerobic conditions, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 52, 2011, 6403-6406.
- (2) Masatoshi Kawahata, Shuji Yasuike, Izumi Kinebuchi, Kantaro Yamaguchi, Jyoji Kurita, {2-[(Dimethylamino)-methyl]phenyl}bis(4-methylphenyl)bismuthane, *Acta Crystallographica Section E*, 査読有, E67, 2011, m25.
- (3) Naoki Kakusawa, Shuji Yasuike, Jyoji Kurita, Rhodium-catalyzed 1,2-addition of Sb-phenyl-1,5-azastibocines to functionalized Aldehydes, *Heterocycles*, 査読有, 80, 2010, 163-168.
- (4) Xuan. Wang, Weiwei Qin, Naoki Kakusawa, Shuji Yasuike, Jyoji Kurita, Copper- and base-free Sonogashira-type cross-coupling reaction of triarylantimony dicarboxylates with terminal alkynes under an aerobic condition, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 50, 2009, 6293-6297.
- (5) Shuji Yasuike, Jyun-ichi Hagiwara, Hiroshi Danjyo, Masatoshi Kawahata, Naoki Kakusawa, Kentaro Yamaguchi, Jyoji Kurita, Synthesis of optically active P-chirogenic ferrocene-fused benzophophole by diastereoselective intramolecular cyclization of phophanylferrocene derivatives, *Heterocycles*, 査読有, 79, 2009, 3001-3010.
- (6) Shuji Yasuike, Masaki Ikoma, Naoki Kakusawa, Takashi Tsuchiya, Jyoji Kurita, Synthesis and thermal stability of 3-substituted 3-benzostibepines, *Heterocycles*, 査読有, 79, 2009, 659-667.
- (7) Joanna Haywood, James V. Morey, Andrew E. H. Wheatley, Ching-Yuan Liu, Shuji Yasuike, Jyoji Kurita, Masanobu Uchiyama, Paul R. Raithby, Gilman-type versus Lipshutz-type reagents: Competition in lithiocuprate chemistry, *Organometallics*, 査読有, 28, 2009, 38-41.
- (8) Weiwei Qin, Naoki Kakusawa, Yichen Wu, Shuji Yasuike, Jyoji Kurita,

Pentavalent organoantimony compounds as mild N-aryllating agents for amines: Cu-Mediated Ullmann-type arylation with tetraarylantimony(V) acetates, *Chem. Pharm. Bull.*, 査読有, 57, 2009, 436-438.

- (9) Naoki Kakusawa, Shuji Yasuike, Jyoji Kurita, Rhodium-catalyzed conjugated addition of Sb-aryl-1,5-azastibocines to  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds, *Heterocycles*, 査読有, 77, 2009, 1269-1283.
- (10) Atsuya Muranaka, Shuji Yasuike, Ching-Yuan Liu, Jyoji Kurita, Naoki Kakusawa, Takashi Tsuchiya, Masako Okuda, Nagao Kobayashi, Yotaro Matsumoto, Kengo Yoshida, Daisuke Hashizume, Masanobu Uchiyama, Atsuya Muranaka, Effect of periodic replacement of the heteroatom on the spectroscopic properties of indole and benzofuran derivatives, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 113, 2009, 464-473.

[学会発表] (計 34 件)

- (1) 栗田城治、2-ジメチルアミノメチルフェニルアリアルセレンド類の合成と構造：<sup>77</sup>Se-NMRによる分子内Sb-N相互作用の評価、第38回有機典型元素化学討論会、平成23年12月8日、金沢
- (2) 角澤直紀(栗田城治)、ロジウム触媒による1,5-アザビスモシンと種々のアルデヒド類との反応、第36回反応と合成の進歩シンポジウム、平成23年11月8日、徳島
- (3) 安池修之(栗田城治)、Pd触媒下の超原子価有機Sb(V)化合物を利用したヒドロホスホナート類のP-アリアル化反応、第36回反応と合成の進歩シンポジウム、平成23年11月7日、徳島
- (4) 安池修之(栗田城治)、Pd触媒下の超原子価有機Sb(V)化合物を利用したヒドロホスホナート類のP-アリアル化反応、第36回反応と合成の進歩シンポジウム、平成23年11月7日、徳島
- (5) 栗田城治、Pd触媒下の有機アンチモン化合物と酸塩化物とのクロスカップリング反応：分子内Sb---N相互作用と基質の活性化、第41回複素環化学討論会、平成23年10月21日、熊本
- (6) Naoki Kakusawa (Jyoji Kurita), Simple

- method for acylthiophenes: Iron(III) chloride catalyzed reaction of tri-thienylstibanes with acyl chlorides. 23<sup>rd</sup> International Congress of Heterocyclic Chemistry, 2011年8月2日、Glasgow, UK
- (7) Jyoji Kurita, Tetraarylantimony acetate: An efficient organoantimony (V) reagent for copper-catalyzed N-arylation of indoles, 23<sup>rd</sup> International Congress of Heterocyclic Chemistry, 2011年8月2日、Glasgow, UK
- (8) 栗田城治、有機 Sb(III)化合物と酸塩化物とのクロスカップリング反応：分子内 Sn---N相互作用による Sb 試薬の活性化、日本薬学会第 131 年会、平成 23 年 3 月 31 日、静岡
- (9) 角澤直紀 (栗田城治)、塩化鉄(III)触媒を用いたトリチエニルスチバンと塩化アロイルとの反応、日本薬学会第 131 年会、平成 23 年 3 月 31 日、静岡
- (10) 安池修之 (栗田城治)、リンからなる四環性ヘテロアセン類の合成と蛍光特性、日本薬学会第 131 年会、平成 23 年 3 月 31 日、静岡
- (11) 栗原梨奈 (栗田城治)、ホスホール骨格から成る 4 環性ヘテロアセン類の合成と分光学的性質、日本薬学会北陸支部第 121 回例会、平成 22 年 11 月 8 日、金沢
- (12) 安池修之 (栗田城治)、空気雰囲気下で行う Pd 触媒下の有機 Sb(V)化合物を利用したジボロン類の B-アリアル化反応、第 35 回反応と合成の進歩シンポジウム、平成 22 年 11 月 1 日、名古屋
- (13) 栗原梨奈 (栗田城治)、15 および 16 族元素から成るヘテロアセン類：ジベンゾチエノ [3,2-b]ヘテロール類の合成とその分光学的性質、第 40 回複素環化学討論会、平成 22 年 10 月 14 日、仙台
- (14) 栗田城治、Sb---N 分子内相互作用を持つ有機 Sb(III)化合物と酸塩化物とのクロスカップリング反応、平成 22 年度有機合成北陸セミナー、平成 22 年 10 月 8 日、金沢
- (15) 栗原梨奈 (栗田城治)、15 および 16 族元素から成る四環性チエノヘテロール類の合成と分光学的性質、平成 22 年度有機合成北陸セミナー、平成 22 年 10 月 8 日、金沢
- (16) 安池修之 (栗田城治)、Pd 触媒下の有機 Bi(V)化合物を利用したヒドロホスホナート類の P-アリアル化反応、日本薬学会第 130 年会、2010 年 3 月 29 日、岡山
- (17) 角澤直紀 (栗田城治)、トリアリアルビスマスを用いた原子効率の高い 1,4-共役付加反応、日本薬学会第 130 年会、2010 年 3 月 29 日、岡山
- (18) 栗原 梨奈 (栗田城治)、15 族元素から成る 4 環性ベンゾチエノ [3,2-b]ベンゾヘテロールの簡便合成法、日本薬学会第 130 年会、2010 年 3 月 29 日、岡山
- (19) 角澤直紀 (栗田城治)、ロジウム触媒によるトリアリアルビスマスのエノンへの 1,4-共役付加反応、第 36 回有機典型元素化学討論会、2009 年 12 月 11 日、鳥取
- (20) 西岡元一 (栗田城治)、トリアリアルビスマタンを利用した銅触媒下の S-アリアル化反応、第 36 回有機典型元素化学討論会、2009 年 12 月 11 日、鳥取
- (21) 西岡元一 (栗田城治)、トリアリアルビスマタンを利用した銅触媒下のジスルフィド類の S-アリアル化反応、日本薬学会北陸支部第 121 回例会、2009 年 12 月 6 日、金沢
- (22) 西岡元一 (栗田城治)、銅触媒下のトリアリアルビスマスを用いたジスルフィド類の S-アリアル化反応、第 35 回反応と合成の進歩シンポジウム、2009 年 11 月 16 日、金沢
- (23) 西岡元一 (栗田城治)、非対称チオエーテル類の合成：銅触媒を用いたトリアリアルビスマス類とジスルフィド類とのクロスカップリング反応、平成 21 年度有機合成化学北陸セミナー、2009 年 10 月 9 日、富山
- (24) 董宇強 (栗田城治)、5 価有機アンチモン化合物を擬ハロゲン化物として用いた空気雰囲気下で行う宮浦ホウ素化型反応、平成 21 年度有機合成化学北陸セミナー、2009 年 10 月 9 日、富山
- (25) Shuji Yasuike (栗田城治), A copper and base-free Sonogashira-type cross-coupling reaction of triarylantimony dicarboxylates with alkynes under an aerobic condition, OMCOS15, 2009 年 7 月 27 日, Scotland
- (26) 西岡元一 (栗田城治)、トリフェニルビスマスとジスルフィド類を利用した銅触媒下での S-アリアル化反応、日本薬学会北陸支部第 120 回例会、2009 年 7 月 11 日、金沢
- (27) 董宇強 (栗田城治)、空気雰囲気下で行うトリアリアルアンチモンジアセテートを用いた宮浦ホウ素化型反応、日本薬学会北陸支部第 120 回例会、2009 年 7 月 11 日、金沢
- (28) 西岡元一 (栗田城治)、トリアリアルビ

- スマス類を利用した銅触媒下での非対称チオエーテル類の合成、日本薬学会第129年会、2009年3月26日、京都
- (29) 董宇強 (栗田城治)、5 価有機アンチモン化合物を利用した Pd 触媒下のホウ素-アリアル化反応、日本薬学会、第 129 年会、2009 年 3 月 26 日、京都
- (30) 角澤直紀 (栗田城治)、Pd 触媒下の 1,5-アザスチボシンとアリアル化合物とのカップリング反応、日本薬学会第 129 年会、2009 年 3 月 26 日、京都
- (31) 秦薇薇 (栗田城治)、テトラアリアルアンチモン類を用いたアゾール類の N-アリアル化反応、日本薬学会第 129 年会、2009 年 3 月 26 日、京都
- (32) 秦薇薇 (栗田城治)、銅触媒を用いたテトラアリアルアンチモンアセタート類によるインドール類の N-アリアル化反応、第 38 回有機典型元素化学討論会、2008 年 12 月 11 日、東京
- (33) Wiwei Qin (栗田城治) , Cu-mediated Ullmann-type N-arylation by use of acetoxytetraarylstiborane, 23th International Conference on Organometallic Chemistry, 2008 年 7 月 17 日, Rennes, France.
- (34) Jyoji Kurita (栗田城治) , Reduction of nitroarenes to azoxyenes with Sb-alkyl-1,5-azastibocine/benzoine system, 23th International Conference on Organometallic Chemistry, 2008 年 7 月 17 日, Rennes, France.

[[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称：縮環化合物の製造方法、及び新規化合物

発明者：内山真伸 他 5 名

権利者：独立行政法人理化学研究所

種類：特願

番号：2010-048169

取得年月日：平成 22 年 3 月 4 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

栗田 城治  
(北陸大学・教育能力開発センター・教授)

研究者番号：80100494

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：