

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-187092

(P2015-187092A)

(43) 公開日 平成27年10月29日(2015. 10. 29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/6553 (2006.01)	C07F 9/6553 C S P	4C204
C07C 49/782 (2006.01)	C07C 49/782	4G169
C07C 45/72 (2006.01)	C07C 45/72	4H006
C07C 49/813 (2006.01)	C07C 49/813	4H039
C07C 49/84 (2006.01)	C07C 49/84 C	4H050
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 68 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-142721 (P2014-142721)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学
(22) 出願日	平成26年7月10日 (2014. 7. 10)		愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(31) 優先権主張番号	特願2014-48094 (P2014-48094)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(32) 優先日	平成26年3月11日 (2014. 3. 11)	(72) 発明者	伊丹 健一郎 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山口 潤一郎 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
申請有り		(72) 発明者	瀧瀬 瞭介 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 配位子、該配位子を含むニッケル錯体、及び該ニッケル錯体を用いた反応

(57) 【要約】

【課題】カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（特に アリール化）を、より安価なフェノール誘導体及びニッケル触媒を用いて、直接的に行う方法を提供することを目的とする。また、この際使用できる新規なニッケル触媒及び該ニッケル触媒が有する新規な配位子を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の新規化合物は、5員環又は6員環のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィンが2個置換されたダイホスフィン骨格を有する化合物若しくはその塩、並びに該ダイホスフィン骨格がニッケル原子に結合している化合物である。また、単座又は二座のジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物の存在下で、カルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応を進行させることができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

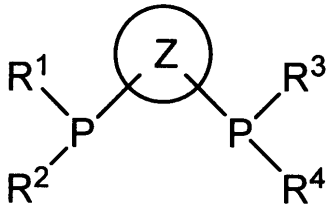
【請求項 1】

5員環又は6員環のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィンが2個置換されたダイホスフィン骨格を有する化合物、又はその塩。

【請求項 2】

一般式(1)：

【化 1】



10

[式中、Zは置換されていてもよい5員環又は6員環のヘテロ環；R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基である。]

で示される、請求項1に記載の化合物又はその塩。

【請求項 3】

一般式(1)において、R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいシクロアルキル基である、請求項2に記載の化合物又はその塩。

20

【請求項 4】

カルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応用の触媒を製造するために使用される、請求項1～3のいずれかに記載の化合物又はその塩。

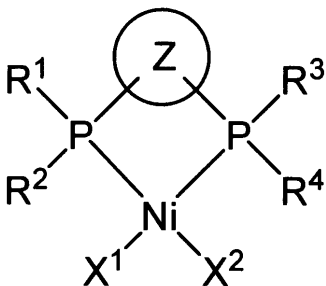
【請求項 5】

5員環又は6員環のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィンが2個置換されたダイホスフィン骨格を有し、且つ、該ダイホスフィン骨格が、ニッケル原子に結合している、化合物。

【請求項 6】

一般式(2)：

【化 2】



30

[式中、Zは置換されていてもよい5員環又は6員環のヘテロ環；R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基；X¹及びX²は同じか又は異なり、それぞれ配位子である。]

40

で示される、請求項5に記載の化合物。

【請求項 7】

一般式(2)において、R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいシクロアルキル基である、請求項5又は6に記載の化合物。

【請求項 8】

カルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応用の触媒である、請求項5～7のいずれかに記載の化合物。

【請求項 9】

請求項5～8のいずれかに記載の化合物の存在下に、カルボニル化合物とフェノール誘導

50

体とをカップリング反応に供する工程を含むことを特徴とする、アリール化カルボニル化合物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の化合物の存在下に、カルボニル化合物とフェノール誘導体とを反応させることを特徴とする、カップリング方法。

【請求項 11】

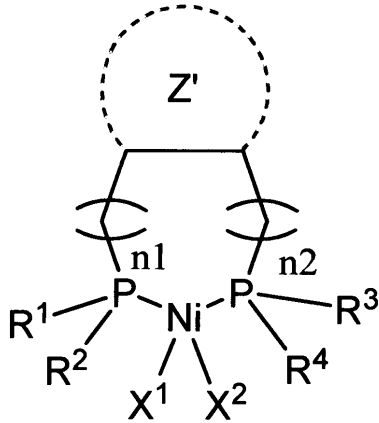
カルボニル化合物とフェノール誘導体とをカップリング反応に供する工程を含むアリール化カルボニル化合物の製造方法であって、前記カップリング反応は、単座又は二座のジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物の存在下で行う、製造方法。

10

【請求項 12】

前記ニッケル化合物は、一般式(3)：

【化 3】



20

[式中、Z'は、環を形成していても形成していなくてもよく、環を形成している場合には芳香族炭化水素環、又は5員環若しくは6員環のヘテロ環；R¹~R⁴及びX¹~X²は前記に同じ；n₁及びn₂は同じか又は異なり、それぞれ0~2の整数である。]

で示される化合物である、請求項 11 に記載の製造方法。

【請求項 13】

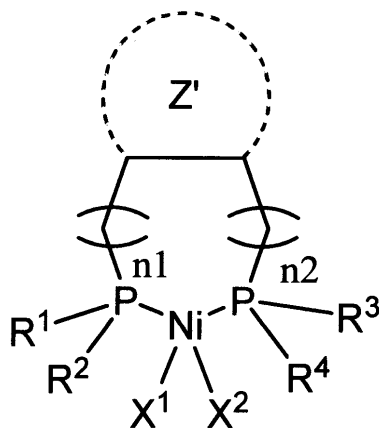
30

カルボニル化合物とフェノール誘導体とを反応させるカップリング方法であって、前記反応は、単座又は二座のジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物の存在下で行う、方法。

【請求項 14】

前記ニッケル化合物は、一般式(3)：

【化 4】



40

[式中、Z'は、環を形成していても形成していなくてもよく、環を形成している場合には芳香族炭化水素環、又は5員環若しくは6員環のヘテロ環；R¹~R⁴及びX¹~X²

50

は前記に同じ； n_1 及び n_2 は同じか又は異なり、それぞれ 0 ~ 2 の整数である。]
で示される化合物である、請求項 1 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、配位子、該配位子を含むニッケル錯体、及び該ニッケル錯体を用いた反応（具体的にはカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応）に関する。

【背景技術】

【0002】

カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物をアリール化したアリールカルボニル化合物又はアリールチオカルボニル化合物（特に、カルボニル化合物の 位をアリール化したアリールカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物の 位をアリール化したアリールチオカルボニル化合物）は、多種多様の化合物が医薬品等の生物活性化合物として使用されているため、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物の特に 位をアリール化することは非常に重要である。このため、より安価で直接的に、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物をアリール化する方法が求められている。

【0003】

従来は、ケトン、エステル、アミド、アルデヒド等のカルボニル化合物と、ハロゲン化アリール（ハロアレン）とを反応させて、カルボニル化合物の 位をアリール化することがさかんに行われている。

【0004】

特に、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子を有するハロアレンは、パラジウム触媒存在下における高い反応性のために、最も有用なアリール化剤として知られている（非特許文献 1 等）。銅触媒及びニッケル触媒を用いて、ハロアレンと反応させることで、カルボニル化合物の 位をアリール化することも報告されている。しかしながら、ハロゲン含有化合物を用いずに、ハロアレンより安価な化合物を用いて、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（特に アリール化）を行う方法はほとんど報告されていない。

【0005】

一方、 $ArOSO_2R$ （ R は CF_3 、 $C_6H_4CH_3$ 、メチルイミダゾール等である）で示される化合物中の $C-O$ 結合のようなフェノール誘導体の $C-O$ 結合を活性化することは、パラジウム触媒の存在下で行う報告は存在する（非特許文献 2 等）。しかしながら、より安価なニッケル触媒を用いた例は存在しない。

【0006】

このため、より安価に反応を進行させるため、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（特に アリール化）を、より安価な基質及びニッケル触媒を用いて達成する方法が求められている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 676-707

【非特許文献 2】 *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 11818-11819

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（特に アリール化）を、より安価なフェノール誘導体及びニッケル触媒を用いて、直接的に行う方法を提供することを目的とする。また、この際使用できる新規なニッケル触媒及び該ニッケル触媒が有する新規な配位子を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究を行った結果、ニッケル触媒として、単座又は二座（特に二座）のジアルキルホスフィン及び／又はジシクロアルキルホスフィン（特に二座のジシクロアルキルホスフィン）骨格を有するニッケル化合物を用いることで、様々なフェノール誘導体を用いて、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（アリール化）に成功した。このニッケル化合物群のうち、特定のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び／又はジシクロアルキルホスフィンが2個（特にジシクロアルキルホスフィンが2個）置換されたダイホスフィン骨格を有するニッケル化合物、及び該ダイホスフィン骨格を有する配位子化合物は、文献未記載の新規化合物である。本発明者らは、このような知見に基づき、さらに研究を重ね、本発明を完成した。

10

【0010】

すなわち、本発明は以下の構成を包含する。

【0011】

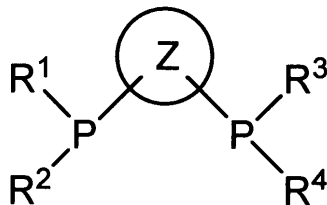
項1．5員環又は6員環のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び／又はジシクロアルキルホスフィンが2個置換されたダイホスフィン骨格を有する化合物、又はその塩。

【0012】

項2．一般式(1)：

【0013】

【化1】



20

【0014】

[式中、Zは置換されていてもよい5員環又は6員環のヘテロ環；R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基である。]

30

で示される、項1に記載の化合物又はその塩。

【0015】

項3．一般式(1)において、R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいシクロアルキル基である、項2に記載の化合物又はその塩。

【0016】

項4．カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応用の触媒を製造するために使用される、項1～3のいずれかに記載の化合物又はその塩。

【0017】

項5．5員環又は6員環のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び／又はジシクロアルキルホスフィンが2個置換されたダイホスフィン骨格を有し、且つ、該ダイホスフィン骨格が、ニッケル原子に結合している、化合物。

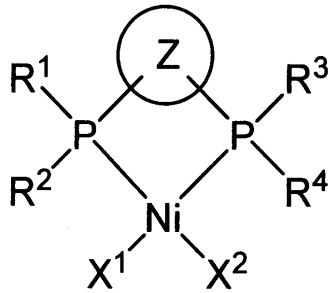
40

【0018】

項6．一般式(2)：

【0019】

【化 2】



【 0 0 2 0 】

10

[式中、Z は置換されていてもよい 5 員環又は 6 員環のヘテロ環；R¹ ~ R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基；X¹ 及び X² は同じか又は異なり、それぞれ配位子である。]

で示される、項 5 に記載の化合物。

【 0 0 2 1 】

項 7 . 一般式 (2) において、R¹ ~ R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいシクロアルキル基である、項 5 又は 6 に記載の化合物。

【 0 0 2 2 】

項 8 . カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応用の触媒である、項 5 ~ 7 のいずれかに記載の化合物。

20

【 0 0 2 3 】

項 9 . 項 5 ~ 8 のいずれかに記載の化合物の存在下に、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とをカップリング反応に供する工程を含むことを特徴とする、アリール化 (チオ) カルボニル化合物の製造方法。

【 0 0 2 4 】

項 1 0 . 項 5 ~ 8 のいずれかに記載の化合物の存在下に、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とを反応させることを特徴とする、カップリング方法。

【 0 0 2 5 】

項 1 1 . カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とをカップリング反応に供する工程を含むアリール (チオ) カルボニル化合物の製造方法であって、前記カップリング反応は、単座又は二座のジアルキルホスフィン及び / 又はジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物の存在下で行う、製造方法。

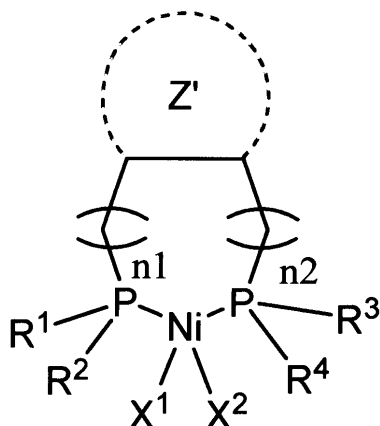
30

【 0 0 2 6 】

項 1 2 . 前記ニッケル化合物は、一般式 (3) :

【 0 0 2 7 】

【化 3】



40

【 0 0 2 8 】

50

[式中、Z' は、環を形成していても形成していなくてもよく、環を形成している場合には芳香族炭化水素環、又は5員環若しくは6員環のヘテロ環；R¹ ~ R⁴ 及びX¹ ~ X² は前記に同じ；n₁ 及びn₂ は同じか又は異なり、それぞれ0 ~ 2の整数である。]
で示される化合物である、項11に記載の製造方法。

【0029】

項13．カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とを反応させるカップリング方法であって、
前記反応は、単座又は二座のジアルキルホスフィン及びノ又はジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物の存在下で行う、方法。

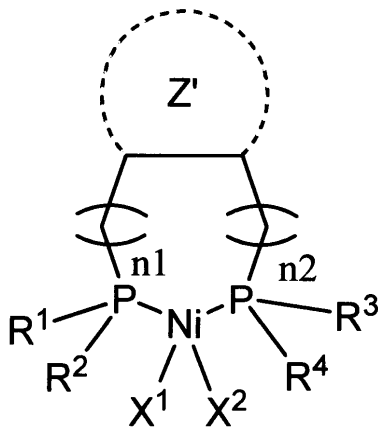
【0030】

10

項14．前記ニッケル化合物は、一般式(3)：

【0031】

【化4】



20

【0032】

[式中、Z' は、環を形成していても形成していなくてもよく、環を形成している場合には芳香族炭化水素環、又は5員環若しくは6員環のヘテロ環；R¹ ~ R⁴ 及びX¹ ~ X² は前記に同じ；n₁ 及びn₂ は同じか又は異なり、それぞれ0 ~ 2の整数である。]
で示される化合物である、項13に記載の方法。

30

【発明の効果】

【0033】

本発明の配位子化合物及びニッケル錯体(触媒)は、文献未記載の新規化合物であり、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)を、より安価なフェノール誘導体を用いて、直接的に行うことができる。このニッケル錯体(触媒)は、保存安定性に極めて優れているとともに、それ自身安価に得ることができるため、実用性及び利便性が高い。

【0034】

また、本発明によれば、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)を、より安価なフェノール誘導体及びニッケル触媒を用いて、直接的に行うことができる。本発明のカップリング反応は、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物の炭素-水素結合(特にカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のα位の炭素-水素結合)と、フェノール誘導体の炭素-酸素結合(特にベンゼン環に存在する炭素原子とそれと直接結合する酸素原子との結合)とを切断しながら2つの分子をつなぐ、新しい形式のカップリング反応である。この際、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物として、カルボニル基又はチオカルボニル基を有する鎖状化合物のみならず、カルボニル基を有する環状化合物も採用することができる。

40

【0035】

また、カップリングパートナーとして芳香族ハロゲン化物(従来型)に換えてフェノール誘導体を採用でき、もう片方のカップリングパートナーにはカルボニル化合物又はチオ

50

カルボニル化合物を採用するため、より安価にカップリング反応を行うことができるとともに、環境汚染が懸念されるハロゲン廃棄物や金属廃棄物を生成しないカップリング反応を達成することができる。また、全体の工程数を飛躍的に少なくすることもでき、アリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（特にアリールチオカルボニル化合物）をより簡便に合成することができる。

【0036】

本発明の方法により得られるアリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（アリールチオカルボニル化合物）は、多種多様の化合物が医薬品等の生物活性化合物として使用されており、しかも、本発明の方法は安価且つ直接的に行うことができるため、非常に有用である。

10

【0037】

また、基質、ニッケル触媒等を選択することにより、非常に高収率にアリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（特にアリールチオカルボニル化合物）を得ることも可能である。この場合、アリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（特にアリールチオカルボニル化合物）の選択性も高いので、より省エネ法へとつながる可能性も高い。

【0038】

他にも、希少且つ高価なパラジウム触媒（従来型）に換えて、安価で空気中で安定なニッケル錯体を使用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】熱振動楕円体作画ソフト（ORTEP）による、実施例2-1で得たニッケル錯体（3f）の構造を示す図面である（楕円は50%の原子存在）。

【図2】熱振動楕円体作画ソフト（ORTEP）による、試験例1で得たニッケル錯体5の構造を示す図面である（楕円は50%の原子存在）。

【発明を実施するための形態】

【0040】

本発明の化合物（配位子化合物及びニッケル錯体（触媒））、並びに特定のニッケル化合物を用いたアリール（チオ）カルボニル化合物の製造方法及びカップリング方法を以下詳細に説明する。

30

【0041】

1. 配位子化合物及び金属錯体

(1) 配位子化合物

本発明の配位子化合物は、5員環又は6員環のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィンが2個置換されたダイホスフィン骨格を有する化合物、又はその塩であり、文献未記載の新規化合物である。この配位子化合物は、ニッケル原子に2座（2個のリン原子）で配位して錯体を形成することができる。

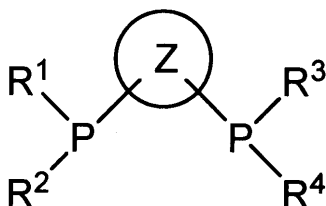
【0042】

より具体的には、本発明の配位子化合物は、一般式（1）：

40

【0043】

【化5】



【0044】

[式中、Zは置換されていてもよい5員環又は6員環のヘテロ環；R¹～R⁴は同じか又

50

は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基である。]

で示される化合物、又はその塩である。

【0045】

一般式(1)において、Zで示されるヘテロ環としては、5員環又は6員環のヘテロ環であれば特に制限されることはないが、保存安定性の観点から、5員環又は6員環のヘテロ芳香環が好ましく、具体的には、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環、フラン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、オキサゾール環、チアゾール環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環等が挙げられ、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環、フラン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、オキサゾール環、チアゾール環等が好ましく、チオフェン環が特に好ましい。このヘテロ環の置換基としては、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)、アルキル基(メチル基、エチル基等のC1-4アルキル基等)、ハロアルキル基(トリフルオロメチル基等のC1-4ハロアルキル基等)、アルコキシ基(メトキシ基等のC1-4アルコキシ基)、-COOR(Rはメチル基、エチル基等のアルキル基)で示される基等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0~6個が好ましく、0~3個がより好ましい。

10

【0046】

一般式(1)において、R¹~R⁴で示されるアルキル基としては、例えば、鎖状又は分岐状のC1-6アルキル基、好ましくはC1-4アルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。このアルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0~6個が好ましく、0~3個が好ましい。

20

【0047】

一般式(1)において、R¹~R⁴で示されるシクロアルキル基としては、C3-8シクロアルキル基、好ましくはC4-6シクロアルキル基が挙げられる。具体的には、例えば、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基等が挙げられ、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。このシクロアルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0~6個が好ましく、0~3個が好ましい。

30

【0048】

一般式(1)において、R¹~R⁴としては、同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基でも置換基を有していてもよいシクロアルキル基でもよいが、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、置換基を有していてもよいシクロアルキル基が好ましく、(非置換)シクロアルキル基がより好ましい。R¹~R⁴としては、特に、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましく、シクロヘキシル基が最も好ましい。

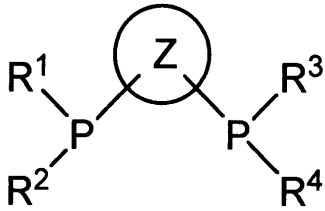
40

【0049】

このような条件を満たす本発明の配位子化合物としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、一般式(1A)：

【0050】

【化6】



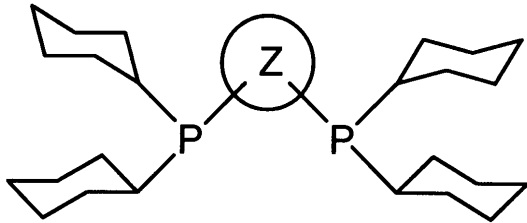
【0051】

[式中、Zは前記に同じ；R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてよいシクロアルキル基である。]

で示される化合物が好ましく、一般式(1A1)：

【0052】

【化7】



【0053】

[式中、Zは前記に同じである。]

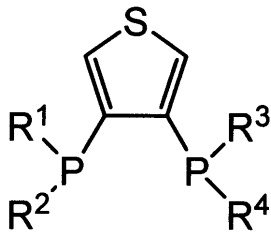
で示される化合物がより好ましい。

【0054】

一方、他の好ましい態様においては、本発明の配位子化合物としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、一般式(1B)：

【0055】

【化8】



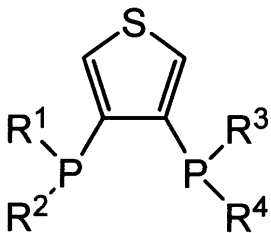
【0056】

[式中、R¹～R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてよいアルキル基又は置換されていてよいシクロアルキル基である。]

で示される化合物が好ましく、一般式(1B1)：

【0057】

【化9】



【0058】

10

20

30

40

50

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいシクロアルキル基である。]

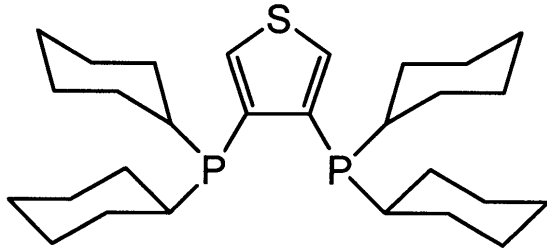
で示される化合物がより好ましい。

【0059】

このような本発明の配位子化合物としては、具体的には、

【0060】

【化10】



10

【0061】

等が挙げられる。

【0062】

本発明の配位子化合物は、上記説明した化合物のみならず、上記説明した化合物の塩であってもよい。このような塩としては、例えば、ボラン塩、フッ化物塩、塩化物塩、臭化物塩、ヨウ化物塩等が挙げられる。特に、保存安定性の観点から、ボラン塩が好ましい。

20

【0063】

(2) ニッケル錯体 (触媒)

本発明のニッケル錯体は、5員環又は6員環のヘテロ環に、ジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィンが2個置換されたダイホスフィン骨格を有し、且つ、該ダイホスフィン骨格が、ニッケル原子に結合 (特に配位結合) している、化合物であり、文献未記載の新規化合物である。このニッケル錯体は、より安価なフェノール誘導体を用いた場合であっても、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化 (特にアリール化) に用いる触媒として利用できる。また、本発明のニッケル錯体を触媒として使用すると、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化 (特にアリール化) を高収率に行わせることができるとともに、保存安定性にも優れるため、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化 (特にアリール化) に用いる触媒として特に有用である。

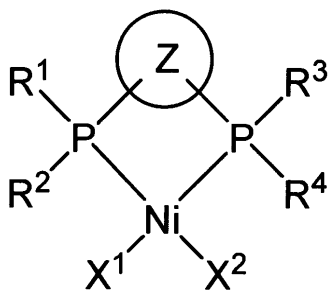
30

【0064】

より具体的には、本発明の配位子化合物は、一般式 (2) :

【0065】

【化11】



40

【0066】

[式中、Zは置換されていてもよい5員環又は6員環のヘテロ環； $R^1 \sim R^4$ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基； X^1 及び X^2 は同じか又は異なり、それぞれ配位子である。]

で示される化合物が好ましい。

【0067】

50

なお、ニッケル原子と2個のリン原子、ニッケル原子と X^1 及び X^2 とは、一般に配位結合を形成していると考えられるが、一般式(2)においては、便宜上実線で記載している。

【0068】

一般式(2)において、Zで示されるヘテロ環としては、上記したもの(一般式(1)のZで例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、好ましくはチオフェン環である。

【0069】

一般式(2)において、 $R^1 \sim R^4$ で示されるアルキル基としては、上記したもの(一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、特に好ましくはC1-4アルキル基である。

10

【0070】

一般式(2)において、 $R^1 \sim R^4$ で示されるシクロアルキル基としては、上記したもの(一般式(1)の $R^1 \sim R^4$ で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、特に好ましくはC4-6シクロアルキル基である。

【0071】

一般式(2)において、 $R^1 \sim R^4$ としては、同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基でも置換基を有していてもよいシクロアルキル基でもよいが、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、置換基を有していてもよいシクロアルキル基が好ましく、(非置換)シクロアルキル基がより好ましい。 $R^1 \sim R^4$ としては、特に、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましく、シクロヘキシル基が最も好ましい。

20

【0072】

一般式(2)において、 $X^1 \sim X^2$ で示される配位子としては、ニッケル原子に配位し得るものであれば特に制限されないが、例えば、水素原子(ヒドリド; H^-)、ハロゲン原子;低級アルコキシ基;一酸化炭素(CO);ホウ素系配位子;リン系配位子;アンチモン系配位子;ヒ素系配位子;スルホン酸系配位子;スルフェート;パークロレート;ナイトレート;ビス(トリフリル)イミド;トリス(トリフリル)メタン;ビス(トリフリル)メタン;カルボキシレート類等が挙げられる。

30

【0073】

$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

【0074】

$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としての低級アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基等のC1-3アルコキシ基等が挙げられる。

【0075】

$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としてのホウ素系配位子としては、例えば、テトラフェニルボレート、テトラキス(ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラフルオロボレート、アルキルトリフルオロボレート、アリールトリフルオロボレート等が挙げられる。

40

【0076】

$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としてのリン系配位子としては、例えば、ヘキサフルオロフォスフェート等が挙げられる。

【0077】

$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としてのアンチモン系配位子としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0078】

50

$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としてのヒ素系配位子としては、例えば、ヘキサフルオロアルセネート等が挙げられる。

【0079】

$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としてのスルホン酸系配位子としては、例えば、トシラート、メシラート、トリフラート等が挙げられる。

【0080】

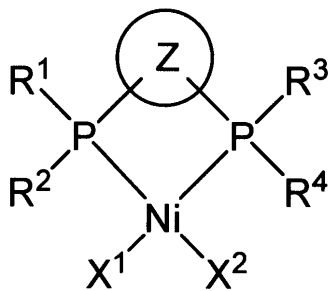
$X^1 \sim X^2$ で示される配位子としてのカルボキシレート類としては、例えば、アセテート等が挙げられる。

【0081】

このような条件を満たす本発明の配位子化合物としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（特にアリール化）の収率の観点から、一般式（2A）：

【0082】

【化12】



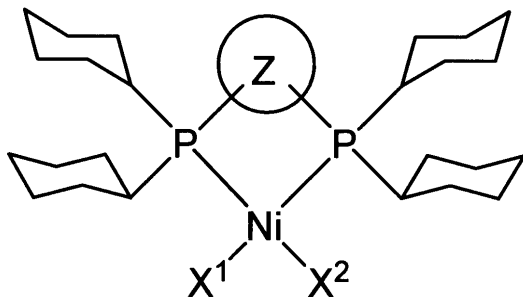
【0083】

[式中、Z、 X^1 及び X^2 は前記に同じ； $R^1 \sim R^4$ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいシクロアルキル基；ニッケル原子と2個のリン原子、ニッケル原子と X^1 及び X^2 を結ぶ実線は、配位結合である。]

で示される化合物が好ましく、一般式（2A1）：

【0084】

【化13】



【0085】

[式中、Z、 X^1 及び X^2 は前記に同じ；ニッケル原子と2個のリン原子、ニッケル原子と X^1 及び X^2 を結ぶ実線は、配位結合である。]

で示される化合物が好ましい。

【0086】

一方、他の好ましい態様においては、本発明の配位子化合物としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（特にアリール化）の収率の観点から、一般式（2B）：

【0087】

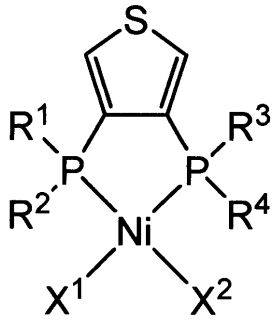
10

20

30

40

【化 1 4】



10

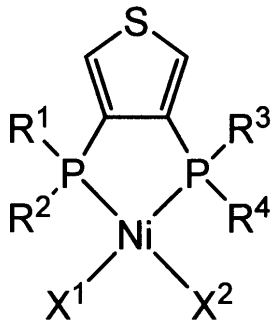
【0088】

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基；ニッケル原子と2個のリン原子、ニッケル原子と X^1 及び X^2 を結ぶ実線は、配位結合である。]

で示される化合物が好ましく、一般式(2B1)：

【0089】

【化 1 5】



20

【0090】

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいシクロアルキル基；ニッケル原子と2個のリン原子、ニッケル原子と X^1 及び X^2 を結ぶ実線は、配位結合である。]

30

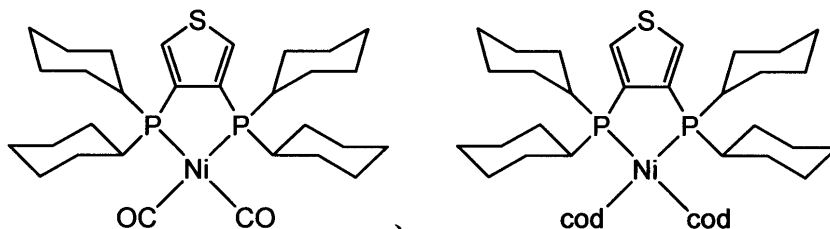
で示される化合物がより好ましい。

【0091】

このような本発明の配位子化合物としては、具体的には、

【0092】

【化 1 6】



40

【0093】

[式中、codは1,5-シクロオクタジエン(以下同様)；ニッケル原子と2個のリン原子、；ニッケル原子とCO又はcodを結ぶ実線は、配位結合である。を結ぶ実線は、配位結合である。]

等が挙げられる。

【0094】

(3) 配位子化合物及びニッケル錯体の製造方法

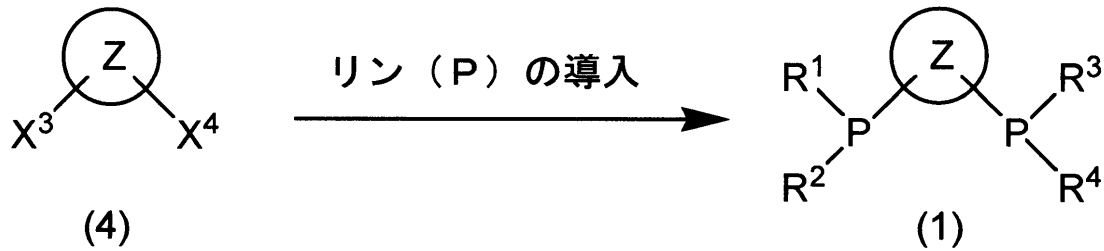
一般式(1)で示される配位子化合物及び一般式(2)で示されるニッケル錯体は、例

50

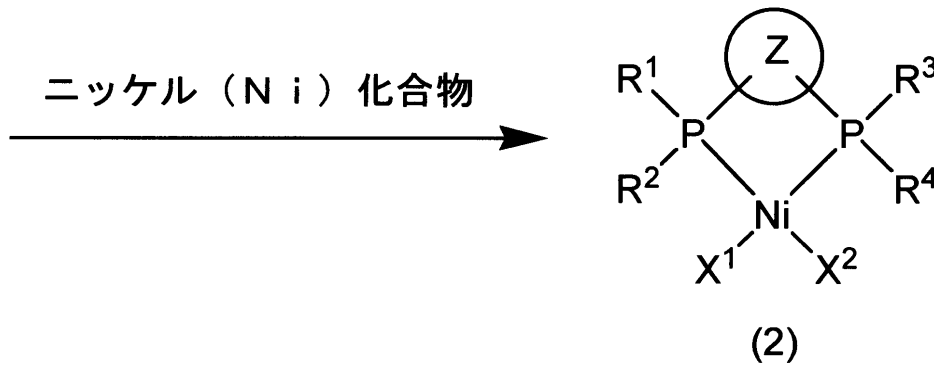
例えば、次の反応式：

【 0 0 9 5 】

【 化 1 7 】



10



20

【 0 0 9 6 】

[式中、Z、R¹ ~ R⁴ 及び X¹ ~ X² は前記に同じ；X³ 及び X⁴ は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；ニッケル原子と 2 個のリン原子、ニッケル原子と X¹ 及び X² を結ぶ実線は、配位結合である。]

にしたがって製造することができる。

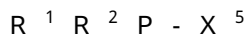
【 0 0 9 7 】

上記反応式において、X³ ~ X⁴ で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくは臭素原子である。

【 0 0 9 8 】

(4) (1) の合成

一般式 (1) で示される本発明の配位子化合物は、例えば、一般式 (4) で表される化合物に、塩基の存在下に、一般式 (5) :



[式中、R¹ 及び R² は前記に同じ；X⁵ はハロゲン原子である。]

で表されるリン化合物を反応させて、製造することができる。

【 0 0 9 9 】

一般式 (4) における Z は上記説明したヘテロ環を採用することができ、好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、特に好ましくはチオフェン環である。

40

【 0 1 0 0 】

一般式 (4) における X³ ~ X⁴ で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくは臭素原子である。

【 0 1 0 1 】

このような一般式 (4) で示される化合物は、公知又は市販の化合物を使用することができ、3, 4 - ジプロモチオフェン等を好適に使用することができる。

【 0 1 0 2 】

一般式 (5) における R¹ 及び R² は上記説明したアルキル基又はシクロアルキル基を採用することができ、好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、特に好ましくは C₄ - 6 シクロアルキル基である。

50

【0103】

一般式(5)におけるX⁵で示されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子である。

【0104】

このような一般式(5)で示される化合物は、公知又は市販の化合物を使用することができ、クロロジシクロヘキシルホスフィン等を好適に使用することができる。

【0105】

一般式(5)で表されるリン化合物の使用量は、収率の観点から、一般式(4)で表される化合物1モルに対し、通常、0.5~20モル程度、好ましくは1~10モル程度である。

10

【0106】

塩基としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム等のアルキルリチウム；フェニルリチウム等のアリールリチウム；グリニャール反応剤等が挙げられる。収率の観点から、好ましくは、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、グリニャール反応剤等である。

【0107】

塩基の使用量は、収率の観点から、一般式(4)で表される化合物1モルに対し、通常、0.5~20モル程度、好ましくは1~10モル程度である。

【0108】

本発明の配位子化合物として、上記説明した一般式(1)で示される化合物の塩を合成する際には、一般式(4)で示される化合物と一般式(5)で示される化合物とを反応させる際に、あわせて、得ようとする塩に対応する塩を投入することが好ましい。

20

【0109】

例えば、一般式(1)で示される化合物のボラン塩を得ようとする場合はジメチルスルフィドボラン等のジアルキルスルフィドボラン等のボラン塩を使用することが好ましい。

【0110】

ボラン塩等の塩を使用する場合、塩の使用量は、収率の観点から、一般式(4)で表される化合物1モルに対し、通常、0.5~20モル程度、好ましくは1~10モル程度である。

30

【0111】

本反応は、通常溶媒中で実施することができる。溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。これらのうち、本発明では、鎖状エーテル類が好ましく、ジエチルエーテルが特に好ましい。

【0112】

反応は、一般式(4)で表される化合物に塩基を-150~0程度(特に-100~-50程度)で1~60分程度(特に5~30分程度)反応させた後、これに一般式(5)で表されるリン化合物を-150~0程度(特に-100~-50程度)で加えて1~60分程度(特に5~30分程度)反応させることができる。さらに、必要に応じて、ボラン塩等の塩を-150~0程度(特に-100~-50程度)で加えて1~120分程度(特に5~60分程度)反応させてもよい。本反応は無水条件下且つ不活性ガス雰囲気(窒素ガス、アルゴンガス等)下で実施することが好ましい。なお、この処理を複数回繰り返してもよい。

40

【0113】

反応終了後は、通常の単離及び精製工程を経て、一般式(1)で表される本発明の配位子化合物又はその塩を得ることができる。

50

【0114】

(1) (2)の合成

一般式(1)で示される本発明の配位子化合物又はその塩に、ニッケル(Ni)化合物を反応させて、一般式(2)で表されるニッケル錯体(本発明のニッケル錯体)を製造することができる。

【0115】

ニッケル(Ni)化合物としては、特に制限されないが、例えば、 $NiCl_2$ 、 NiF_2 、 $NiBr_2$ 、 NiI_2 、 $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Ni(acac)_2$ 、 $NiCl_2(PPh_3)_2$ 、 $NiBr_2(PPh_3)_2$ 、 $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ 、 $NiCl_2(PCy_3)_2$ 等のニッケル化合物等が挙げられる(例示中、Acはアセチル基、acacはアセチルアセトナート、Phはフェニル基、Cy基はシクロヘキシル基をそれぞれ表す。以下同様である。)

10

【0116】

ニッケル(Ni)化合物の使用量は、一般式(1)で示される本発明の配位子化合物又はその塩1モルに対し、通常、0.1~5モル程度であり、好ましくは0.2~3モル程度、より好ましくは0.5~2モル程度である。

【0117】

一般式(1)で示される本発明の配位子化合物又はその塩として塩を使用する場合には、ニッケル(Ni)化合物と反応させる前に、塩基と混合することが好ましい。

【0118】

この際使用できる塩基としては、特に制限されないが、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等のアルキルリチウム；フェニルリチウム等のアリールリチウム；グリニャール反応剤；ジイソプロピルエチルアミン、トリブチルアミン、モルホリン、*N*-メチルモルホリン等のアミン類等が挙げられる。収率の観点から、アミン類が好ましく、モルホリン、*N*-メチルモルホリン等がより好ましい。なお、塩基として液体の塩基を使用すれば、溶媒としても使用できるため好ましい。

20

【0119】

この場合の塩基の使用量は、一般式(1)で示される本発明の配位子化合物又はその塩1モルに対し、通常、0.1~5モル程度であり、好ましくは0.2~3モル程度、より好ましくは0.5~2モル程度である。塩基として液体の塩基を使用量とする場合は、一般式(1)で示される配位子化合物が溶解する程度の量とすればよい。

30

【0120】

本反応は溶媒を用いてもよく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。これらは、1種のみを用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0121】

本反応は無水条件下且つ不活性ガス雰囲気(窒素ガス、アルゴンガス等)下で、25~200程度(特に50~150程度)で行うことができる。

40

【0122】

反応終了後は、通常の単離及び精製工程を経て、一般式(2)で表されるニッケル錯体(本発明のニッケル錯体)を得ることができる。

【0123】

2. アリール(チオ)カルボニル化合物の製造方法及びカップリング方法

本発明のニッケル錯体(触媒)は、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とを効果的にカップリング反応させて、アリール(チオ)カルボニル化合物(特にアリール(チオ)カルボニル化合物)を得るための触媒として有用である。なお

50

、本明細書において、アリール（チオ）カルボニル化合物とは、アリールカルボニル化合物又はアリールチオカルボニル化合物を意味し、アリール（チオ）カルボニル化合物とは、アリールカルボニル化合物又はアリールチオカルボニル化合物を意味する。

【0124】

本発明のニッケル錯体（触媒）は、触媒活性が高いため、多様な基質を原料に用いてカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応を進行させて様々なアリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（特にアリールチオカルボニル化合物）を得ることができる。

【0125】

なお、本発明においては、本発明のニッケル錯体のみならず、特定のニッケル錯体（ニッケル化合物）を用いれば、多様な基質を原料に用いてカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とのカップリング反応を進行させて様々なアリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（特にアリールチオカルボニル化合物）を得ることも可能である。

【0126】

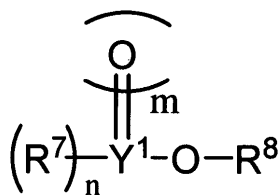
本カップリング反応においては、通常、特定のニッケル錯体（触媒）の存在下、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とを反応させてアリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（アリールチオカルボニル化合物）を得ることができる。具体的には、溶媒中、特定のニッケル錯体（ニッケル化合物）及び塩基の存在下に、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物とフェノール誘導体とを反応させてアリールカルボニル化合物（特にアリールカルボニル化合物）又はアリールチオカルボニル化合物（特にアリールチオカルボニル化合物）を得ることができる。

【0127】

反応に供されるフェノール誘導体としては、特に制限されないが、例えば、一般式（7）：

【0128】

【化18】



【0129】

[式中、 Y^1 は炭素原子、リン原子又は硫黄原子； R^7 は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアリールオキシ基、又は置換されていてもよいアミノ基； R^8 は置換されていてもよいアリール基、又は置換されていてもよいヘテロアリール基； n は、 Y^1 が炭素原子又は硫黄原子の場合は1であり、 Y^1 がリン原子の場合は2； m は、 Y^1 が炭素原子又はリン原子の場合は1であり、 Y^1 が硫黄原子の場合は2である。]

で示される化合物を採用できる。

【0130】

一般式（7）において、 Y^1 は炭素原子、リン原子又は硫黄原子であり、アリール化（特にアリール化）の収率の観点から、炭素原子が好ましい。

【0131】

一般式（7）において、 R^7 で示されるアルキル基としては、例えば、鎖状又は分岐状のC1-6アルキル基、好ましくはC1-4アルキル基が挙げられる。具体的には、例え

10

20

30

40

50

ば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。このアルキル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0～6個が好ましく、0～3個がより好ましい。

【0132】

一般式(7)において、 R^7 で示されるアルコキシ基としては、例えば、鎖状又は分岐状のC1-6アルコキシ基、好ましくはC1-4アルコキシ基が挙げられる。具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキトキシ基等が挙げられる。このアルコキシ基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0～6個が好ましく、0～3個がより好ましい。

10

【0133】

一般式(7)において、 R^7 で示されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピフェニル基等が挙げられる。このアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）、アルキル基（メチル基、エチル基等のC1-4アルキル基等）、ハロアルキル基（トリフルオロメチル基等のC1-4ハロアルキル基等）、アルコキシ基（メトキシ基等のC1-4アルコキシ基）、-COOR（Rはメチル基、エチル基等のアルキル基）で示される基等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0～6個が好ましく、0～3個がより好ましい。

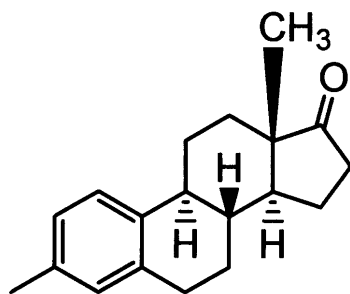
20

【0134】

また、アリール基として、

【0135】

【化19】



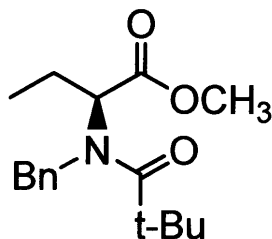
30

【0136】

を採用することもできるし、アリール基の置換基として、

【0137】

【化20】



40

【0138】

[式中、Bnはベンジル基；t-Buは*tert*-ブチル基；以下同様である。]

を採用することもできる。

【0139】

一般式(7)において、 R^7 で示されるアリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、ピフェニルオキシ基等が挙げら

50

れる。このアリアルオキシ基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）、アルキル基（メチル基、エチル基等のC 1 - 4アルキル基等）、ハロアルキル基（トリフルオロメチル基等のC 1 - 4ハロアルキル基等）、アルコキシ基（メトキシ基等のC 1 - 4アルコキシ基）、-COOR（Rはメチル基、エチル基等のアルキル基）で示される基等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0～6個が好ましく、0～3個がより好ましい。

【0140】

一般式(7)において、R⁷で示されるアミノ基としては、置換アミノ基及び非置換アミノ基のいずれも採用できるが、置換アミノ基が好ましい。このアミノ基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）、アルキル基（メチル基、エチル基等のC 1 - 4アルキル基等）、ハロアルキル基（トリフルオロメチル基等のC 1 - 4ハロアルキル基等）、アルコキシ基（メトキシ基等のC 1 - 4アルコキシ基）、-COOR（Rはメチル基、エチル基等のアルキル基）で示される基等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0～2個が好ましい。

10

【0141】

一般式(7)において、R⁷としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化（特にアリール化）の収率の観点から、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基等が好ましい。なお、一般式(7)において、R⁷としては、カップリングパートナーであるカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物の種類によっても好ましい具体例は異なり、例えば、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物がケトン（環状ケトンも含む）又はアミド（環状アミドも含む）である場合には置換基を有していてもよいアルキル基（特に非置換アルキル基）が好ましく、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物がエステル（環状エステルも含む）である場合には置換基を有していてもよいアミノ基（特に置換アミノ基）が好ましい。

20

【0142】

一般式(7)において、R⁸で示されるアリアル基としては、上記したもの（一般式(7)のR⁷で例示したもの）が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様である。

【0143】

一般式(7)において、R⁸で示されるヘテロアリアル基としては、例えば、ピリジル基、フラニル基、チオフエニル基、インドリル基、キノリル基等が挙げられる。このヘテロアリアル基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）、アルキル基（メチル基、エチル基等のC 1 - 4アルキル基等）、ハロアルキル基（トリフルオロメチル基等のC 1 - 4ハロアルキル基等）、アルコキシ基（メトキシ基等のC 1 - 4アルコキシ基）、-COOR（Rはメチル基、エチル基等のアルキル基）で示される基等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0～5個が好ましく、0～3個がより好ましい。

30

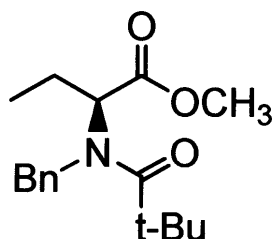
【0144】

また、ヘテロアリアル基の置換基として、

40

【0145】

【化21】



【0146】

50

を採用することもできる。

【0147】

一般式(7)において、 R^8 としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、置換基を有していてもよいアリール基が好ましい。

【0148】

一般式(7)において、 n は、 Y^1 の種類によって異なり、 Y^1 が炭素原子又は硫黄原子の場合は1であり、 Y^1 がリン原子の場合は2である。

【0149】

一般式(7)において、 m は、 Y^1 の種類によって異なり、 Y^1 が炭素原子又はリン原子の場合は1であり、 Y^1 が硫黄原子の場合は2である。

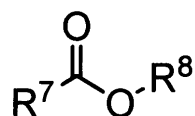
10

【0150】

このような条件を満たす基質としてのフェノール誘導体としては、一般式(7A)：

【0151】

【化22】



【0152】

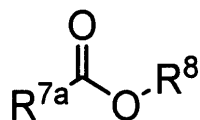
20

[式中、 R^7 及び R^8 は前記に同じである。]

で示される化合物が好ましく、一般式(7A1)：

【0153】

【化23】



【0154】

30

[式中、 R^{7a} は置換されていてもよいアルキル基； R^8 は前記に同じである。]

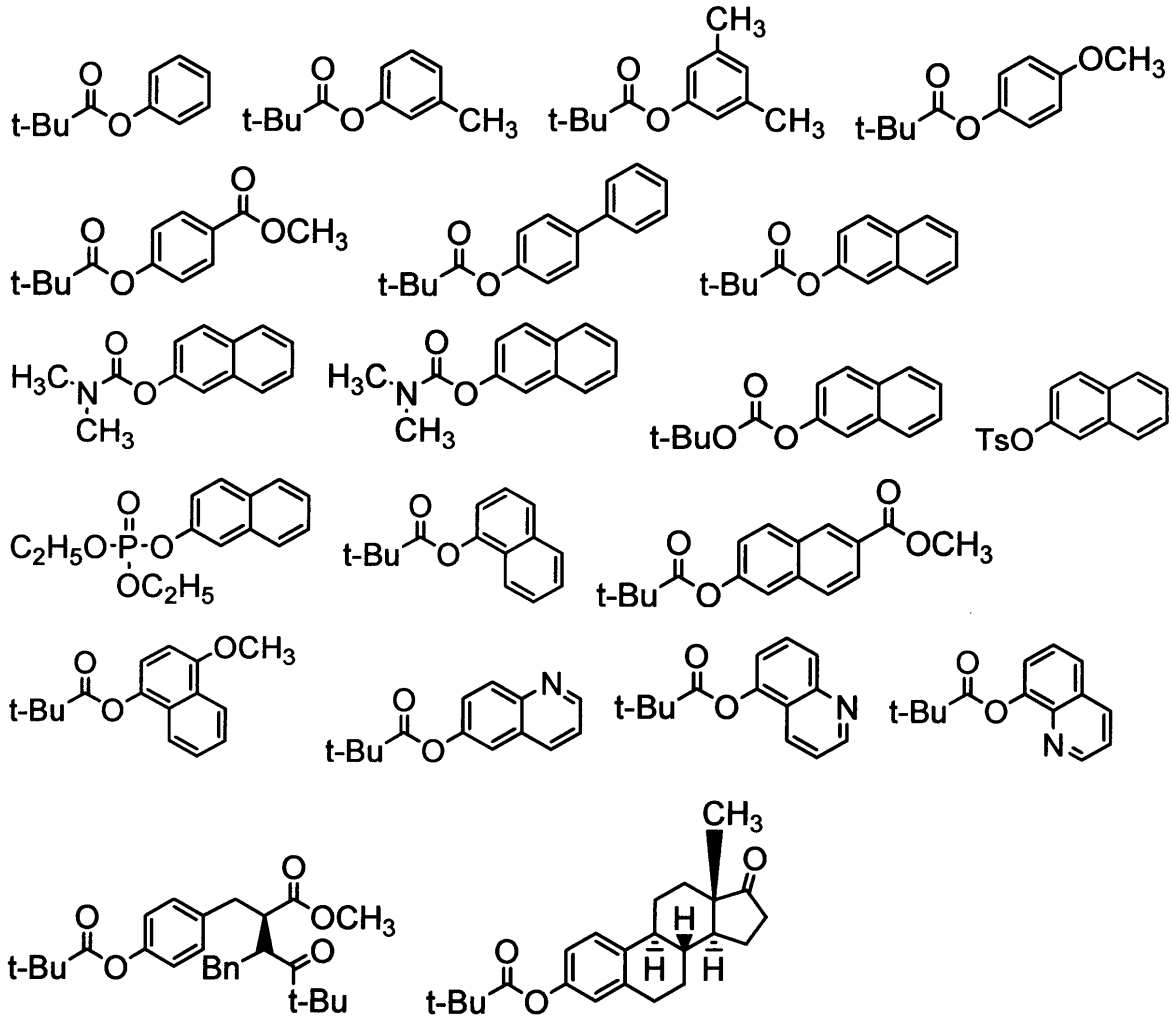
で示される化合物がより好ましい。

【0155】

このような条件を満たす基質としてのフェノール誘導体としては、例えば、

【0156】

【化 2 4】



10

20

【0157】

[式中、Tsは(非置換)トシル基; 以下同様である。]

30

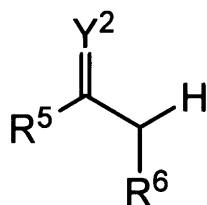
等を使用することができる。

【0158】

反応に供されるカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物としては、特に制限されないが、例えば、一般式(6)：

【0159】

【化 2 5】



40

【0160】

[式中、 R^5 は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基、又は置換されていてもよいアミノ基； R^6 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基； Y^2 は酸素原子又は硫黄原子； R^5 と R^6 は互いに結合し、隣接する-C-C-とともに環を形成してもよい。]

で示される化合物を採用できる。

【0161】

50

一般式(6)において、 Y^2 は酸素原子及び硫黄原子のいずれも採用できるが、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、酸素原子が好ましい。

【0162】

一般式(6)において、 R^5 で示されるアルキル基としては、上記したもの(一般式(7)の R^7 で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、鎖状又は分岐状のC1-6アルキル基、特にC1-4アルキル基が好ましい。

【0163】

一般式(6)において、 R^5 で示されるアルコキシ基としては、上記したもの(一般式(7)の R^7 で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、鎖状又は分岐状のC1-6アルコキシ基、特にC1-4アルコキシ基が好ましい。

10

【0164】

一般式(6)において、 R^5 で示されるアリール基としては、上記したもの(一般式(7)の R^7 で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様である。

【0165】

一般式(6)において、 R^5 で示されるヘテロアリール基としては、上記したもの(一般式(7)の R^8 で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様である。

20

【0166】

一般式(6)において、 R^5 で示されるアミノ基としては、上記したもの(一般式(7)の R^7 で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、置換アミノ基が好ましい。

【0167】

一般式(6)において、 R^5 としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基、置換されていてもよいアミノ基等が好ましく、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基等がより好ましく、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基等がさらに好ましく、置換されていてもよいアリール基が特に好ましい。

30

【0168】

一般式(6)において、 R^6 で示されるアルキル基としては、上記したもの(一般式(7)の R^7 で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様であり、鎖状又は分岐状のC1-6アルキル基、特にC1-4アルキル基が好ましい。

【0169】

一般式(6)において、 R^6 で示されるアリール基としては、上記したもの(一般式(7)の R^7 で例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、有し得る置換基の種類、置換基の数も同様である。

40

【0170】

一般式(6)において、 R^5 としては、フェノール誘導体を用いたカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物のアリール化(特にアリール化)の収率の観点から、置換されていてもよいアリール基が好ましい。

【0171】

また、一般式(6)において、 R^5 と R^6 とは互いに結合し、隣接する-C-C-とともに環を形成してもよい。この際形成される環としては、例えば、ベンゼン環、ピロリジ

50

ン環、ナフタレン環、インドール環等が挙げられる。この環には、さらに、置換基が結合していてもよい。このような置換基としては、例えば、オキソ基(=O)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)、アルキル基(メチル基、エチル基等のC1-4アルキル基等)、ハロアルキル基(トリフルオロメチル基等のC1-4ハロアルキル基等)、アルコキシ基(メトキシ基等のC1-4アルコキシ基)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、-COOR(Rはメチル基、エチル基等のアルキル基)で示される基等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0~6個が好ましく、0~3個がより好ましい。

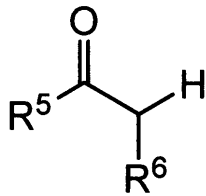
【0172】

このような条件を満たす基質としての(チオ)カルボニル化合物(カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物)としては、一般式(6A)：

10

【0173】

【化26】



【0174】

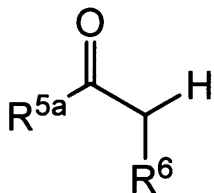
20

[式中、R⁵及びR⁶は前記に同じである。]

で示される化合物が好ましく、一般式(6A1)：

【0175】

【化27】



30

【0176】

[式中、R^{5a}は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、又は置換されていてもよいヘテロアリール基；R⁶は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基である。]

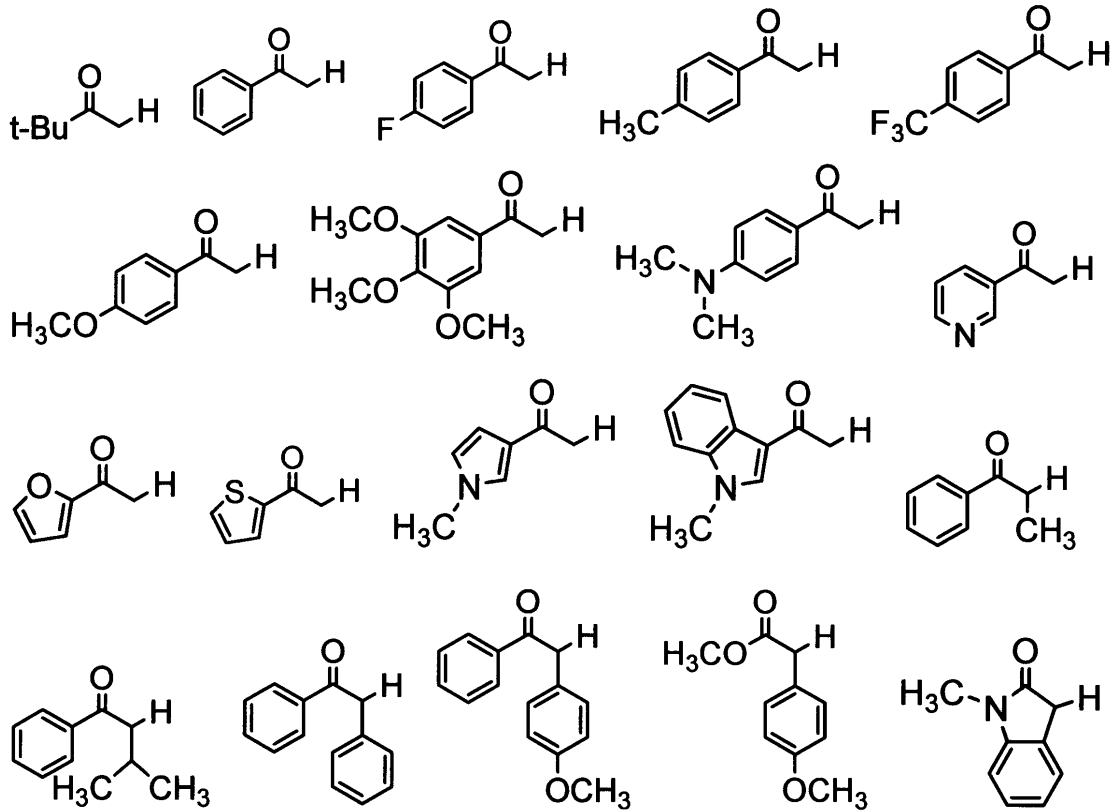
で示される化合物がより好ましい。

【0177】

このような条件を満たす基質としての(チオ)カルボニル化合物(カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物)としては、例えば、

【0178】

【化 2 8】



10

20

【0179】

等を使用することができる。

【0180】

(チオ)カルボニル化合物(カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物)の使用量は、特に制限されないが、例えば、フェノール誘導体1モルに対し、通常、0.1~10モル程度が好ましく、0.5~5モル程度がより好ましく、1~3モル程度がさらに好ましい。

30

【0181】

ニッケル錯体(触媒)としては、上記説明した本発明のニッケル錯体(触媒)を好ましく使用できる。

【0182】

その他のニッケル錯体(触媒)としても、単座又は二座のジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物(さらには二座のジアルキルホスフィン及び/又はジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物、特に二座のジシクロアルキルホスフィン骨格を有するニッケル化合物)であれば好ましく使用することができる。

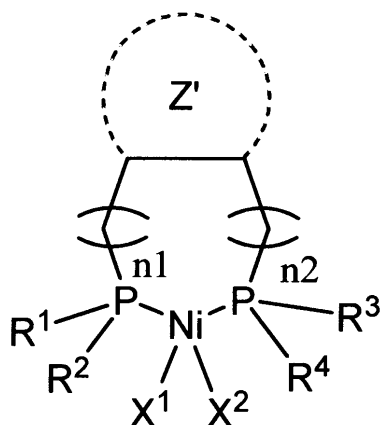
【0183】

このようなニッケル錯体(触媒)としては、一般式(3)：

40

【0184】

【化 2 9】



10

【0185】

[式中、Z' は、環を形成していても形成していなくてもよく、環を形成している場合には芳香族炭化水素環、又は5員環若しくは6員環のヘテロ環；R¹～R⁴及びX¹～X²は前記に同じ；n1及びn2は同じか又は異なり、それぞれ0～2の整数；ニッケル原子と2個のリン原子、ニッケル原子とX¹及びX²を結ぶ実線は、配位結合である。]
で示される化合物が好ましい。

【0186】

20

なお、ニッケル原子と2個のリン原子とは、一般に配位結合を形成していると考えられるが、一般式(3)においては、便宜上実線で記載している。

【0187】

一般式(3)において、Z'は環を形成していても形成していなくてもよい。

【0188】

一般式(3)において、Z'が環を形成している場合における芳香族炭化水素環としては、特に制限されないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。この芳香族炭化水素環の置換基としては、例えば、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子等)、アルキル基(メチル基、エチル基等のC1-4アルキル基等)、ハロアルキル基(トリフルオロメチル基等のC1-4ハロアルキル基等)、アルコキシ基(メトキシ基等のC1-4アルコキシ基)、-COOR(Rはメチル基、エチル基等のアルキル基)で示される基等が挙げられる。また、置換基の数は特に制限されないが、0～6個が好ましく、0～3個がより好ましい。

30

【0189】

一般式(3)において、Z'が環を形成している場合におけるヘテロ環としては、上記したもの(一般式(1)のZで例示したもの)が挙げられる。好ましい具体例、置換基の種類、置換基の数も同様であり、好ましくはチオフェン環であり、より好ましくは非置換チオフェン環である。

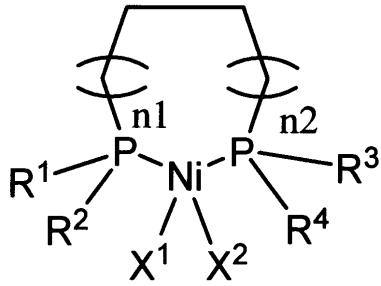
【0190】

一般式(3)において、Z'が環を形成していない場合は、Z'の箇所には何も存在せず、一般式(3A)：

40

【0191】

【化 3 0】



【 0 1 9 2】

10

[式中、 $R^1 \sim R^4$ は同じか又は異なり、それぞれ置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいシクロアルキル基； X^1 及び X^2 は同じか又は異なり、それぞれ配位子； n_1 及び n_2 は同じか又は異なり、それぞれ 0 ~ 2 の整数；ニッケル原子と 2 個のリン原子、ニッケル原子と X^1 及び X^2 を結ぶ実線は、配位結合である。]

で示される化合物を意味する。

【 0 1 9 3】

一般式 (3) において、 $R^1 \sim R^4$ としては、上記したもの (一般式 (1) の $R^1 \sim R^4$ で例示したもの) が挙げられる。好ましい具体例、置換基の種類、置換基の数も同様であり、特に好ましくは C 4 - 6 シクロアルキル基である。

【 0 1 9 4】

20

一般式 (3) において、 $X^1 \sim X^2$ としては、上記したもの (一般式 (2) の $X^1 \sim X^2$ で例示したもの) が挙げられる。好ましい具体例も同様である。

【 0 1 9 5】

一般式 (3) において、 n_1 及び n_2 は、0 ~ 2 の整数であり、収率の観点から、0 又は 1 が好ましい。

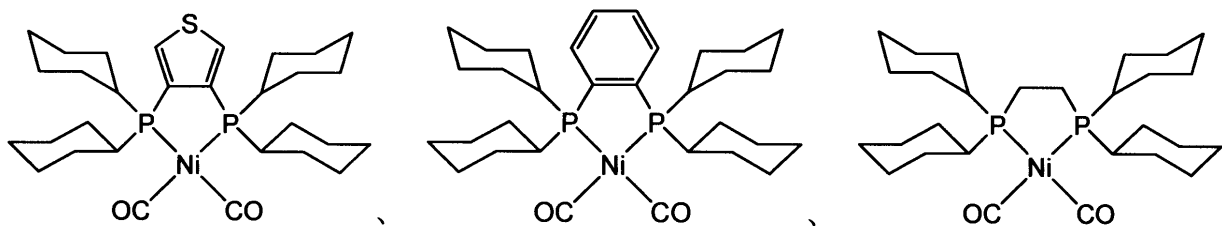
【 0 1 9 6】

このような条件を満たすニッケル錯体 (触媒) としては、

【 0 1 9 7】

【化 3 1】

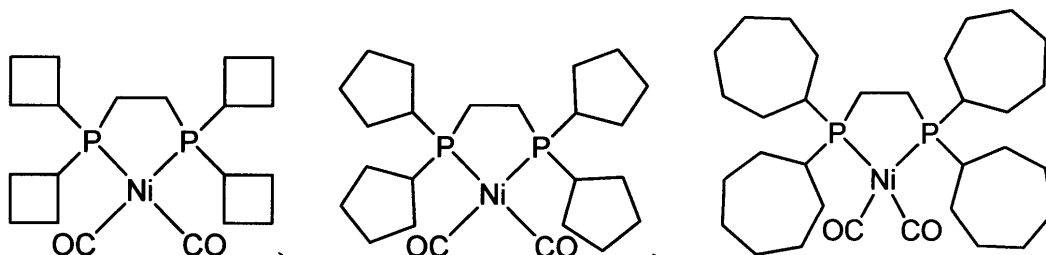
30



(3B1)

(3B2)

(3A1)



(3A2)

(3A3)

(3A4)

40

【 0 1 9 8】

[ニッケル原子と 2 個のリン原子、ニッケル原子と 2 個の CO を結ぶ実線は、配位結合である。]

等を使用することができる。

【 0 1 9 9】

50

上記のニッケル錯体（触媒）のうち、ニッケル錯体（3 B 1）は、本発明の配位子化合物を用いた本発明のニッケル錯体（触媒）である。

【0200】

ニッケル錯体（3 B 2）は、配位子化合物を製造するための原料として一般式（4）で示される化合物において、Zをベンゼン環に置換した化合物（ジプロモベンゼン等のジハロベンゼン）を用いること以外は同様にして合成してもよいし、公知又は市販のニッケル錯体を用いてもよい。

【0201】

ニッケル錯体（3 A 1）～（3 A 4）は、例えば、ビス（ジハロホスフィノ）アルカン（1, 2 - ビス（ジクロロホスフィノ）エタン等の1, 2 - ビス（ジハロホスフィノ）アルカン等）とシクロアルキル基を有するグリニャール反応剤（シクロヘキシルマグネシウムブロマイド等のシクロアルキルマグネシウムブロマイド等）とを反応させ、必要に応じてさらにボラン塩（ジメチルスルフィドボラン等）等の塩と反応させることで合成してもよいし、公知又は市販のニッケル錯体を用いてもよい。

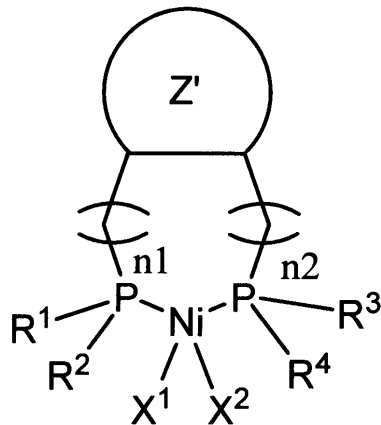
10

【0202】

このようなニッケル錯体（触媒）のうち、保存安定性の観点から、一般式（3 B）：

【0203】

【化32】



20

30

【0204】

[式中、Z'は、芳香族炭化水素環、又は5員環若しくは6員環のヘテロ環；R¹～R⁴、X¹～X²及びn₁～n₂は前記に同じ；ニッケル原子と2個のリン原子、ニッケル原子とX¹及びX²を結ぶ実線は、配位結合である。]

で示される化合物がより好ましく、収率の観点から、一般式（2）で示される本発明のニッケル錯体（触媒）が特に好ましい。最も好ましいのは、上記ニッケル錯体（3 B 1）である。

【0205】

なお、上記のニッケル錯体（触媒）は、あらかじめ合成してもよいし、系中で合成してもよい。つまり、上記カップリング反応を起こす際に、ニッケル錯体（触媒）を投入してもよいし、配位子化合物とニッケル化合物とを投入してもよい。また、ニッケル錯体（触媒）は単独で用いてもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

40

【0206】

ニッケル錯体（触媒）の使用量は、基質の種類（反応部位の数、酸化状態等）により適宜選択することが可能であり、例えば、基質であるフェノール誘導体1モルに対し、通常、0.01～1モル程度が好ましく、0.02～0.5モル程度がより好ましく、0.05～0.3モル程度がさらに好ましい。なお、ニッケル錯体（触媒）を系中で合成する場合には、系中に存在するニッケル錯体（触媒）の量が上記範囲内となるように調整することが好ましい。

【0207】

50

塩基は、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物からプロトン（H）を引き抜いて活性種を調製するために用いられる。

【0208】

塩基としては、例えば、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；炭酸セシウム、炭酸ルビジウム等のアルカリ金属炭酸塩；リチウムヒドライド（LiH）、ナトリウムヒドライド（NaH）等のアルカリ金属水素化物；カルシウムヒドライド（CaH₂）等のアルカリ土類金属水素化物；リチウムジイソプロピルアミド（LDA）、リチウムビストリメチルシリルアミド、ナトリウムビストリメチルシリルアミド、カリウムビストリメチルシリルアミド等の金属アミド類（特に、アルカリ金属アミド類）；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム*t*-ブトキシド、カリウム*t*-ブトキシド、リチウム*t*-ブトキシド、ナトリウムアダマントキシド等のアルカリ金属アルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属フェノキシド；フェニルリチウム等のアリアルリチウム；グリニャール反応剤等が挙げられる。このうち、収率の観点から、アルカリ金属リン酸塩及びアルカリ金属炭酸塩が好ましく、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸ルビジウム等がより好ましく、リン酸カリウム、炭酸セシウム等がさらに好ましく、リン酸カリウムが特に好ましい。

10

【0209】

塩基の使用量は、ニッケル錯体（触媒）1モルに対して、通常、1～50モルが好ましく、2～30モルがより好ましく、3～20モルがさらに好ましい。

【0210】

溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル等の鎖状エーテル類；ジオキサン等の環状エーテル類；トルエン、ベンゼン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。これらは、1種のみを用いてよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうち、本発明では、環状エーテル類及び芳香族炭化水素類が好ましく、ジオキサン、トルエン、ベンゼンがより好ましく、トルエンが特に好ましい。

20

【0211】

本発明のカップリング反応において、無水条件下且つ不活性ガス雰囲気（窒素ガス、アルゴンガス等）下で行うことが好ましく、反応温度は、通常、0～200程度、好ましくは10～180程度、より好ましくは20～160程度である。反応時間は、通常、10分～72時間程度、好ましくは1～48時間程度である。

30

【0212】

本発明のカップリング反応は、カルボニル化合物又はチオカルボニル化合物の炭素-水素結合（特にカルボニル化合物又はチオカルボニル化合物の 位の炭素-水素結合）と、フェノール誘導体の炭素-酸素結合（特にベンゼン環に存在する炭素原子とそれと直接結合する酸素原子との結合）とを切断しながら2つの分子をつなぐ、新しい形式のカップリング反応である。

【0213】

反応終了後は、通常単離及び精製工程を経て、アリアルカルボニル化合物又はアリアルチオカルボニル化合物を得ることができる。上記のカップリング反応を用いれば、種々の有用なアリアルカルボニル化合物又はアリアルチオカルボニル化合物を得ることができるが、複雑な構造を有する天然物を、簡便に合成することも行うことができる。

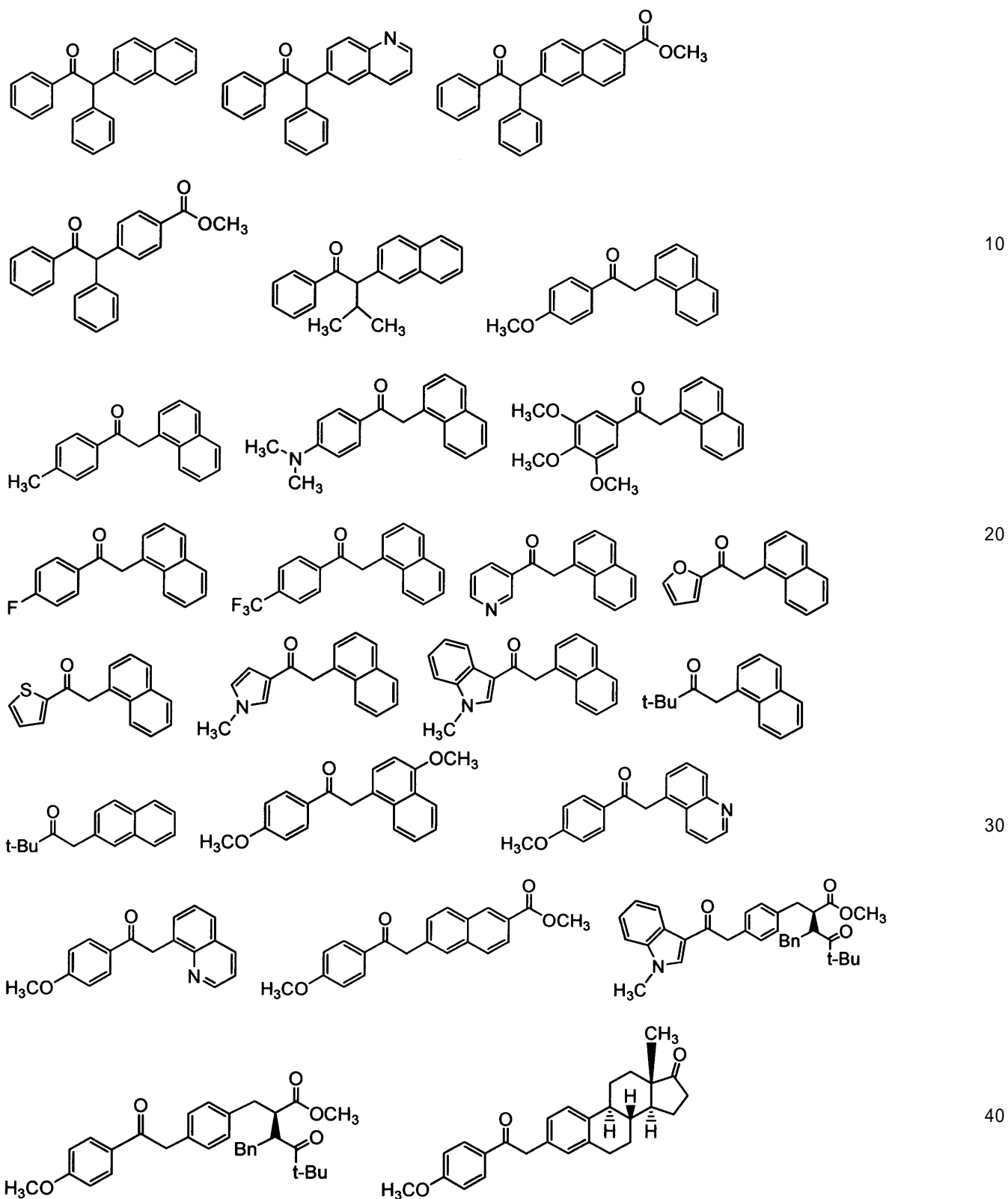
40

【0214】

このようにして得られる化合物のうち、

【0215】

【化 3 3】



【 0 2 1 6 】

等はいずれも文献未記載の新規化合物である。

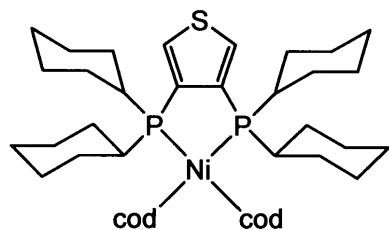
【 0 2 1 7 】

3. 反応機構

後述の実施例においても説明するように、以下の式：

【 0 2 1 8 】

【化 3 4】



【 0 2 1 9 】

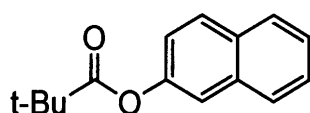
[ニッケル原子と 2 個のリン原子、ニッケル原子と 2 個の cod を結ぶ実線は、配位結合である。]

10

で示されるニッケル錯体（触媒）と、以下の式：

【 0 2 2 0 】

【化 3 5】



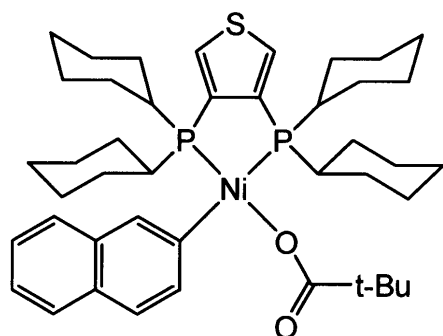
【 0 2 2 1 】

で示されるフェノール誘導体とを所定の条件下で反応させると、

20

【 0 2 2 2 】

【化 3 6】



30

【 0 2 2 3 】

[ニッケル原子と 2 個のリン原子、ニッケル原子とナフチル基又はピバロイル基を結ぶ実線は、配位結合である。]

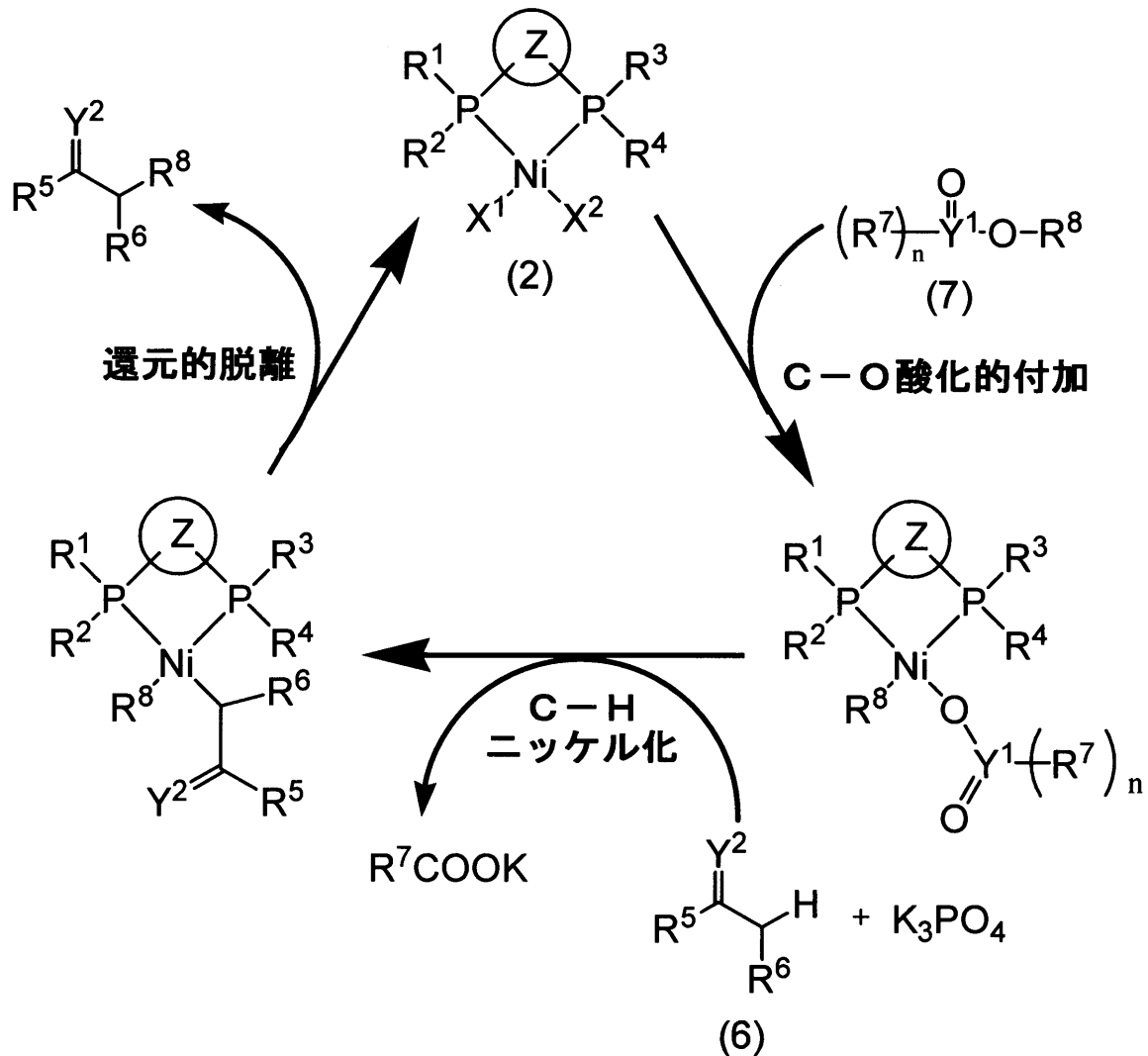
が得られる。

【 0 2 2 4 】

このことから、本発明のカップリング反応においては、塩基としてリン酸化リウムを用いた場合を例にとると、以下の反応機構を経ると考えられる。

【 0 2 2 5 】

【化 3 7】



10

20

30

40

50

【 0 2 2 6】

[式中、ニッケル原子と 2 個のリン原子、ニッケル原子と X¹、X²、-C R⁶ C Y² R⁵、-O Y¹ O (R⁷)_n、R⁸ を結ぶ実線は、配位結合である。]

【実施例】

【 0 2 2 7】

以下、本発明について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【 0 2 2 8】

特に制約しない限り、乾燥溶媒を含む全ての材料は、市販品をそのまま使用した。また、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) (Ni(cod)₂) は関東化学(株)から購入し、K₃PO₄ は和光純薬工業(株)から購入した。1,2-ビスジシクロヘキシルホスフィノエタン (dcype; ニッケル錯体 3 a') は、シグマ-アルドリッチ社から購入した。特に断りのない限り、すべての反応は、標準的な真空ライン技法を用いて乾燥したガラス容器中でアルゴン雰囲気下に乾燥溶媒を用いて行った。すべての C-H 結合アリール化反応又は、J. Young (登録商標) Oリングタップを搭載した 20 mL のガラス容器管を用いて、オイルバス(ヒーター及びマグネチックスターラー含有)中で加熱しながら行った。すべての後処理及び精製手順は、空气中で試薬グレードの溶媒を用いて行った。

【 0 2 2 9】

分析用薄層クロマトグラフィー (TLC) は、E. Merck シリカゲル 60 F254 プレコートプレート (0.25 mm) を用いて行った。開発したクロマトグラムは、UV ランプ (254 nm) で分析した。フラッシュカラムクロマトグラフィーは、E. Merck シリカゲル 60 (230-400 メッ

シュ)を用いて行った。分取薄層クロマトグラフィー(PTLC)はあらかじめ準備したワコ
 ゲルB5-Fのシリカ被覆プレート(0.75 mm)を用いて行った。ガスクロマトグラフィー
 (GC)は、内部標準としてドデカンを用い、HP-5カラム(30 m×0.25 mm、ヒューレット
 - パッカード社)を備えた島津GC-2010計器で行った。GCMS分析は、RETEC-5HTカラム(3
 0 m×0.25 mm、ヒューレット - パッカード社)を備えた島津GCMS-QP2010で行った。赤外
 スペクトルはJASCO FTIR-6100分光計で記録した。核磁気共鳴(NMR)スペクトルは、JEOL
 JNM-ECA-600分光計(^1H 600 MHz、 ^{13}C 150MHz、 ^{31}P 243 MHz)とJEOL JNM-ECA-400分光
 計(^1H 400 MHz、 ^{13}C 100 MHz、 ^{31}P 162 MHz)で記録した。 ^1H NMRの化学シフトはテトラ
 メチルシラン(0.00 ppm)、ベンゼンの残留ピーク(7.16 ppm)又は CD_2Cl_2 (5.32
 ppm)の相対的な百万分率(ppm)で表した。 ^{13}C NMRの化学シフトは CDCl_3 (77.0 ppm
)、ベンゼン(128.1 ppm)又は CD_2Cl_2 (53.8 ppm)の相対的な百万分率(ppm)で表
 した。高分解能質量スペクトルは、Thermo Fisher Scientific Exactiveで行った。デー
 タは、化学シフト、多重度(s = シングレット、d = ダブルレット、dd = ダブルレットのダブル
 レット、t = トリプレット、q = カルテット、m = マルチプレット、br = ブロードシグナル)、
 結合定数(Hz)、及び統合の順に報告する。

10

【0230】

合成例1：フェノール誘導体の合成

[合成例1 - 1：フェノール誘導体2 a ~ 2 f、2 h ~ 2 j 及び2 n ~ 2 t]

以下の表1に記載の化合物を、以下の表1に記載の文献の方法にしたがって得た。

2 a、2 c、2 e、2 h、2 i：J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 14422-14423

20

2 b、2 j：J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 169-172

2 d：T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 2004, 77, 569-574

2 f：Tetrahedron, 2005, 61, 6652-6656

2 n：J. Org. Chem., 2006, 71, 5785-5788

2 o：J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17748-17749

2 p：J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13848-13849

2 q：Synth. Commun., 1997, 27, 3035

2 r：J. Phys. Org. Chem., 2011, 24, 1081-1087

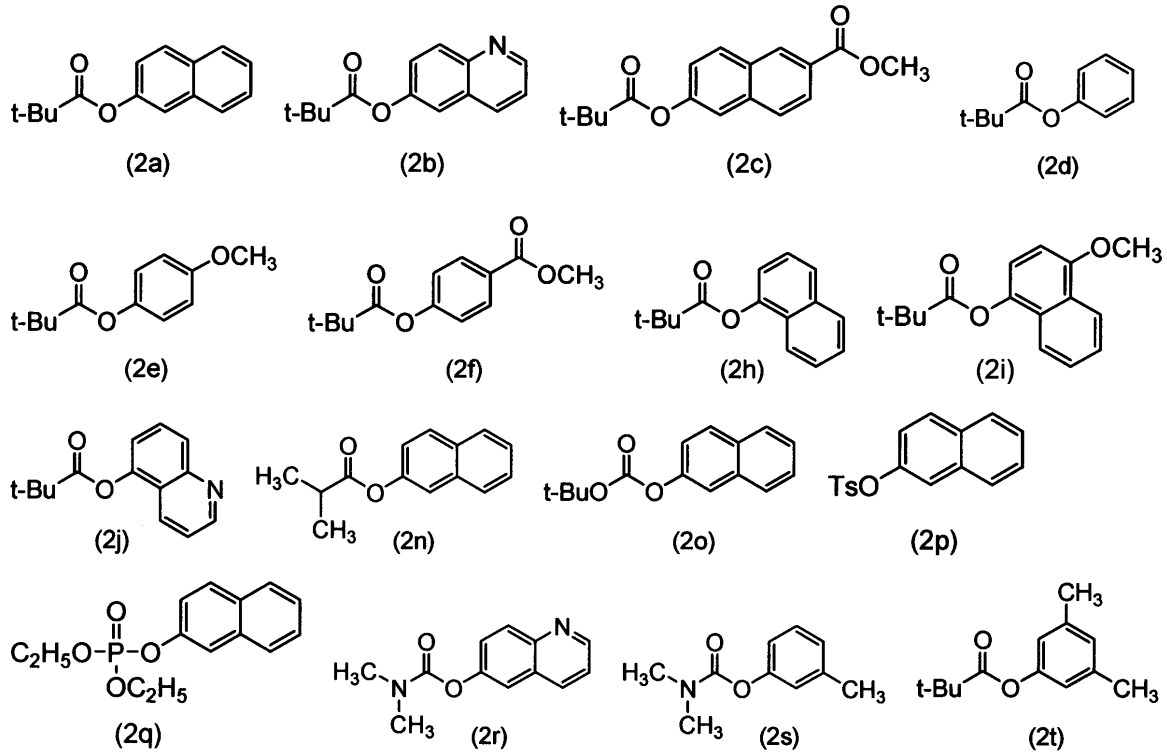
2 s：J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 8298-8301

2 t：Tetrahedron, 2002, 58, 2965-2972。

30

【0231】

【化38】



10

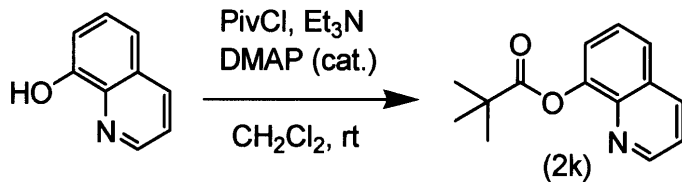
20

【0232】

[合成例1-2:フェノール誘導体2k]

【0233】

【化39】



30

【0234】

[式中、Pivはピバロイル基；DMAPは4,4-ジメチルアミノピリジン；以下同様である。]

【0235】

8-キノリノール(1.60 g, 11 mmol)及び4,4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)少量の CH_2Cl_2 (20 mL)溶液に、室温でトリエチルアミン(1.84 mL, 13.2 mmol, 1.2当量)を加えた。次いで、塩化ピバロイル(1.62 mL, 13.2 mmol, 1.2当量)を0で3分間かけて滴下した。15分間攪拌した後、反応混合物を飽和 NaHCO_3 水溶液(10 mL)でクエンチし、層を分離した。水層を CH_2Cl_2 (25 mL)で3回抽出し、有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、次いで濾過した。減圧下で溶媒を蒸発させた後、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=5:1)により精製し、フェノール誘導体2kを白色固体として得た(2.20 g, 96%)。

40

【0236】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 8.88 (dd, $J = 4.0, 2.0$ Hz, 1H), 8.14 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.43-7.37 (m, 2H), 1.51 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 177.5, 150.4, 148.0, 141.5, 135.7, 129.5, 126.1, 125.6, 121.6, 121.2, 39.3, 27.4; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2^+$ [M+H] $^+$: 230.1176 found 230.1170.

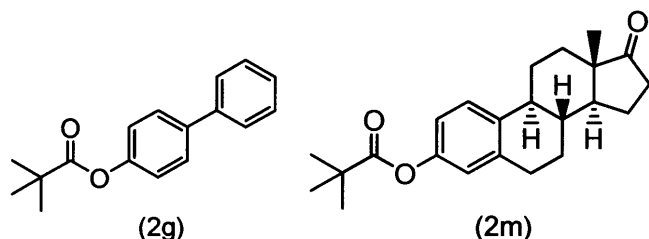
【0237】

50

[合成例 1 - 3 : フェノール誘導体 2 g 及び 2 m]

【 0 2 3 8 】

【 化 4 0 】



10

【 0 2 3 9 】

原料として適切な材料を用いて、粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー（ヘキサン / 酢酸エチル=10:1）により精製したこと以外は合成例 1 - 2 と同様に、フェノール誘導体 2 g（2.77 g, 99%）及び 2 m（2.05 g, 96%）を得た。各化合物のスペクトルデータは以下のとおりであった。

【 0 2 4 0 】

化合物 2 g :

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 7.60-7.54 (m, 4H), 7.46-7.41 (m, 2H), 7.34 (tt, $J = 7.2, 5.2$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 1.38 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 177.1, 150.5, 140.4, 138.7, 128.8, 128.1, 127.3, 127.1, 121.7, 39.1, 27.1; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 255.1380 found 255.1369.

20

【 0 2 4 1 】

化合物 2 m :

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.46-7.41 (m, 2H), 7.34 (tt, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 1.38 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 220.8, 177.3, 149.0, 137.9, 137.1, 126.3, 121.5, 118.6, 50.4, 47.9, 44.1, 39.0, 38.0, 35.9, 31.5, 29.4, 27.1, 26.3, 25.8, 21.6, 13.8; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NaO}_3^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 377.2087 found 377.2077.

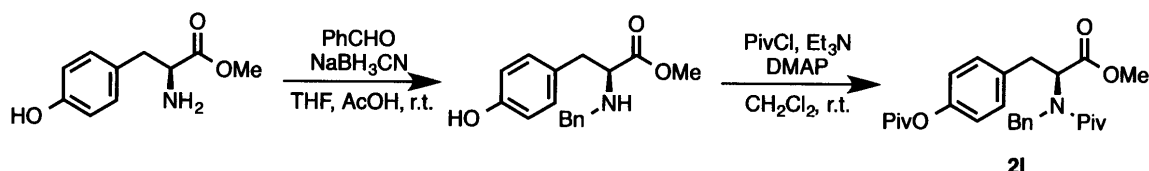
【 0 2 4 2 】

[合成例 1 - 4 : フェノール誘導体 2 l]

30

【 0 2 4 3 】

【 化 4 1 】



21

【 0 2 4 4 】

L - チロシンメチルエステル (977 mg, 5.0 mmol)、シアノ水素化ホウ素ナトリウム (471 mg, 7.5 mmol, 1.5当量) 及び酢酸 (280 μL) の THF (20 mL) 溶液に、ベンズアルデヒド (0.76 mL, 7.5 mmol, 1.5当量) を室温で加えた。1時間攪拌した後、反応混合物を飽和 NaHCO_3 水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、減圧下に濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー（ヘキサン / 酢酸エチル = 1:2）により精製し、N - ベンジル - L - チロシンメチルエステルを黄色液体として得た (628.5 mg, 44%)。

40

【 0 2 4 5 】

N - ベンジル - L - チロシンメチルエステル (571 mg, 2.0 mmol) 及び 4, 4 - ジメチルアミノピリジン (DMAP) 少量の CH_2Cl_2 (8.0 mL) 溶液に、トリエチルアミン (1.66 mL, 12 mmol, 6.0当量) を室温で加えた。次いで、塩化ピバロイル (1.48 mL, 12 mmol, 6.0当量) を室温で滴下した。24時間攪拌後、反応混合物を飽和 NaHCO_3 水溶液でクエンチし、層分離した。水層は CH_2Cl_2 で抽出し、有機層は Na_2SO_4 で乾燥した後に濾過した。減圧下に

50

溶媒を蒸発させた後、粗残留物をフラッシュカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル = 3:1）により精製し、フェノール誘導体 2 l を黄色液体として得た（867.5 mg, 96%）。

【 0 2 4 6 】

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 120) 7.31 (dd, $J = 8.4, 6.6$ Hz, 2H), 7.27-7.20 (m, 3H), 7.06 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.70 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.31 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 3.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 3.57 (s, 3H), 3.34 (d, $J = 14.4, 7.8$ Hz, 1H), 3.07 (dd, $J = 14.4, 7.8$ Hz, 1H), 1.33 (s, 9H), 1.27 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 120) 176.7, 175.5, 169.7, 149.1, 136.2, 135.2, 129.4, 127.6, 127.1, 126.5, 120.4, 61.2, 51.7, 50.6, 38.2, 37.9, 34.2, 27.7, 26.2; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{NNaO}_5[\text{M}+\text{Na}]^+$: 476.2407 found 476.2396.

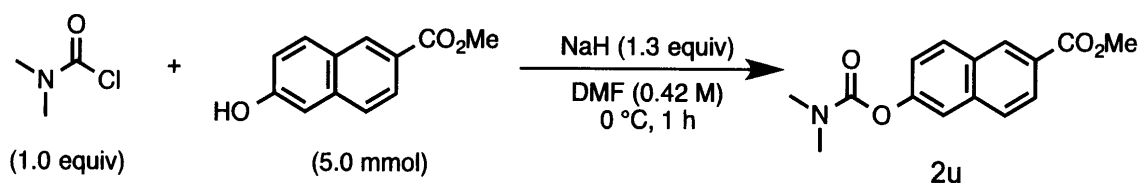
10

【 0 2 4 7 】

[合成例 1 - 5 : フェノール誘導体 2 u]

【 0 2 4 8 】

【 化 4 2 】



20

【 0 2 4 9 】

[式中、Me はメチル基 ; DMF はジメチルホルムアミド ; 以下同様である。]

【 0 2 5 0 】

丸底フラスコ中で、メチル 6 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエート（1.01 g, 5.00 mmol, 1.0当量）をドライDMF（0.42 M）に溶解した。そこに0 で水素化ナトリウム（60 %油分散液、1.3当量）を少量ずつ添加し、30分間攪拌した。さらに、この混合物にジメチルカルバミン酸塩化物（1.0当量）をゆっくりと添加し、反応混合物をさらに室温で30分間攪拌した。氷を添加して反応をクエンチし、得られた混合物を酢酸エチルで抽出し、2 MのNaOH及び食塩水で洗浄した。粗生成物を Na_2SO_4 で乾燥し、溶媒を減圧下に除去した。粗混合物をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル = 3/1）により精製し、メチル 6 - ((ジメチルカルバモイル) オキシ) - 2 - ナフトエートを白色結晶として得た（1.18 g, 4.35 mmol, 87%）。

30

【 0 2 5 1 】

$R_f = 0.43$ （ヘキサン/酢酸エチル = 2:1）; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.59 (s, 1H), 8.05 (dd, $J = 8.8, 1.6$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 7.35 (dd, $J = 8.8, 2.4$ Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.16 (s, 3H), 3.05 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 167.3, 154.8, 151.2, 136.3, 131.0, 130.8, 130.3, 127.9, 127.1, 125.9, 122.7, 118.5, 52.4, 36.9, 36.7; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ = 274.1074, found: 274.1063.

【 0 2 5 2 】

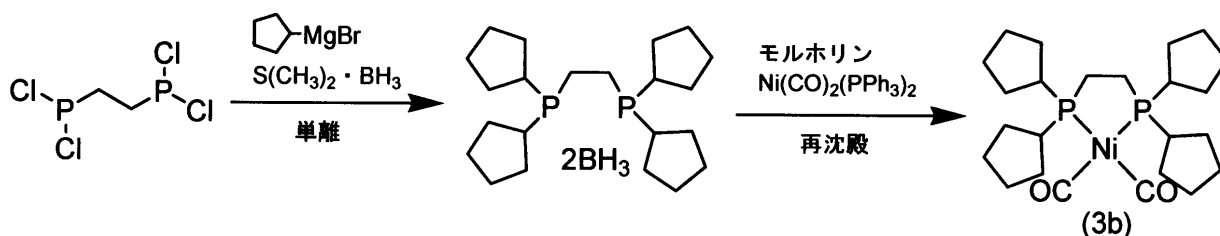
合成例 2 : ニッケル錯体の合成

[合成例 2 - 1 : ニッケル錯体 3 b の合成]

【 0 2 5 3 】

40

【化 4 3】



【 0 2 5 4】

[式中、ニッケル原子と 2 個のリン原子、ニッケル原子と 2 個の C O を結ぶ実線は、配位結合である。]

10

【 0 2 5 5】

1, 2 - ビス (ジシクロペンチルホスフィノ) エタン (1.0 mmol) のジエチルエーテル (12 mL) 溶液を 0 °C まで冷却し、臭化シクロペンチルマグネシウム (ジエチルエーテルの 1.0 M 溶液, 12 mL, 12 当量) をゆっくりと加えた。この温度で 1 時間攪拌した後、ジメチルスルフィドボラン (0.24 mL, 4.0 当量) を添加した。反応混合物を 1 時間攪拌し、水でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、減圧下で濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル = 30 : 1) により精製し、1, 2 - ビス (ジシクロペンチルホスフィノ) エタンジボラン (L2 のボラン塩) を白色固体として得た (314.7 mg, 40%)

20

【 0 2 5 6】

次に、この白色固体 (314.7 mg) のモルホリン (3 mL) 溶液を 120 °C で 2 時間攪拌し、そして減圧下に濃縮した。反応容器をアルゴン雰囲気グローブボックスに入れた後、混合物をテトラヒドロフラン (THF) を用いて短いシリカゲルパッドに通した。その後、反応容器に $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ (511.4 mg, 0.80 mmol, 1.0 当量) を添加した。容器をグローブボックスから取り出した後、混合物を室温で 4 時間攪拌した。混合物を濃縮し、残渣を冷却アセトンによる再沈殿により精製し、(1, 2 - ビス (ジシクロペンチルホスフィノ) エタン) ジカルボニルニッケル ($\text{Ni}(\text{L}2)(\text{CO})_2$; ニッケル錯体 3 b) を白色固体として得た (207.3 mg, 41%, 2 ステップで 16%)。なお、本合成例は、下記表 1 の entry 1 に相当する。

30

【 0 2 5 7】

^1H NMR (600 MHz, C_6D_6) 1.97-1.26 (m, 40H); ^{13}C NMR (150 MHz, C_6D_6) 204.4 (t, $J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz), 39.3 (t, $J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz), 30.7 (t, $J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz), 26.7 (t, $J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz), 26.6 (t, $J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz), 26.1 (t, $J_{\text{PC}} = 20.1$ Hz); ^{31}P NMR (243 MHz, C_6D_6) 67.7; IR (neat): 1979.6, 1918.8 cm^{-1} ; HRMS (FAB⁺): m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{NiO}_2$ [M-CO]⁺: 452.1908 found 452.1901.

【 0 2 5 8】

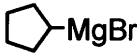
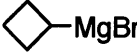
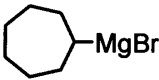
[合成例 2 - 2 : ニッケル錯体 3 c ~ 3 d]

グリニャール試薬として、適切な材料を用いること以外は合成例 2 - 1 と同様の手法により、以下の表 1 に示す化合物を得た。

40

【 0 2 5 9】

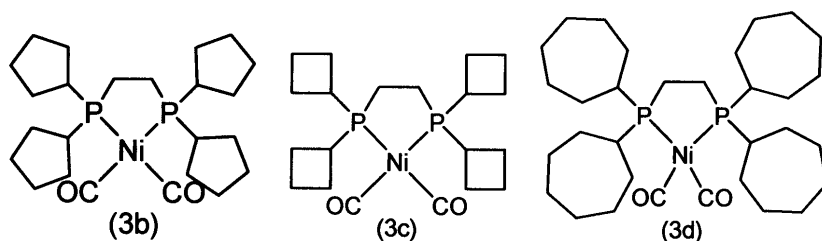
【表 1】

entry	グリニヤール試薬	生成物	収率 (%)
1		3b	16
2		3c	19
3		3d	19

10

【0260】

【化44】



20

【0261】

原料として適切な材料を用いること以外は合成例 2 - 1 と同様に、(1, 2 - ビス(ジシクロブチルホスフィノ)エタン)ジカルボニルニッケル(Ni(L1)(CO)₂; ニッケル錯体 3c) (2ステップで19%) 及び (1, 2 - ビス(ジシクロヘプチルホスフィノ)エタン)ジカルボニルニッケル(Ni(L3)(CO)₂; ニッケル錯体 3d) (2ステップで19%) を得た。各化合物のスペクトルデータは以下のとおりであった。

【0262】

ニッケル錯体 3c (Ni(L1)(CO)₂) :

¹H NMR (600 MHz, C₆D₆) 2.47-2.35 (m, 4H), 2.29-2.13 (m, 4H), 2.13-1.86 (m, 16H), 1.86-1.72 (m, 4H), 1.04 (d, J = 10.8 Hz, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆) 204.3, 33.5 (t, J_{PC} = 8.6 Hz), 25.7, 24.8, 24.1 (t, J_{PC} = 20.1 Hz), 21.3 (t, J_{PC} = 8.6 Hz); ³¹P NMR (160 MHz, C₆D₆) 60.9; IR (neat): 1984.4, 1912.1 cm⁻¹; HRMS (FAB⁺): m/z calcd for C₁₉H₃₂NiOP₂ [M-CO]⁺: 396.1282; found 396.1287.

30

【0263】

ニッケル錯体 3d (Ni(L3)(CO)₂) :

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) 2.03-1.60 (m, 20H), 1.60-1.20 (m, 36H). ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆) 204.3, 37.1 (t, J_{PC} = 7.2 Hz), 30.6 (d, J_{PC} = 8.6 Hz), 29.3-29.0 (m), 28.2 (d, J_{PC} = 21.1 Hz), 24.3 (t, J_{PC} = 18.2 Hz); ³¹P NMR (160 MHz, C₆D₆) 74.9; IR (neat): 1980.5, 1916.9 cm⁻¹; HRMS (FAB⁺): m/z calcd for C₃₁H₅₆NiOP₂ [M-CO]⁺: 564.3160; found 564.3158.

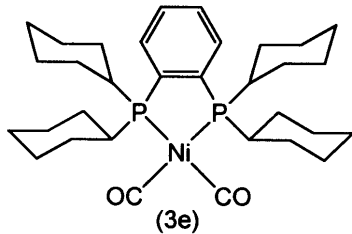
40

【0264】

[合成例 2 - 3 : ニッケル錯体 3e]

【0265】

【化 4 5】



【 0 2 6 6 】

(2 - ブロモフェニル)ジシクロヘキシルホスフィンボラン錯体を、文献 (J. Org. Chem. 2012, 77, 5759-5769) に記載の方法にしたがって、合成した。 10

【 0 2 6 7 】

磁気攪拌子を入れた50 mLの丸底ガラスフラスコに、(2 - ブロモフェニル)ジシクロヘキシルホスフィン (1.5 mmol)、及び乾燥ジエチルエーテル (6.0 mL) を加えた。-78 に冷却した後、n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 M, 0.94 mL, 1.0当量) を-78 で10分かけて添加した。-78 で1時間攪拌した後、クロロジシクロヘキシルホスフィン (0.34 mL, 1.5 mmol, 1.0当量) のジエチルエーテル (6.0 mL) 溶液を-78 10分間かけて添加した。-78 で2時間攪拌した後、ジメチルスルフィドボラン (0.11 mL, 1.8 mmol, 1.2当量) を添加した。反応混合物を1時間攪拌した後、水でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、減圧下に濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル=10:1) により精製し、1, 2 - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) ベンゼンジボラン (dcypbzのボラン塩) を白色固体として得た (303.6 mg, 41%)。 20

【 0 2 6 8 】

次に、この白色固体 (242.3 mg, 0.50 mmol) のモルホリン (3 mL) 溶液を120 で2時間攪拌し、減圧下に濃縮した。反応容器をアルゴン雰囲気グローブボックスに入れた後、混合物をテトラヒドロフラン (THF) を用いて短いシリカゲルパッドに通した。その後、反応容器にNi(CO)₂(PPh₃)₂ (319.6 mg, 0.50mmol, 1.0当量) を添加した。容器をグローブボックスから取り出した後、混合物を室温で4時間攪拌した。混合物を濃縮し、残渣を冷却アセトンによる再沈殿により精製し、(1, 2 - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) ベンゼン) ジカルボニルニッケル (Ni(dcyphz)(CO)₂; ニッケル錯体 3 e) を白色固体として得た (242.0 mg, 83%, 2ステップで34%)。 30

【 0 2 6 9 】

¹H NMR (600 MHz, C₆D₆) 7.37-7.31 (m, 2H), 7.10-7.06 (m, 2H), 2.12-1.97 (m, 8H), 1.72 (d, J = 13.2 Hz, 4H), 1.62-1.44 (m, 12H), 1.33-1.19 (m, 12H), 1.19-1.00 (m, 8H); ¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆) 204.8, 146.5 (t, J_{PC} = 33.0 Hz), 131.0, 129.3, 30.4 (t, J_{PC} = 4.4 Hz), 28.8, 27.6 (t, J_{PC} = 4.4 Hz), 27.4 (t, J_{PC} = 5.7 Hz), 26.6; ³¹P NMR (160 MHz, C₆D₆) 64.3; IR (neat): 1984.4, 1918.8 cm⁻¹; HRMS (FAB⁺): m/z calcd for C₃₁H₄₈NiOP₂ [M-CO]⁺: 556.2534, found 556.2528。

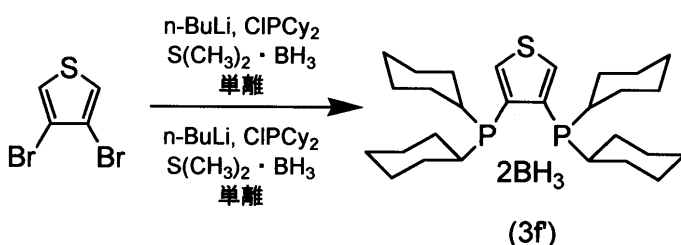
【 0 2 7 0 】

実施例 1 : 本発明の配位子の合成 40

[実施例 1 - 1]

【 0 2 7 1 】

【化 4 6】



【0272】

磁気攪拌子を入れた50 mLの丸底ガラスフラスコに、3, 4 - ジブロモチオフェン (1.3 mL, 12 mmol)、及び乾燥ジエチルエーテル (12 mL) を加えた。-78 に冷却した後、n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.6 M, 4.6 mL, 1.0当量) を-78 で10分間かけて添加した。-78 で1時間攪拌した後、クロロジシクロヘキシルホスフィン (2.64 mL, 12 mmol, 1.0当量) のジエチルエーテル (12 mL) 溶液を-78 で10分間かけて添加した。-78 で30分間攪拌した後、ジメチルスルフィドボラン (0.85 mL, 14.4 mmol, 1.2当量) を添加した。反応混合物を1時間攪拌した後、水でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、減圧下に濃縮した。粗生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / 酢酸エチル = 20:1) により精製し、3 - プロモ - 4 - ジシクロヘキシルホスフィノチオフェンボランを白色固体として得た (4.07 g, 91%)。

10

【0273】

得られた3 - プロモ - 4 - ジシクロヘキシルホスフィノチオフェンボラン (1.12 g, 3.0 mmol) のジエチルエーテル (3.0 mL) 溶液を-78 に冷却した後、n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.6 M, 1.15 mL, 1.0当量) をゆっくり添加した。-78 で1時間攪拌した後、クロロジシクロヘキシルホスフィン (0.67 mL, 3.0 mmol, 1.0当量) のジエチルエーテル (3.0 mL) 溶液を-78 で10分間かけて添加した。-78 で30分間攪拌した後、ジメチルスルフィドボラン (0.22 mL, 3.6 mmol, 1.2当量) を添加した。反応混合物を1時間攪拌した後、水でクエンチし、CH₂Cl₂で抽出し、減圧下に濃縮した。粗生成物をヘキサンによる再沈殿により精製し、3, 4 - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) チオフェンジボラン (dcyptのボラン塩; 配位子3 f' のボラン塩) を白色固体として得た (77.3 mg, 47%)。

20

【0274】

[実施例 1 - 2]

磁気攪拌子を入れた50 mLの丸底ガラスフラスコに、3, 4 - ジブロモチオフェン (1.1 mL, 9.92 mmol)、及び乾燥ジエチルエーテル (10 mL) を加えた。-78 に冷却した後、n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 M, 6.1 mL, 1.0当量) を-78 で10分間かけて添加した。-78 で1時間攪拌した後、クロロジシクロヘキシルホスフィン (2.3 mL, 10.4 mmol, 1.05当量) のジエチルエーテル (5.0 mL) 溶液を-78 で15分間かけて添加した。-78 で30分間攪拌した後、n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.6 M, 6.1 mL, 1.0当量) を-78 で10分間かけて添加した。-78 で1時間攪拌した後、クロロジシクロヘキシルホスフィン (2.3 mL, 10.4 mmol, 1.05当量) のジエチルエーテル (5.0 mL) 溶液を-78 で10分間かけて添加した。その後、反応混合物を-78 で30分間攪拌した。室温まで温めた後、反応混合物を水でクエンチし、ヘキサンで抽出し、食塩水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧下に濃縮した。粗生成物をトルエン (1.0 mL) による再沈殿により精製し、3, 4 - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) チオフェン (dcypt; 配位子3 f') を白色固体として得た (3.05 g, 65%)。

30

【0275】

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 7.39 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 1.93-1.82 (m, 8H), 1.78-1.57 (m, 16H), 1.30-1.01 (m, 20H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 141.5 (d, J_{PC} = 8.7 Hz), 128.5, 34.4 (t, J_{PC} = 4.2 Hz), 30.2 (t, J_{PC} = 7.2 Hz), 29.0 (t, J_{PC} = 4.2 Hz), 27.3-27.1 (m) 26.5; ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) -20.4; HRMS (ESI) m/z calcd for C₂₈H₄₇P₂S⁺[M+H]⁺: 477.2868 found 477.2855。

40

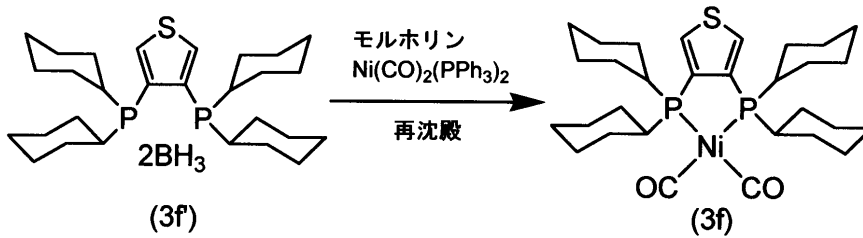
【0276】

実施例 2 : ニッケル錯体の合成

[実施例 2 - 1]

【0277】

【化47】



【0278】

実施例1-1で得た配位子3f' (dcpytのボラン塩) (136.7 mg, 0.28 mmol) のモルホリン (3 mL) 溶液を120 で2時間攪拌し、減圧下に濃縮した。反応容器をアルゴン雰囲気グローブボックスに入れた後、混合物をテトラヒドロフラン (THF) を用いて短いシリカゲルパッドに通した。その後、反応容器にNi(CO)₂(PPh₃)₂ (134.8 mg, 0.28 mmol, 1.0当量) を添加した。容器をグローブボックスから取り出した後、混合物を室温で4時間攪拌した。混合物を濃縮し、残渣を冷却アセトンによる再沈殿により精製し、(3,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)チオフェン)ジカルボニルニッケル(Ni(dcpyt)(CO)₂; ニッケル錯体3f)を白色固体として得た(77.3 mg, 47%, 2ステップで33%)。

10

【0279】

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) 7.39-7.32 (m, 2H), 7.12-7.06 (m, 2H), 2.13-1.98 (m, 8H), 1.73 (d, J = 12 Hz, 4H), 1.64-1.38 (m, 12H), 1.35-1.02 (m, 20H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆) 204.7, 146.4 (t, J_{PC} = 51.8 Hz), 130.9, 129.2, 30.2 (t, J_{PC} = 7.2 Hz), 28.7, 27.5 (t, J_{PC} = 7.2 Hz), 27.3 (t, J_{PC} = 10.1 Hz), 26.5; ³¹P NMR (160 MHz, C₆D₆) 40.1; IR (neat): 1987.3, 1926.5 cm⁻¹; HRMS (FAB⁺): m/z calcd for C₂₉H₄₆NiOP₂S [M-CO]⁺: 562.2098 found 562.2096。

20

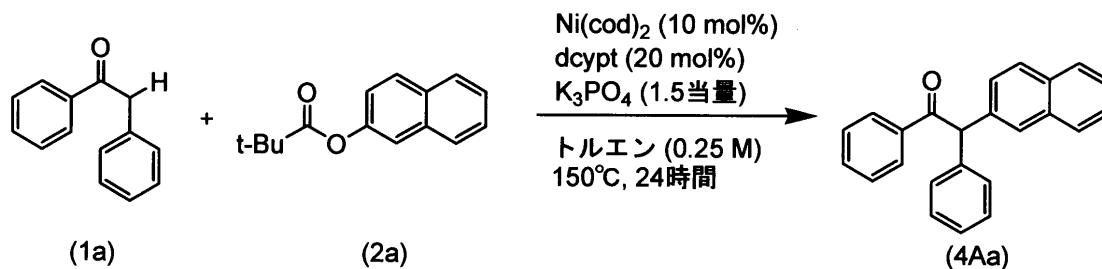
【0280】

実施例3: カップリング反応

[実施例3-1]

【0281】

【化48】



30

【0282】

J. Young (登録商標) Oリングタップを備えた20 mLのガラス容器に磁気攪拌子を入れ、K₃PO₄ (95.5 mg, 0.45 mmol, 1.5当量) を投入し、減圧下にヒートガンで乾燥し、室温まで冷却した後にアルゴンを充填した。この容器に、カルボニル化合物(1a) (0.45 mmol, 1.5当量) とフェノール誘導体(2a) (0.30 mmol, 1.0当量) を入れ、ガラス容器をアルゴン雰囲気グローブボックス内に入れた。グローブボックス中で、容器には、Ni(cod)₂ (8.3 mg, 0.03 mmol, 10 mol%) 及び実施例1-2で得た3,4-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)チオフェン(dcpyt) (28.6 mg, 0.06 mmol, 20 mol%) を添加し、さらに、トルエン(1.2 mL)を添加した。ガラス容器をOリングタップで密封した後、グローブボックスから取り出した。オイルバス中で、ガラス容器を攪拌しながら150で24時間加熱した。反応混合物を室温に冷却した後、混合物を酢酸エチルを用いて短いシリカゲルパッドに通した。濾液を濃縮し、残渣を分取薄層クロマトグラフィー(トルエンの後ヘキサン/ジエチルエーテル=5:1)に供し、カップリング生成物としてアリアルカ

40

50

ルボニル化合物である 2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (化合物 4 A a) を白色固体として得た (87.6 mg, 91%)。なお、本実施例は、後述の表 2 の entry 1、表 4 の entry 3、表 5 の entry 8、及び表 7 の entry 1 に相当する。

【 0 2 8 3 】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 8.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.82-7.78 (m, 2H), 7.78-7.74 (m, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.46-7.39 (m, 5H), 7.35-7.30 (m, 4H), 7.28-7.25 (m, 1H), 6.20 (s, 1H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 198.2, 139.0, 136.8, 136.6, 133.4, 133.1, 132.5, 129.3, 129.0, 128.7, 128.6, 128.5, 127.9, 127.7, 127.6, 127.3, 127.2, 126.1, 126.0, 59.5; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 323.1430 found 323.1423。

10

【 0 2 8 4 】

[実施例 3 - 2]

原料として、カルボニル化合物 (1 a) 及びフェノール誘導体 (2 a) の代わりに種々の原料を使用して実施例 3 - 1 と同様の手法により (必要に応じて精製方法を適宜変更して)、以下の表 2 に示す化合物を得た。

【 0 2 8 5 】

【表 2】

entry	カルボニル 化合物	フェノール 誘導体	生成物	状態	収量 (mg)	収率 (%)
1	1a	2a	4Aa	白色固体	87.6	91
2	1a	2a'	4Aa	白色固体		77
3	1a	2b	4Ab	黄色液体	65.8	68
4	1a	2c	4Ac	白色固体	81.0	71
5	1a	2d	4Ad	白色固体	48.7	60
6	1a	2e	4Ae	無色液体	68.8	76
7	1a	2f	4Af	白色固体	56.5	57
8	1a	2g	4Ag	白色固体	66.2	63
9	1b	2a	4Ba	白色固体	48.0	61
10	1c	2a	4Ca	白色固体	37.1	43
11	1d	2h	4Dh	白色固体	73.7	89
12	1e	2h	4Eh	白色固体	63.3	81
13	1f	2h	4Fh	黄色固体	64.8	75
14	1g	2h	4Gh	白色固体	75.2	75
15	1h	2h	4Hh	白色固体	60.3	76
16	1i	2h	4Ih	白色固体	55.1	61
17	1j	2h	4Jh	白色固体	42.2	57
18	1k	2h	4Kh	白色固体	57.1	81
19	1l	2h	4Lh	白色固体	62.5	83
20	1m	2h	4Mh	白色固体	54.4	73
21	1n	2h	4Nh	茶色固体	68.4	76
22	1o	2h	4Oh	白色固体	36.3	53
23	1o	2a	4Oa	白色固体	37.7	55
24	1d	2i	4Di	白色固体	70.8	77
25	1d	2j	4Dj	黄色固体	62.8	75
26	1d	2k	4Dk	黄色固体	54.7	66
27	1d	2c	4Dc	白色固体	49.5	49
28	1n	2l	4NI	黄色液体	72.2	55
29	1d	2l	4DI	黄色液体	118.8	79
30	1d	2m	4Dm	無色液体	67.9	56

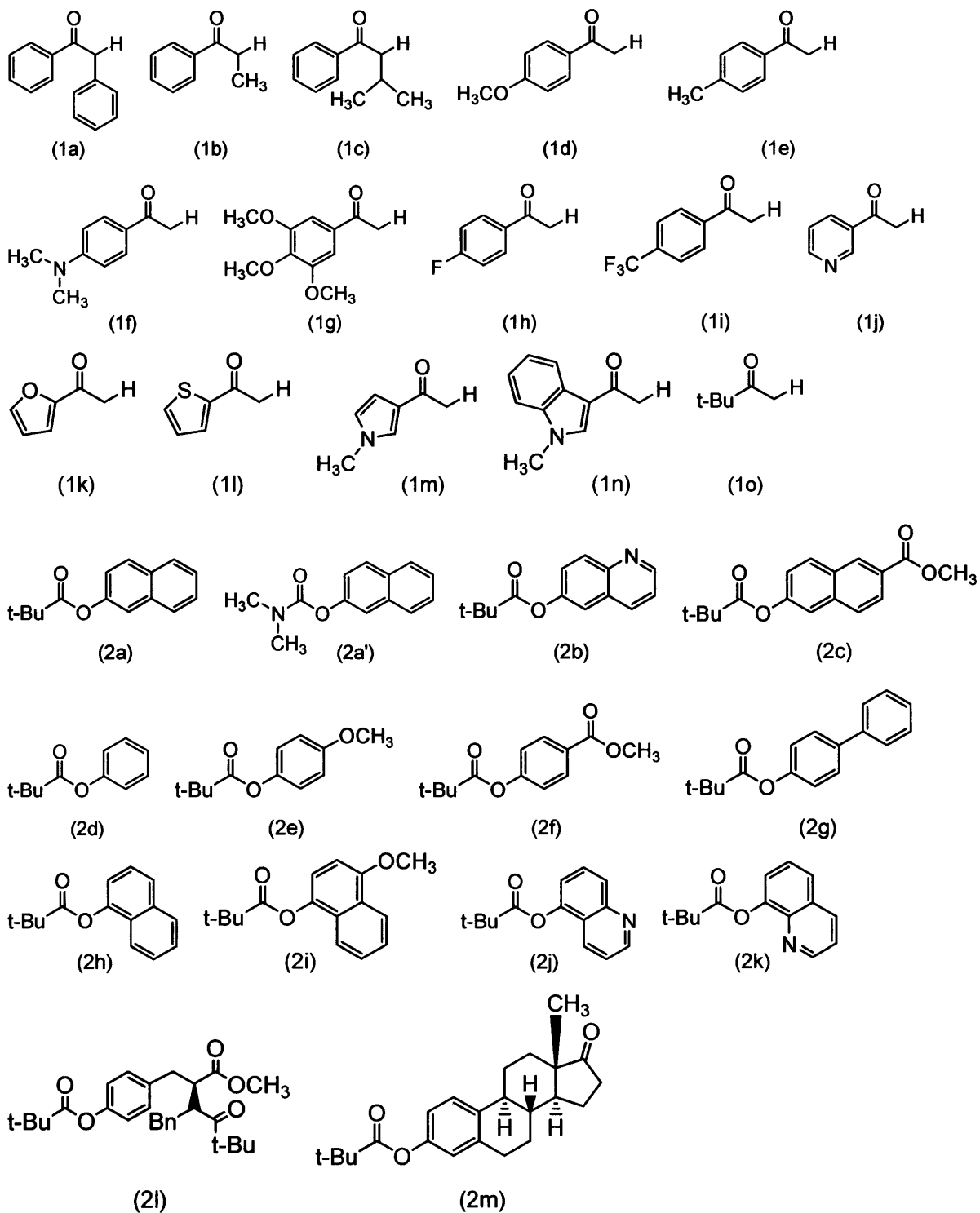
10

20

30

40

【化 4 9】



10

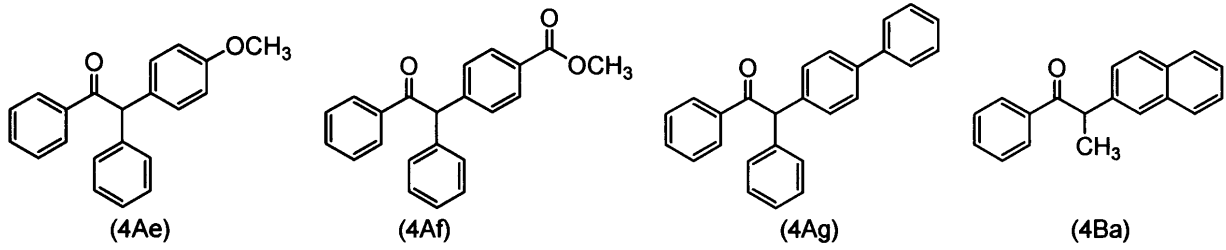
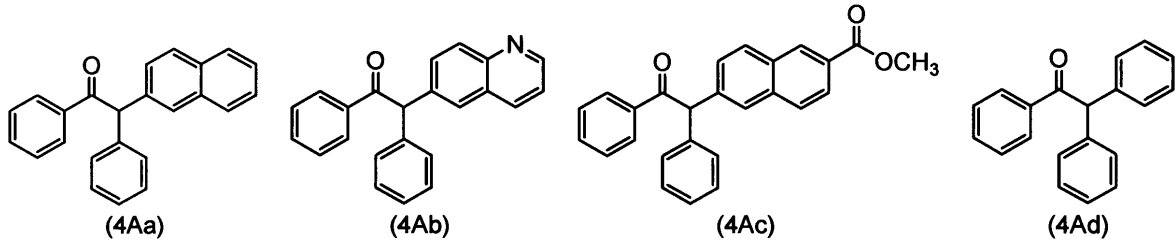
20

30

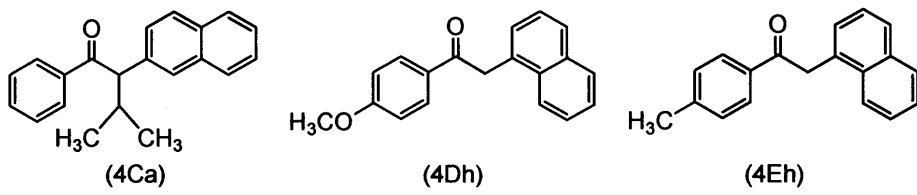
40

【 0 2 8 7】

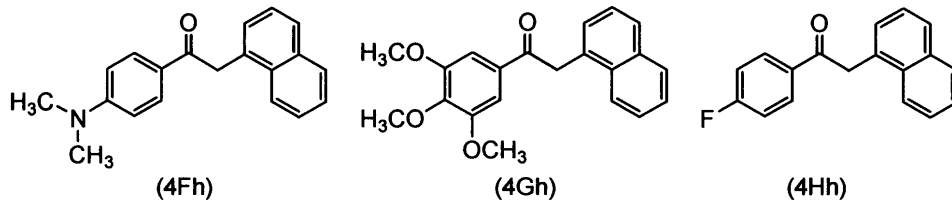
【化 5 0】



10

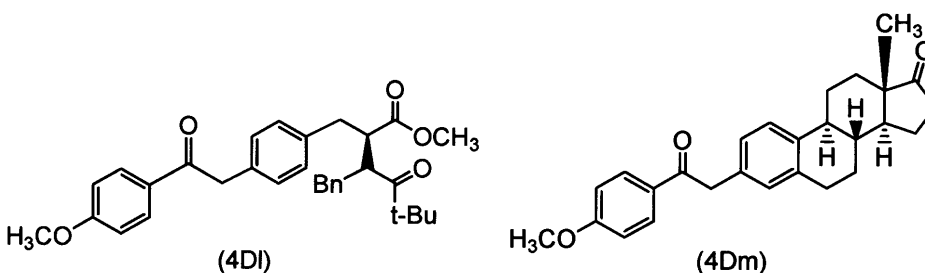
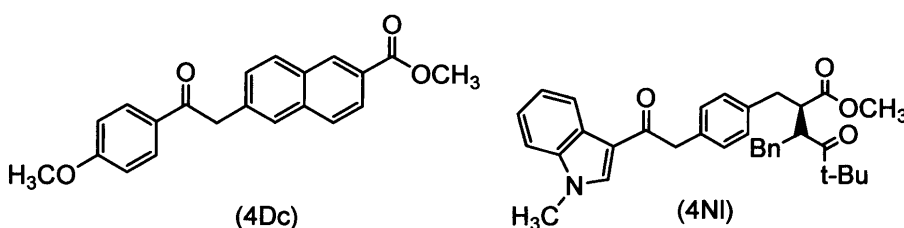
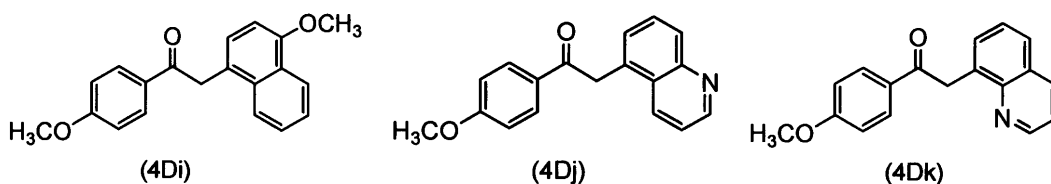
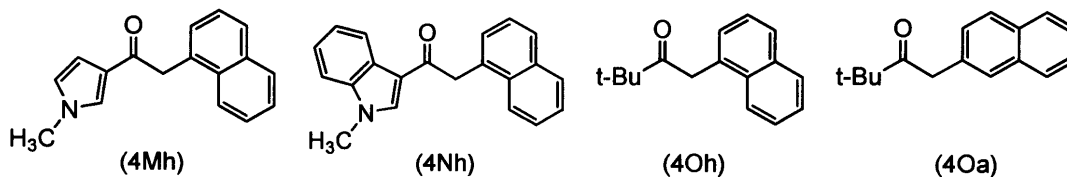
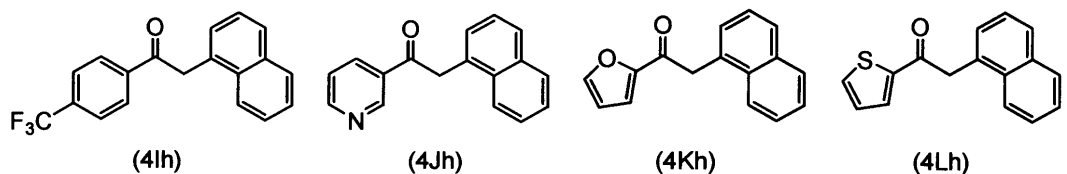


20



【 0 2 8 8 】

【化 5 1】



【 0 2 8 9 】

各化合物のスペクトルデータは以下のとおりであった。

【 0 2 9 0 】

化合物 4 A b (1 , 2 - ジフェニル - 2 - (キノリン - 6 - イル) エタン - 1 - オン) :
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.87 (dd, $J = 4.4, 1.6$ Hz, 1H), 8.10-8.02 (m, 4H), 7.66 (m, 2H), 7.52 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.38-7.31 (m, 5H), 7.29-7.25 (m, 1H), 6.24 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 197.9, 150.4, 147.4, 138.4, 137.6, 136.5, 136.0, 133.2, 131.0, 129.8, 129.1, 129.0, 128.9, 128.7, 128.1, 127.5, 127.4, 121.3, 59.1; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NO}^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 324.1383 found 324.1373.

【 0 2 9 1 】

化合物 4 A c (メチル 6 - (2 - オキソ - 1 , 2 - ジフェニルエチル) - 2 - ナフトエート) :

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.56 (s, 1H), 8.06-8.00 (m, 3H), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.56-7.46 (m, 2H), 7.42 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.37-7.31 (m, 4H), 7.31-7.27 (m, 1H), 6.22 (s, 1H), 3.97 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 197.9, 167.2, 139.4, 138.5, 136.6, 135.5, 133.3, 131.5, 130.7, 129.8, 129.2, 129.0, 128.9, 128.7, 128.22, 128.19, 127.6, 127.4, 125.6, 59.5, 52.2; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_3^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 381.1485 found 381.1473.

10

20

30

40

50

【 0 2 9 2 】

化合物 4 A d (1 , 2 , 2 - トリフェニルエタン - 1 - オン) :

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 8.00 (dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 2H), 7.51 (tt, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.34-7.30 (m, 4H), 7.30-7.22 (m, 6H), 6.04 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 198.2, 139.1, 136.8, 133.0, 129.1, 128.9, 128.7, 128.6, 127.1, 59.4; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 273.1274 found 273.1265.

【 0 2 9 3 】

化合物 4 A e (2 - (4 - メトキシフェニル) - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン)

:
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.00 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.40 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.35-7.28 (m, 2H), 7.28-7.22 (m, 3H), 7.19 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 5.99 (s, 1H), 3.77 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 198.4, 158.6, 139.4, 136.8, 133.0, 131.1, 130.1, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 127.0, 114.1, 58.6, 55.2; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 303.1380 found 303.1371.

【 0 2 9 4 】

化合物 4 A f (4 - (2 - オキソ - 1 , 2 - ジフェニルエチル) ベンゾエート) :

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.01-7.97 (m, 4H), 7.53 (tt, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.36-7.31 (m, 4H), 7.29-7.26 (m, 3H), 6.08 (s, 1H), 3.89 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 197.5, 166.8, 144.3, 138.2, 136.5, 133.3, 129.9, 129.2, 129.1, 128.9, 128.7, 127.5, 59.3, 52.1; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 331.1329 found 331.1319.

【 0 2 9 5 】

化合物 4 A g (2 - ([1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン) :

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.03 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.58-7.50 (m, 5H), 7.45-7.38 (m, 4H), 7.37-7.30 (m, 7H), 7.30-7.26 (m, 1H), 6.08 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 198.2, 140.7, 140.0, 139.0, 138.1, 136.8, 133.1, 129.5, 129.1, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 127.4, 127.3, 127.2, 127.1, 59.1; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 349.1587 found 349.1579.

【 0 2 9 6 】

化合物 4 B a (2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン) :

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.98 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.79-7.77 (m, 3H), 7.72 (s, 1H), 7.45-7.39 (m, 4H), 7.34 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.84 (q, $J = 6.6$ Hz, 1H), 1.61 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 200.2, 139.0, 136.4, 133.6, 132.8, 132.3, 128.8, 128.5, 127.7, 127.6, 126.4, 126.1, 125.9, 125.8, 48.0, 19.5; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NaO}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 283.1093 found 283.1085.

【 0 2 9 7 】

化合物 4 C a (3 - メチル - 2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 1 - フェニルブタン - 1 - オン) :

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.01 (dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 2H), 7.80-7.75 (m, 4H), 7.53-7.35 (m, 6H), 4.38 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 2.77-2.65 (m, 1H), 1.06 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 0.77 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 200.5, 137.6, 136.1, 133.5, 132.8, 132.5, 128.5, 128.4, 127.74, 127.69, 127.6, 126.7, 126.0, 125.7, 61.4, 31.9, 22.0, 20.6; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 289.1587 found 289.1578.

【 0 2 9 8 】

化合物 4 D h (1 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (ナフタレン - 1 - イル) エタン - 1 - オン) :

10

20

30

40

50

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 8.06 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.91-7.85 (m, 2H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.51-7.46 (m, 2H), 7.42 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.69 (s, 2H), 3.87 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 196.2, 163.6, 133.9, 132.3, 131.7, 130.8, 129.8, 128.8, 127.9, 127.7, 126.3, 125.7, 125.5, 123.9, 113.8, 55.5, 42.8; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 277.1223 found 277.1213.

【 0 2 9 9 】

化合物 4 E h (2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 1 - (p - トリル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 7.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.89-7.84 (m, 2H), 7.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.50-7.46 (m, 2H), 7.42 (dd, $J = 8.4, 7.2$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.27 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.71 (s, 2H), 2.42 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 197.3, 144.1, 134.2, 133.9, 132.2, 131.6, 129.4, 128.8, 128.6, 127.9, 127.8, 126.3, 125.7, 125.4, 123.9, 43.0, 21.7; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 261.1274 found 261.1268.

10

【 0 3 0 0 】

化合物 4 F h (1 - (4 - (ジメチルアミノ) フェニル) - 2 - (ナフタレン - 1 - イル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 8.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.94 (dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 1H), 7.85 (dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.41 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 6.66 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.65 (s, 2H), 3.06 (s, 6H). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 195.7, 153.4, 133.8, 132.5, 132.3, 130.8, 128.7, 127.8, 127.5, 126.1, 125.6, 125.5, 124.7, 124.1, 110.7, 42.4, 40.0; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{NO}^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 290.1539 found 290.1529.

20

【 0 3 0 1 】

化合物 4 G h (2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 1 - (3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 7.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.88 (dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 1H), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.53-7.47 (m, 2H), 7.43 (dd, $J = 8.4, 7.2$ Hz, 1H), 7.38 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.31 (s, 2H), 4.70 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.84 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 196.4, 153.0, 142.6, 133.9, 132.1, 131.8, 131.5, 128.9, 127.90, 127.85, 126.4, 125.8, 125.5, 123.7, 106.0, 60.9, 56.2, 43.2; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 337.1434 found 337.1424.

30

【 0 3 0 2 】

化合物 4 H h (1 - (4 - フルオロフェニル) - 2 - (ナフタレン - 1 - イル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 8.12-8.08 (m, 2H), 7.89-7.85 (m, 2H), 7.80 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.43 (dd, $J = 7.8, 6.6$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.17-7.12 (m, 2H), 4.71 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 196.1, 165.8 (d, $J_{\text{CF}} = 256.4$ Hz), 133.9, 133.1, 132.2, 131.2 (d, $J_{\text{CF}} = 10.1$ Hz), 131.1, 128.6, 127.98, 127.95, 126.4, 125.8, 125.5, 123.7, 115.8 (d, $J_{\text{CF}} = 23.1$ Hz), 43.1; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FO}^+[\text{M}+\text{H}]^+$: 265.1023 found 265.1016.

40

【 0 3 0 3 】

化合物 4 I h (2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 1 - (4 - (トリフルオロメチル) フェニル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 8.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.90-7.84 (m, 2H), 7.81 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.53-7.49 (m, 2H), 7.44 (dd, $J = 8.4, 7.2$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 4.76 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 196.7, 139.3, 134.4 (q, $J_{\text{CF}} = 33.2$ Hz), 133.9, 132.1, 130.5, 128.9, 128.8, 128.2, 128.0, 126.5, 125.8 (q, $J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz), 125.5, 123.6, 123.5 (q, $J_{\text{CF}} = 273.6$ Hz)

50

z), 44.4; HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{19}H_{14}F_3O^+[M+H]^+$: 315.0991 found 315.0981。

【 0 3 0 4 】

化合物 4 J h (2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 1 - (ピリジン - 3 - イル) エタン - 1 - オン) :

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 9.31 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.78 (dd, $J = 7.2, 1.8$ Hz, 1H), 8.28 (dt, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.89-7.85 (m, 2H), 7.80 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.53-7.47 (m, 2H), 7.44-7.38 (m, 2H), 7.37 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 4.73 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 196.5, 153.6, 149.9, 135.8, 133.9, 132.1, 131.9, 130.3, 128.9, 128.2, 128.1, 126.5, 125.8, 125.4, 123.7, 123.6, 43.5; HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{17}H_{14}NO^+[M+H]^+$: 248.1070 found 248.1064。

10

【 0 3 0 5 】

化合物 4 K h (1 - (フラン - 2 - イル) - 2 - (ナフタレン - 1 - イル) エタン - 1 - オン) :

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 7.99 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.85 (dd, $J = 7.2, 2.0$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 2.0, 0.8$ Hz, 1H), 7.53-7.40 (m, 4H), 7.22 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.54 (dd, $J = 3.6, 2.0$ Hz, 1H), 4.59 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 186.5, 152.4, 146.4, 133.8, 132.2, 130.6, 128.7, 128.2, 127.9, 126.3, 125.7, 125.4, 117.7, 112.4, 43.0; HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{16}H_{13}O_2^+[M+H]^+$: 237.0910 found 237.0904。

20

【 0 3 0 6 】

化合物 4 L h (2 - (ナフタレン - 1 - イル) - 1 - (チオフェン - 2 - イル) エタン - 1 - オン) :

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 7.97 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.86 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 4.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.64 (dd, $J = 4.8, 1.2$ Hz, 1H), 7.53-7.46 (m, 2H), 7.45-7.41 (m, 2H), 7.12 (dd, $J = 4.8, 4.2$ Hz, 1H), 4.65 (s, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 190.4, 143.8, 133.9, 133.9, 132.4, 132.2, 130.9, 128.7, 128.1, 128.0, 126.4, 125.8, 125.4, 123.9, 44.1; HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{16}H_{13}OS^+[M+H]^+$: 253.0682 found 253.0672。

【 0 3 0 7 】

化合物 4 M h (1 - (1 - メチル - 1 H - ピロール - 3 - イル) - 2 - (ナフタレン - 1 - イル) エタン - 1 - オン) :

30

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) : 7.99 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 7.2, 2.4$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50-7.43 (m, 2H), 7.43-7.38 (m, 2H), 7.28 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 6.66 (dd, $J = 3.0, 1.8$ Hz, 1H), 6.56 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.65 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) : 192.8, 133.8, 132.4, 132.3, 128.6, 127.8, 127.5, 126.9, 126.1, 125.6, 125.4, 124.2, 123.2, 109.8, 44.3, 36.6; HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{17}H_{16}NO^+[M+H]^+$: 250.1226 found 250.1220。

【 0 3 0 8 】

化合物 4 N h (1 - (1 - メチル - 1 H - インドール - 3 - イル) - 2 - (ナフタレン - 1 - イル) エタン - 1 - オン) :

40

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 8.43-8.39 (m, 1H), 8.05-8.00 (m, 1H), 7.88-7.84 (m, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.78 (dd, $J = 6.4, 3.2$ Hz, 1H), 7.50-7.40 (m, 4H), 7.35-7.27 (m, 3H), 4.61 (s, 2H), 3.81 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 192.6, 137.4, 135.5, 133.9, 132.5, 132.4, 128.7, 127.8, 127.6, 126.6, 126.2, 125.7, 125.5, 124.1, 123.5, 122.8, 122.7, 116.2, 109.6, 44.6, 33.5; HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{21}H_{18}NO^+[M+H]^+$: 300.1383 found 300.1372。

【 0 3 0 9 】

化合物 4 O h (3 , 3 - ジメチル - 1 - (ナフタレン - 1 - イル) ブタン - 2 - オン) :

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 7.84 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.73 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.49-7.43 (m, 2H), 7.40 (dd, $J = 8.4, 7.2$ Hz, 1H), 3.65 (s, 3H), 3.65 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 192.8, 133.8, 132.4, 132.3, 128.6, 127.8, 127.5, 126.9, 126.1, 125.6, 125.4, 124.2, 123.2, 109.8, 44.3, 36.6; HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{21}H_{22}O^+[M+H]^+$: 300.1642 found 300.1632。

50

z, 1H), 7.25 (d, 6.6 Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 1.30 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 212.6, 133.8, 132.4, 131.6, 128.7, 127.9, 127.6, 126.0, 125.5, 125.3, 123.7, 44.7, 41.0, 26.8; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 227.1430 found 227.1422.

【 0 3 1 0 】

化合物 4 O a (3 , 3 - ジメチル - 1 - (ナフタレン - 2 - イル) ブタン - 2 - オン) : ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 7.82-7.76 (m, 3H), 7.63 (s, 1H), 7.46-7.41 (m, 2H), 7.31 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 3.96 (s, 2H), 1.23 (s, 9H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 212.9, 133.4, 132.5, 132.3, 128.1, 127.9, 127.8, 127.61, 127.57, 125.9, 125.5, 44.7, 43.5, 26.5; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NaO}^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 249.1250 found 249.1241.

10

【 0 3 1 1 】

化合物 4 D i (2 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル) - 1 - (4 - メトキシフェニル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 8.31 (dd, J = 7.2, 1.6 Hz, 1H), 8.05 (dd, J = 8.8 Hz, 2H), 7.82 (dd, J = 7.2, 1.6 Hz, 1H), 7.53-7.44 (m, 2H), 7.25 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.76 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.60 (s, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 196.6, 163.5, 154.9, 133.0, 130.8, 129.8, 127.7, 126.7, 126.0, 125.0, 123.7, 123.6, 122.6, 113.8, 103.4, 55.5, 42.4; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 307.1329 found 307.1320.

20

【 0 3 1 2 】

化合物 4 D j (1 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (キノリン - 5 - イル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 8.92 (dd, J = 4.2, 1.8 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.08-8.04 (m, 3H), 7.67 (dd, J = 8.4, 7.2 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.41 (dd, J = 8.4, 4.2 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 4.70 (s, 2H), 3.89 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 195.5, 163.8, 150.1, 148.7, 132.6, 132.1, 130.8, 129.4, 129.2, 129.0, 128.4, 127.6, 121.1, 113.9, 55.5, 42.2; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 278.1176 found 278.1170.

30

【 0 3 1 3 】

化合物 4 D k (1 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (キノリン - 8 - イル) エタン - 1 - オン) :

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 8.90 (dd, J = 4.2, 1.8 Hz, 1H), 8.16-8.12 (m, 3H), 7.75 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.50 (dd, J = 8.4, 7.2 Hz, 1H), 7.40 (dd, J = 9.0, 4.2 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 4.95 (s, 2H), 3.85 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 197.1, 163.3, 149.6, 146.5, 136.3, 134.5, 131.0, 130.3, 130.1, 128.5, 127.1, 126.3, 121.1, 113.6, 55.4, 40.4; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 278.1176 found 278.1168.

【 0 3 1 4 】

化合物 4 D c (メチル 6 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - オキソエチル) - 2 - ナフトエート) :

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 8.58 (s, 1H), 8.05-8.01 (m, 3H), 7.91 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.46 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 4.42 (s, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.86 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 195.8, 167.2, 163.7, 135.6, 135.3, 131.4, 130.9, 130.8, 129.6, 128.5, 127.92, 127.85, 127.2, 125.5, 113.9, 55.5, 52.2, 45.4; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_4^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 337.1434 found 337.1424.

40

【 0 3 1 5 】

化合物 4 N l ((S) - 2 - (N - ベンジルピパルアミド) - 3 - (4 - (2 - (1 - メチル - 1 H - インドール - 3 - イル) - 2 - オキソエチル) フェニル) プロパノエート)

50

:
 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 120) 8.32 (s, 1H), 8.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.49 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.30-7.17 (m, 7H), 7.15 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 4.63 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.21 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.10 (s, 2H), 3.91 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.30 (dd, $J = 14.4, 6.4$ Hz, 1H), 3.02 (dd, $J = 14.4, 6.4$ Hz, 1H), 1.23 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 120) 191.2, 176.7, 169.8, 137.0, 136.8, 136.2, 135.8, 133.9, 128.51, 128.48, 127.5, 127.0, 126.4, 125.9, 122.2, 121.3, 121.0, 114.8, 109.6, 61.3, 51.6, 50.6, 45.2, 38.1, 34.5, 32.4, 27.7. HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 525.2748 found. 525.2737.

10

【 0 3 1 6 】

化合物 4 D l ((S) - 2 - (N - ベンジルピバルアミド) - 3 - (4 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - オキシエチル) フェニル) プロパノエート) :

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 120) 7.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.30-7.24 (m, 3H), 7.17-7.11 (m, 4H), 7.03-6.94 (m, 4H), 4.63 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H) 4.23 (s, 2H), 4.13 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 3.90 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.28 (dd, $J = 14.4, 7.6$ Hz, 1H), 3.03 (dd, $J = 14.4, 7.6$ Hz, 1H), 1.22 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 120) 195.4, 176.6, 169.8, 162.7, 136.2, 136.0, 133.0, 130.0, 129.2, 128.6, 127.5, 127.0, 126.5, 113.4, 61.2, 54.9, 51.6, 50.6, 43.7, 38.1, 34.4, 27.7. HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{NNaO}_3$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 524.2407 found. 524.2394.

20

【 0 3 1 7 】

化合物 4 D m ((8 R , 9 S , 1 3 S , 1 4 S) - 3 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - オキシエチル) - 1 3 - メチル - 6 , 7 , 8 , 9 , 1 1 , 1 2 , 1 3 , 1 4 , 1 5 , 1 6 - デカヒドロ - 1 7 H - シクロペンタ [a] フェナントレン - 1 7 - オン) :

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 8.00 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.05 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H) 4.17 (s, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.89 (dd, $J = 8.8, 4.0$ Hz, 2H), 2.50 (dd, $J = 19.6, 8.8$ Hz, 1H), 2.44-2.36 (m, 1H), 2.28 (td, $J = 10.4, 4.0$ Hz, 1H), 2.19-1.91 (m, 4H), 1.68-1.35 (m, 6H), 0.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 220.9, 196.4, 163.5, 138.2, 136.7, 132.2, 130.9, 129.9, 129.6, 126.8, 125.6, 113.7, 55.4, 50.4, 47.9, 44.7, 44.2, 38.0, 35.8, 31.5, 29.3, 26.4, 25.6, 21.5, 13.8; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 403.2268 found 403.2257.

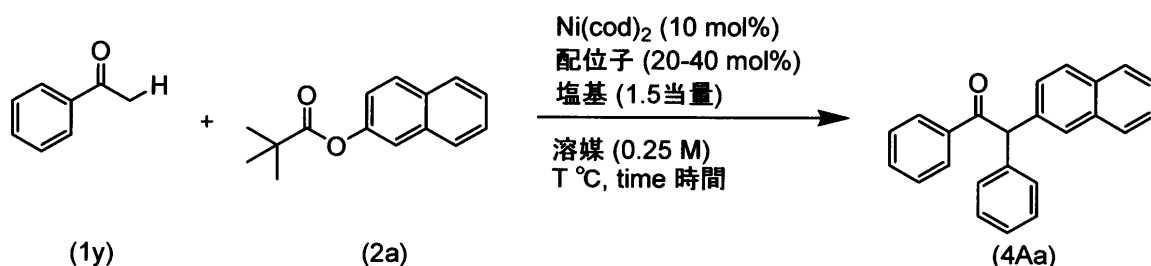
30

【 0 3 1 8 】

[実施例 3 - 3]

【 0 3 1 9 】

【 化 5 2 】



40

【 0 3 2 0 】

原料であるカルボニル化合物をカルボニル化合物 1 y とし、カルボニル化合物とフェニル誘導体とのモル比、配位子の種類、塩基の種類、溶媒の種類、反応温度、反応時間を種々の条件に変えた他は実施例 3 - 1 と同様に実験を行った。結果を表 3 に示す。なお、本実施例においては、単座配位子を使用する場合は 40 mol%、二座配位子を使用する場合

50

は20 mol%投入した。

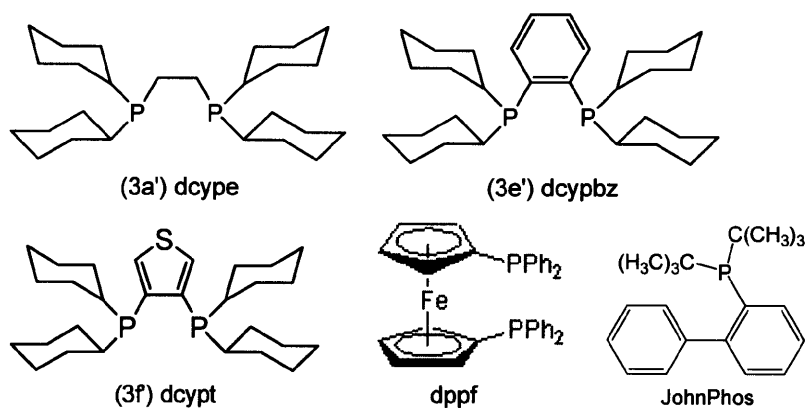
【 0 3 2 1 】

【 表 3 】

entry	1y: 2a (モル比)	配位子	塩基	溶媒	T (°C)	Time (時間)	収率 (%)
1	1: 1.5	dcype	Cs ₂ CO ₃	トルエン	120	12	26
2	1: 1.5	dcype	Cs ₂ CO ₃	1,4-ジオキサン	120	12	12
3	1: 1.5	dcype	Cs ₂ CO ₃	ベンゼン	120	12	19
4	1: 1.5	dcype	Cs ₂ CO ₃	ヘキサン	120	12	7
5	1: 1.5	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	120	12	29
6	1: 1.5	dcype	Na ₃ PO ₄	トルエン	120	12	2
7	1: 1.5	dcype	Rb ₂ CO ₃	トルエン	120	12	6
8	1: 1.5	dcypbz	K ₃ PO ₄	トルエン	120	12	13
9	1: 1.5	PCy ₃	K ₃ PO ₄	トルエン	120	12	4
10	1: 1.5	dppf	K ₃ PO ₄	トルエン	120	12	4
11	1: 1.5	JohnPhos	K ₃ PO ₄	トルエン	120	12	10
12	1: 1.5	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	120	24	40
13	1: 1.5	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	120	12	44
14	1.5: 1	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	100	24	39
15	1.5: 1	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	110	24	40
16	1.5: 1	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	120	24	51
17	1.5: 1	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	130	24	56
18	1.5: 1	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	140	24	53
19	1.5: 1	dcype	K ₃ PO ₄	トルエン	150	24	24
20	1.5: 1	dcypt	K ₃ PO ₄	トルエン	130	24	43
21	1.5: 1	dcypt	K ₃ PO ₄	トルエン	150	24	66

【 0 3 2 2 】

【 化 5 3 】

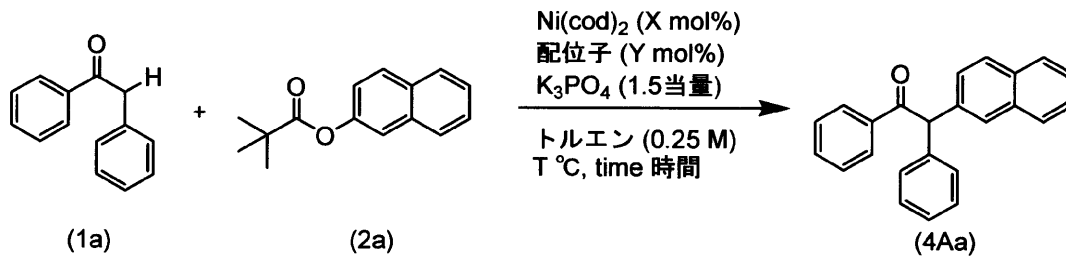


【 0 3 2 3 】

[実施例 3 - 4]

【 0 3 2 4 】

【 化 5 4 】



【 0 3 2 5 】

10

ニッケル触媒の量、配位子の種類及び量、反応温度、反応時間を種々の条件に変えた他は実施例 3 - 1 と同様に実験を行った。結果を表 4 に示す。なお、表 4 の entry 3 の括弧内の数値は単離収率である。また、表 4 の entry 8 では、ニッケル触媒として、 Ni(cod)_2 の代わりに $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ を使用した。

【 0 3 2 6 】

【 表 4 】

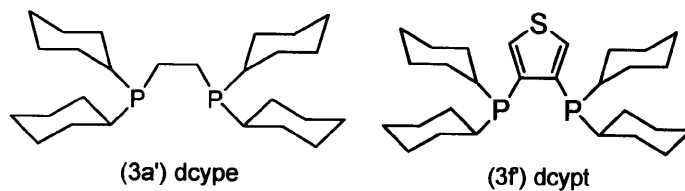
entry	配位子	X (mol%)	Y (mol%)	T (°C)	Time (時間)	収率 (%)
1	dcype	10	20	130	24	54
2	dcype	10	20	150	24	57
3	dcypt	10	20	150	24	98 (91)
4	dcypt	10	20	100	96	92
5	dcypt	5	10	150	24	95
6	dcypt	1	2	150	24	45
7	dcypt	1	2	150	48	59
8	dcypt	10	20	150	24	66

20

30

【 0 3 2 7 】

【 化 5 5 】



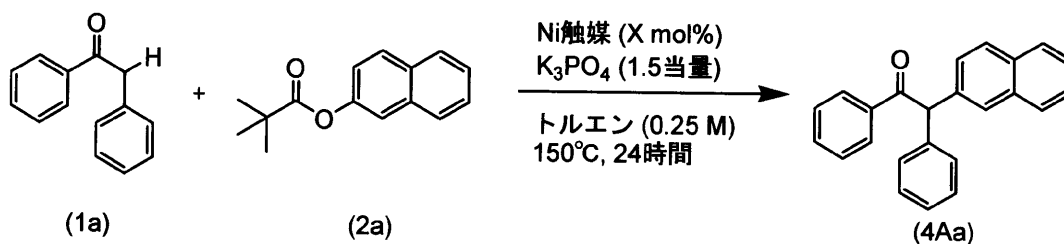
【 0 3 2 8 】

[実施例 3 - 5]

40

【 0 3 2 9 】

【 化 5 6 】



【 0 3 3 0 】

50

ニッケル触媒の種類、投入方法及び量を種々の条件に変えた他は実施例 3 - 1 と同様に実験を行った。結果を表 5 に示す。なお、表 5 において、例えば、Ni(cod)₂ / dcype は Ni(cod)₂ と dcype とを別々に投入したことを示し、Ni(dcype)(CO)₂ はあらかじめ Ni(dcype)(CO)₂ を合成した後に投入したことを示す。他のニッケル錯体についても同様である。また、表 5 の entry 8 の括弧内の数値は単離収率である。

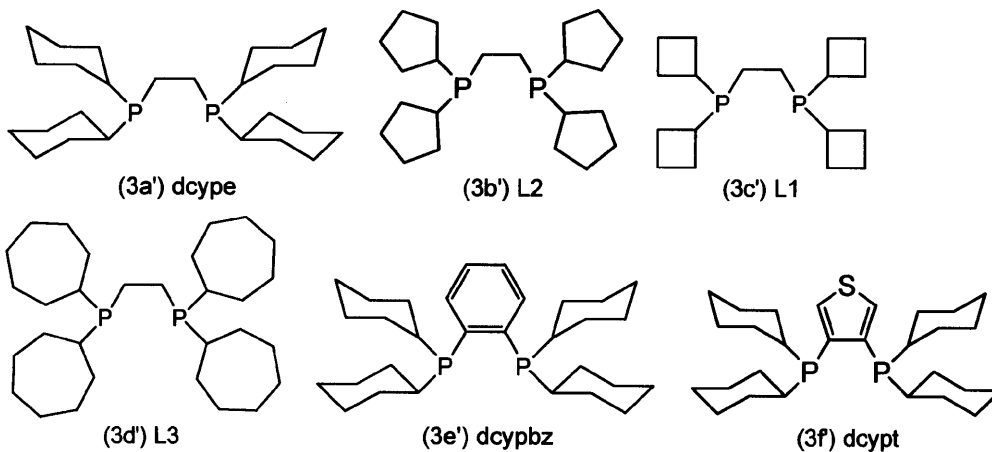
【 0 3 3 1 】

【表 5】

entry	ニッケル錯体	Ni源：配位子	X (mol%)	収率 (%)
1	Ni(cod) ₂ / dcype	1: 2	10	57
2	Ni(dcype)(CO) ₂	—	10	25
3	Ni(L1)(CO) ₂	—	10	61
4	Ni(L2)(CO) ₂	—	10	30
5	Ni(L3)(CO) ₂	—	10	18
6	Ni(dcypbz)(CO) ₂	—	10	46
7	Ni(dcypt)(CO) ₂	—	10	79
8	Ni(cod) ₂ / dcypt	1: 2	10	98 (91)
9	Ni(cod) ₂ / dcypt	1: 1	10	92
10	Ni(cod) ₂ / dcypt	1: 2	5	95
11	Ni(cod) ₂ / dcypt	1: 2	1	59
12	Ni(cod) ₂ / dcypt	1: 2	10	92
13	Ni(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ / dcypt	1: 2	10	66

【 0 3 3 2 】

【化 5 7】

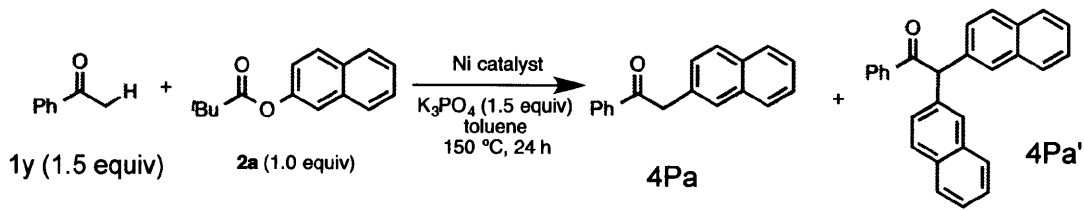


【 0 3 3 3 】

[実施例 3 - 6]

【 0 3 3 4 】

【化 5 8】



【 0 3 3 5 】

原料であるカルボニル化合物をカルボニル化合物 1 y とし、ニッケル触媒の種類及び量を種々の条件に変えた他は実施例 3 - 5 と同様に実験を行った。結果を表 6 に示す。なお、表 6 において、例えば、 $Ni(cod)_2 / dcype$ は $Ni(cod)_2$ と $dcype$ とを別々に投入したことを示し、 $Ni(dcype)(CO)_2$ はあらかじめ $Ni(dcype)(CO)_2$ を合成した後に投入したことを示す。他のニッケル錯体についても同様である。

10

【 0 3 3 6 】

【表 6】

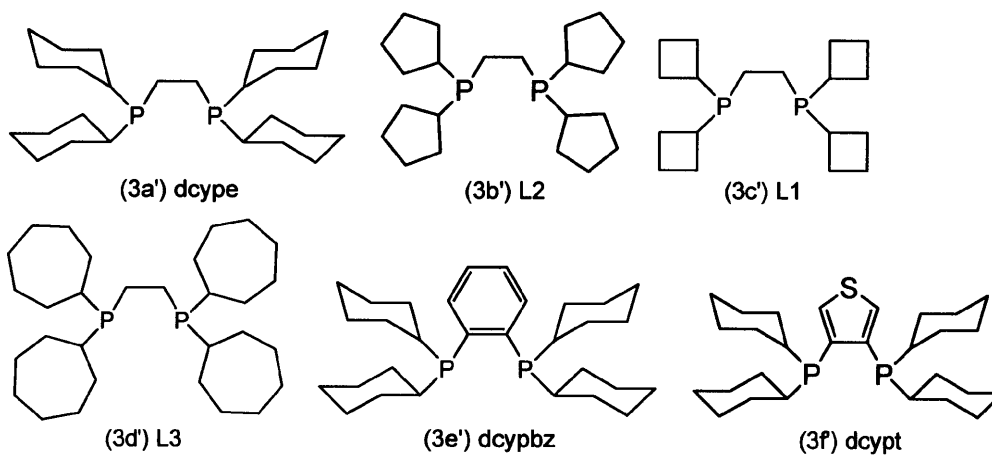
entry	ニッケル錯体	量 (mol%)	4Pa / 4Pa'	転化率 (%)
1	$Ni(dcype)(CO)_2$	10	33 / 4	41
2	$Ni(L1)(CO)_2$	10	6 / 0	6
3	$Ni(L2)(CO)_2$	10	35 / 3	41
4	$Ni(L3)(CO)_2$	10	39 / 3	45
5	$Ni(dcypbz)(CO)_2$	10	51 / 8	67
6	$Ni(cod)_2 / dcyppt$	10	66 / 11	88
7	$Ni(dcyppt)(CO)_2$	10	66/13	92
8	$Ni(cod)_2 / dcyppt$	10	1: 2	98 (91)

20

30

【 0 3 3 7 】

【化 5 9】



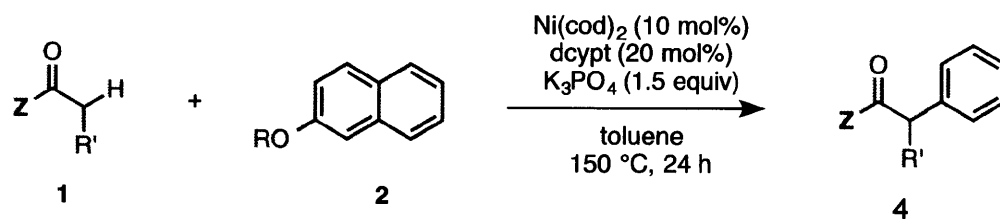
40

【 0 3 3 8 】

[実施例 3 - 7]

【 0 3 3 9 】

【化 6 0】



【 0 3 4 0】

原料として、カルボニル化合物 (1 a) 及びフェノール誘導体 (2 a) の代わりに種々の原料を使用して、基質の量を必要に応じて変更し、実施例 3 - 1 と同様の手法により (10

【 0 3 4 1】

【表 7】

entry	カルボニル化合物		フェノール誘導体	生成物	状態	収量 (mg)	収率 (%)
	種類	量 (当量)					
1	1a	1.5	2a	4Aa	白色固体	87.6	91
2	1a	1.5	2a'	4Aa	白色固体		77
3	1a	1.5	2n	4Aa	白色固体		31
4	1a	1.5	2o	4Aa	白色固体		49
5	1a	1.5	2p	4Aa	白色固体		43
6	1a	1.5	2q	4Aa	白色固体		49
7	1p	2.0	2a	4Pa	白色油状固体		11
8	1p	2.0	2a'	4Pa	白色油状固体	42.9	47
9	1p	2.0	2o	4Pa	白色油状固体		46
10	1p	2.0	2p	4Pa	白色油状固体	21.9	24
11	1p	2.0	2q	4Pa	白色油状固体		36
12	1q	1.5	2a	4Qa	赤みがかった 白い油状固体	55.9	68
13	1q	1.5	2a'	4Qa	赤みがかった 白い油状固体		76
14	1q	1.5	2p	4Qa	赤みがかった 白い油状固体	32.9	40
15	1q	1.5	2q	4Qa	赤みがかった 白い油状固体		24

【 0 3 4 2】

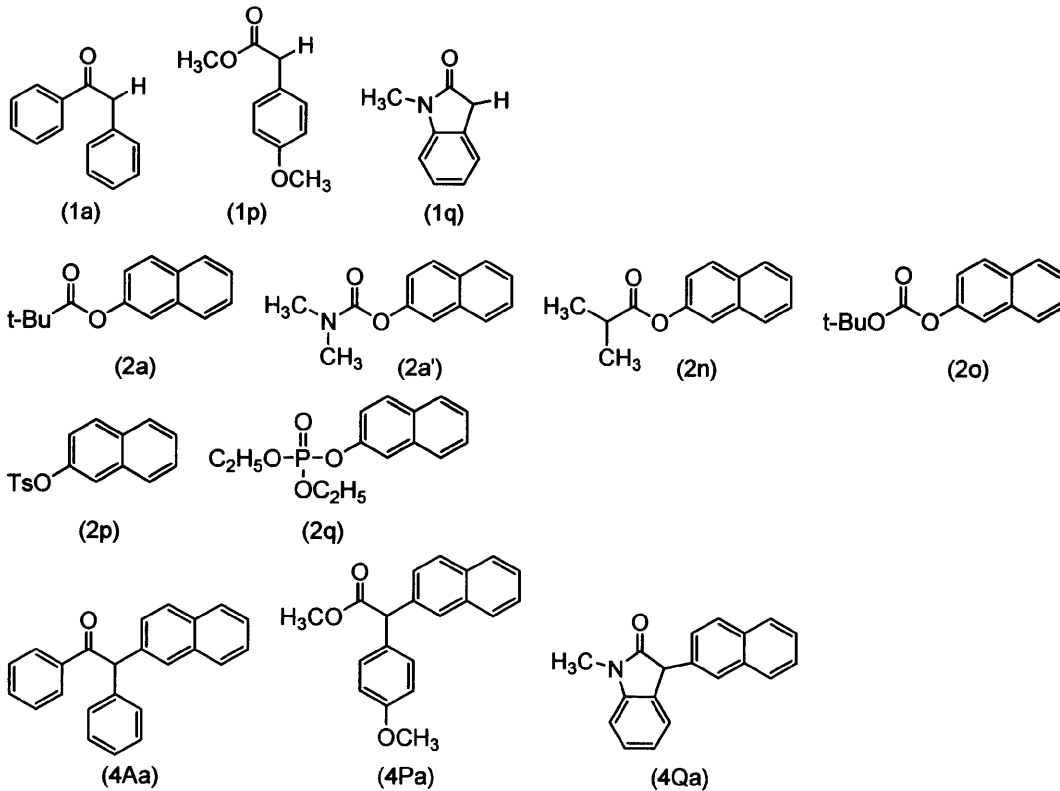
10

20

30

40

【化 6 1】



10

20

【 0 3 4 3 】

各化合物のスペクトルデータは以下のとおりであった。

【 0 3 4 4 】

化合物 4 P a (メチル 2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (ナフタレン - 2 - イル) アセテート) : R_f = 0.74 (ヘキサン / 酢酸エチル = 3:1); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃):

7.82-7.77 (m, 3H), 7.74 (s, 1H), 7.45 (m, 2H), 7.41 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 5.15 (s, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): 173.4, 159.0, 136.5, 133.5, 132.6, 130.8, 129.9, 128.5, 128.1, 127.7, 127.2, 126.8, 126.3, 126.1, 114.2, 56.4, 55.4, 52.5; HRMS (ESI): calculated for C₂₀H₁₈NaO₃[M+Na]⁺ = 329.1148, found: 329.1140.

30

【 0 3 4 5 】

化合物 4 Q a (1 - メチル - 3 - (ナフタレン - 2 - イル) インドリン - 2 - オン) : R_f = 0.46 (ヘキサン / 酢酸エチル : 2/1); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.82-7.74 (m, 3H), 7.70 (s, 1H), 7.47-7.40 (m, 2H), 7.35 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.26 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 7.18 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.77 (s, 1H), 3.28 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 176.0, 144.5, 134.0, 133.5, 132.8, 128.9, 128.7, 128.5, 127.8, 127.8, 127.5, 126.2, 126.1, 125.9, 125.1, 122.8, 108.2, 52.2, 26.5; HRMS (ESI): calculated for C₁₉H₁₆NO [M+H]⁺ = 274.1226, found: 274.1207.

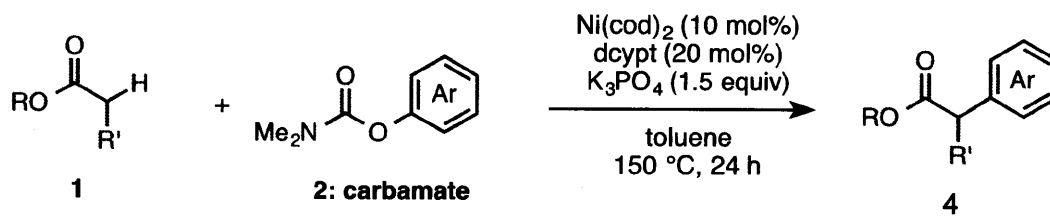
40

【 0 3 4 6 】

[実施例 3 - 8]

【 0 3 4 7 】

【化 6 2】



【 0 3 4 8】

原料として、カルボニル化合物 (1 a) 及びフェノール誘導体 (2 a) の代わりに種々の原料を使用して、基質の量を変更し、実施例 3 - 1 と同様の手法により (必要に応じて精製方法を適宜変更して)、以下の表 8 に示す化合物を得た。

10

【 0 3 4 9】

【表 8】

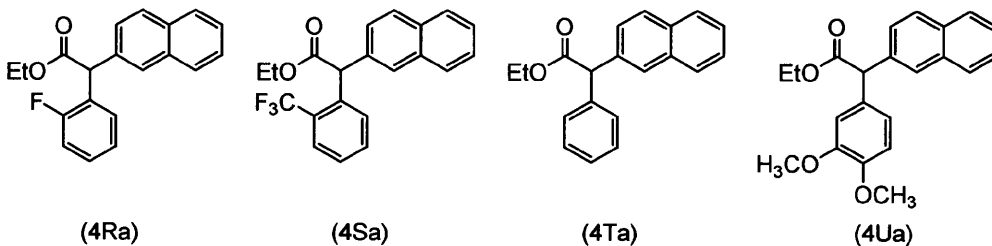
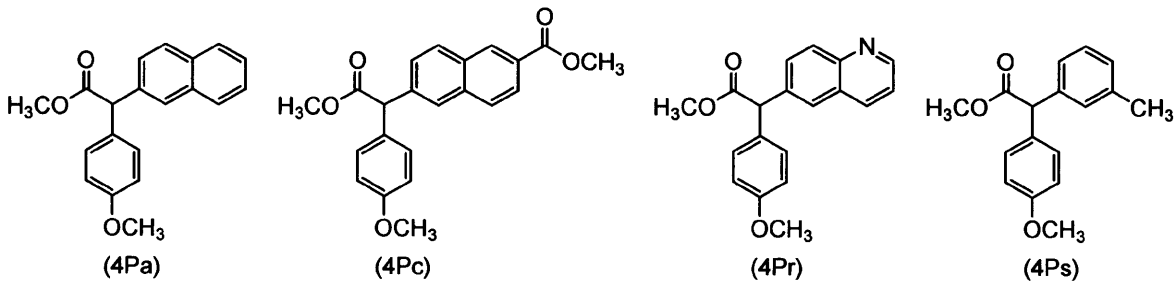
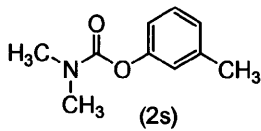
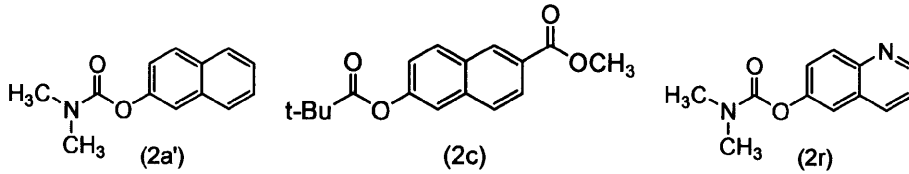
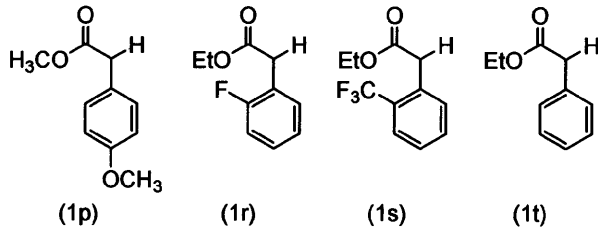
entry	カルボニル化合物		フェノール誘導体	生成物	状態	収量 (mg)	収率 (%)
	種類	量 (当量)					
1	1p	2.0	2a'	4Pa	白色油状固体	42.9	47
2	1r	2.0	2a'	4Ra	白色油状固体	72.0	78
3	1s	2.0	2a'	4Sa	白色油状固体	64.6	60
4	1t	2.0	2a'	4Ta	白色油状固体	47.5	55
6	1p	2.0	2c	4Pc	少し赤みがかった油	68.8	63
7	1p	2.0	2r	4Pr	赤みがかった白い油状固体	36.0	39
8	1p	2.0	2s	4Ps	無色油	22.0	27

20

【 0 3 5 0】

30

【化 6 3】



【 0 3 5 1 】

[Et はエチル基 ; 以下同様である。]

各化合物のスペクトルデータは以下のとおりであった。

【 0 3 5 2 】

化合物 4 P c (メチル 6 - (2 - メトキシ - 1 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - オキソエチル) - 2 - ナフトエート) : R_f = 0.30 (ヘキサン / 酢酸エチル = 5:1); ¹H NMR (60 MHz, CDCl₃): 8.56 (s, 1H), 8.04 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.48 (dd, J = 8.4, 1.8 Hz, 1H), 7.27 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 5.16 (s, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.77 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃): 173.0, 167.3, 159.1, 139.2, 135.6, 131.7, 130.8, 130.3, 129.9, 129.8, 128.3, 127.7, 127.6, 127.0, 125.7, 114.3, 56.4, 55.4, 52.6, 52.4; HRMS (ESI): calculated for C₂₂H₂₁O₅ [M+H]⁺ = 365.1384, found: 365.1365.

【 0 3 5 3 】

化合物 4 P r (メチル 2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (キノリン - 6 - イル) アセテート) : R_f = 0.35 (ヘキサン / 酢酸エチル = 1:1); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.88 (dd, J = 4.4, 1.6 Hz, 1H), 8.10 (dd, J = 8.4, 2.0 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.65 (dd, J = 9.2, 2.0 Hz, 1H), 7.37 (dd, J = 8.8, 4.4 Hz, 1H), 7.30-7.24 (m, 2H), 6.88 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 5.17 (s, 1H), 3.7

10

20

30

40

50

9 (s, 3H), 3.77 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 172.9, 159.0, 150.4, 147.5, 137.3, 136.0, 130.4, 130.2, 129.73, 129.70, 128.1, 126.8, 121.3, 114.1, 56.0, 55.2, 52.4; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_3[\text{M}+\text{H}]^+$ = 308.1281, found: 308.1265.

【 0 3 5 4 】

化合物 4 P s (メチル 2 - (4 - メトキシフェニル) - 2 - (m - トリル) アセテート) : Rf = 0.61 (ヘキサン / 酢酸エチル = 4:1); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.25-7.18 (m, 3H), 7.12-7.04 (m, 3H), 6.85 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 4.94 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 2.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 173.4, 158.8, 138.9, 138.4, 130.9, 129.8, 129.2, 128.6, 128.1, 125.5, 114.0, 56.2, 55.3, 52.4, 21.6; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3[\text{M}+\text{H}]^+$ = 271.1329, found: 271.1318.

10

【 0 3 5 5 】

化合物 4 R a (エチル 2 - (2 - フルオロフェニル) - 2 - (ナフタレン - 2 - イル) アセテート) : Rf = 0.86 (ヘキサン / 酢酸エチル = 3:1); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): 7.84-7.79 (m, 3H), 7.78 (s, 1H), 7.49-7.42 (m, 3H), 7.28-7.21 (m, 2H), 7.09-7.02 (m, 2H), 5.44 (s, 1H), 4.29-4.19 (m, 2H), 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 172.0, 160.6 (d, J_{CF} = 247.5 Hz), 134.8, 133.5, 132.8, 130.2 (d, J_{CF} = 4.5 Hz), 129.2 (d, J_{CF} = 7.5 Hz), 128.6, 128.1, 127.8, 127.7, 126.9, 126.38, 126.38 (d, J_{CF} = 15.0 Hz), 126.3, 124.3 (d, J_{CF} = 4.0 Hz), 115.5 (d, J_{CF} = 22.0 Hz), 61.6, 50.2, 14.3.

20

HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{FNaO}_2[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 331.1105, found: 331.1099.

【 0 3 5 6 】

化合物 4 S a (エチル 2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 2 - (2 - (トリフルオロメチル) フェニル) アセテート) : Rf = 0.83 (ヘキサン / 酢酸エチル = 3:1); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): 7.83-7.76 (m, 4H), 7.65 (s, 1H), 7.57-7.51 (m, 2H), 7.50-7.45 (m, 2H), 7.45-7.39 (m, 2H), 5.22 (s, 1H), 4.25 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): 172.0, 139.8, 135.5, 133.5, 132.8, 132.3 (q, J_{CF} = 1.5 Hz), 131.0 (q, J_{CF} = 33.0 Hz), 129.2, 128.8, 128.1, 127.8, 127.4, 126.54, 126.53, 126.4, 125.6 (q, J_{CF} = 4.5 Hz), 124.4 (q, J_{CF} = 4.5 Hz), 124.2 (q, J_{CF} = 273.0 Hz), 61.7, 57.1, 14.2; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{F}_3\text{NaO}_2[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 381.1073, found: 381.1065.

30

【 0 3 5 7 】

化合物 4 T a (エチル 2 - (ナフタレン - 2 - イル) - 2 - フェニルアセテート) : Rf = 0.89 (ヘキサン / 酢酸エチル = 3:1); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.82-7.75 (m, 4H), 7.48-7.39 (m, 3H), 7.38-7.28 (m, 4H), 7.28-7.23 (m, 1H), 5.18 (s, 1H), 4.23 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.26 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): 172.6, 138.8, 136.3, 133.4, 132.6, 128.8, 128.7, 128.4, 128.1, 127.7, 127.4, 127.3, 126.9, 126.3, 126.1, 61.4, 57.3, 14.3; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaO}_2[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 313.1199, found: 313.1193.

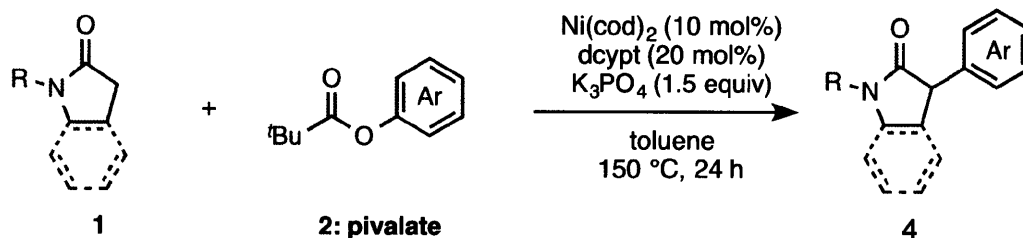
40

【 0 3 5 8 】

[実施例 3 - 9]

【 0 3 5 9 】

【 化 6 4 】



50

【 0 3 6 0 】

原料として、カルボニル化合物（ 1 a ）及びフェノール誘導体（ 2 a ）の代わりに種々の原料を使用して、実施例 3 - 1 と同様の手法により（必要に応じて精製方法を適宜変更して）、以下の表 9 に示す化合物を得た。

【 0 3 6 1 】

【表 9】

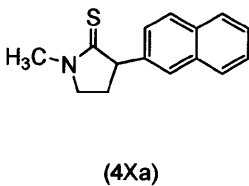
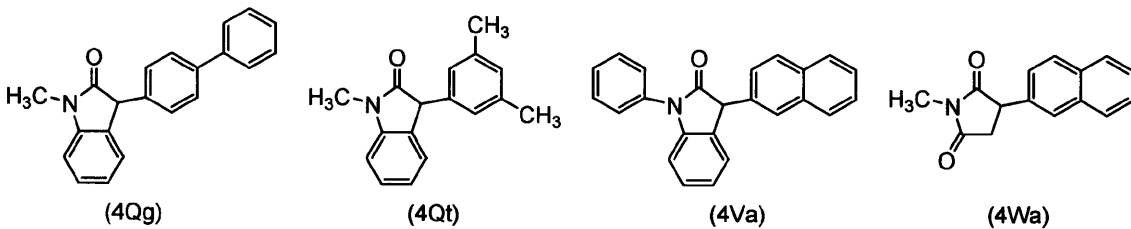
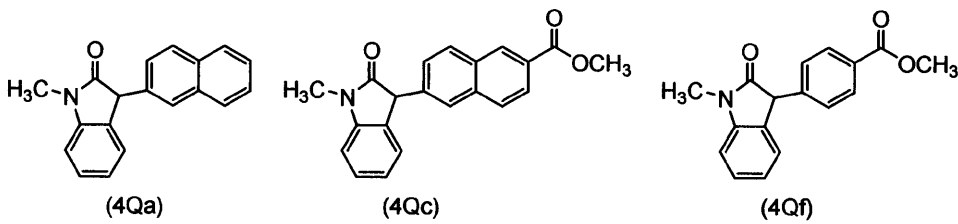
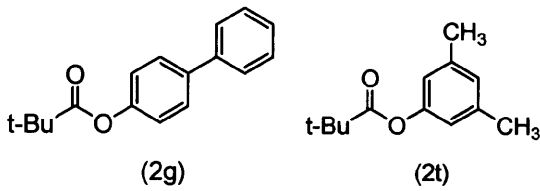
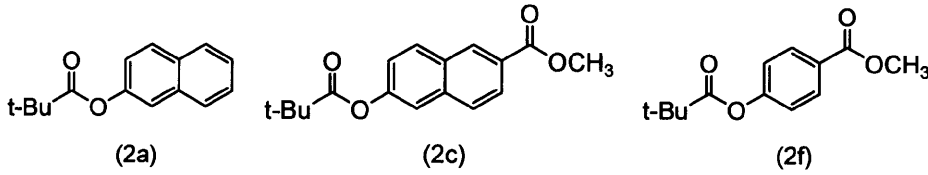
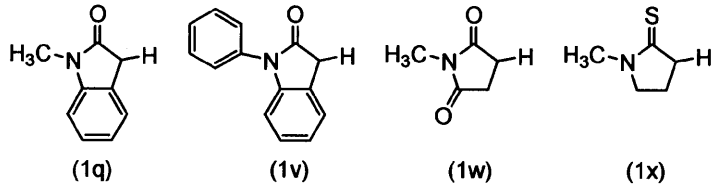
entry	カルボニル 化合物	フェノール 誘導体	生成物	状態	収量 (mg)	収率 (%)
1	1q	2a	4Qa	赤みがかった 白色固体	55.9	68
2	1q	2c	4Qc	赤みがかった 白色固体	62.4	63
3	1q	2f	4Qf	白色固体	53.3	63
4	1q	2g	4Qg	赤みがかった 白色固体	52.7	59
5	1q	2t	4Qt	赤みがかった 白色固体	25.6	34
6	1v	2a	4Va	赤みがかった 白色固体	25.6	55
7	1w	2a	4Wa	白色結晶	18.9	27
8	1x	2a	4Xa	白色結晶	40.3	56

10

20

【 0 3 6 2 】

【化 6 5】



【 0 3 6 3】

各化合物のスペクトルデータは以下のとおりであった。

【 0 3 6 4】

化合物 4 Q c (メチル 6 - (1 - メチル - 2 - オキシインドリン - 3 - イル) - 2 - ナフトエート) : $R_f = 0.63$ (ヘキサン / 酢酸エチル = 1:2); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 8.57 (s, 1H), 8.04 (dd, $J = 9.0, 1.8$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.36 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.08 (td, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.78 (s, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.27 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): 175.6, 167.2, 144.6, 136.8, 135.7, 131.9, 130.9, 130.2, 128.8, 128.5, 128.2, 127.6, 127.5, 127.1, 125.7, 125.2, 123.0, 108.5, 52.3, 26.6, There is one overlapping carbon signal as 1 peak is missing even with prolonged scans; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}_3$ $[\text{M}+\text{H}]^+ = 332.1281$, found: 332.1272.

【 0 3 6 5】

化合物 4 Q f (メチル 4 - (1 - メチル - 2 - オキシインドリン - 3 - イル) ベンゾエー

10

20

30

40

50

ト) : Rf = 0.75 (ヘキサン / 酢酸エチル = 1:2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.00 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.35 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.07 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 4.66 (s, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.26 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 175.3, 166.9, 144.5, 141.8, 130.2, 129.5, 128.8, 128.6, 128.1, 125.1, 123.0, 108.5, 52.2, 52.0, 26.6; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NO}_3[\text{M}+\text{H}]^+$ = 282.1125, found: 282.1107.

【 0 3 6 6 】

化合物 4 Q g (3 - ([1, 1' - ビフェニル] - 4 - イル) - 1 - メチルインドリン - 2 - オン) : Rf = 0.71 (ヘキサン / 酢酸エチル = 1:2); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 7.57-7.53 (m, 4H), 7.41 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 7.36-7.31 (m, 2H), 7.27 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.20 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.08 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.91 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 4.65 (s, 1H), 3.26 (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): 176.1, 144.6, 140.9, 140.7, 135.7, 128.92, 128.86, 128.8, 128.6, 127.8, 127.4, 127.2, 125.2, 122.9, 108.3, 51.8, 26.6; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NO}[\text{M}+\text{H}]^+$ = 300.1383, found: 300.1375.

10

【 0 3 6 7 】

化合物 4 Q t (3 - (3, 5 - ジメチルフェニル) - 1 - メチルインドリン - 2 - オン) : Rf = 0.75 (ヘキサン / 酢酸エチル = 1/2); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.32 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.05 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.92-6.87 (m, 2H), 6.78 (s, 2H), 4.52 (s, 1H), 3.26 (s, 3H), 2.27 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 176.3, 144.4, 138.4, 136.4, 129.3, 129.2, 128.2, 126.2, 125.0, 122.7, 108.0, 52.1, 26.4, 21.3; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NONa}[\text{M}+\text{Na}]^+$ = 274.1208, found: 274.1181.

20

【 0 3 6 8 】

化合物 4 V a (3 - (ナフタレン - 2 - イル) - 1 - フェニルインドリン - 2 - オン) : Rf = 0.69 (ヘキサン / 酢酸エチル = 2:1); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.84-7.77 (m, 4H), 7.54-7.44 (m, 6H), 7.42-7.34 (m, 2H), 7.27-7.21 (m, 2H), 7.09 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.92 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 4.95 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): 175.4, 144.6, 134.7, 134.3, 133.6, 133.0, 129.8, 129.0, 128.8, 128.5, 128.2, 128.0, 127.8, 127.8, 126.8, 126.4, 126.3, 126.2, 125.6, 123.4, 109.7, 52.5; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{NO}[\text{M}+\text{H}]^+$ = 336.1310, found: 336.1364.

30

【 0 3 6 9 】

化合物 4 W a (1 - メチル - 3 - (ナフタレン - 2 - イル) ピロリジン - 2, 5 - ジオン) : Rf = 0.32 (ヘキサン / 酢酸エチル = 3:1); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.88-7.78 (m, 3H), 7.70 (s, 1H), 7.53-7.46 (m, 2H), 7.29 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 1H), 4.20 (dd, J = 9.6, 4.8 Hz, 1H), 3.28 (dd, J = 18.8, 9.6 Hz, 1H), 3.11 (s, 3H), 2.93 (dd, J = 18.8, 4.8 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 177.9, 176.4, 134.4, 133.5, 132.9, 129.4, 127.9, 127.8, 126.8, 126.7, 126.5, 124.9, 46.2, 37.2, 25.4; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}_2[\text{M}+\text{H}]^+$ = 240.1019, found: 240.1012.

40

【 0 3 7 0 】

化合物 4 X a (1 - メチル - 3 - (ナフタレン - 2 - イル) ピロリジン - 2 - チオン) : Rf = 0.49 (ヘキサン / 酢酸エチル = 1:1); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.84-7.75 (m, 3H), 7.69 (s, 1H), 7.47-7.41 (m, 2H), 7.30 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 1H), 4.29 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 3.94-3.85 (m, 1H), 3.84-3.75 (m, 1H), 3.39 (s, 3H), 2.69-2.58 (m, 1H), 2.30-2.18 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 203.0, 138.9, 133.4, 132.6, 128.6, 127.8, 127.6, 127.1, 126.1, 125.9, 125.8, 60.4, 55.5, 36.0, 29.6; HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NS}[\text{M}+\text{H}]^+$ = 242.0998, found: 242.0987.

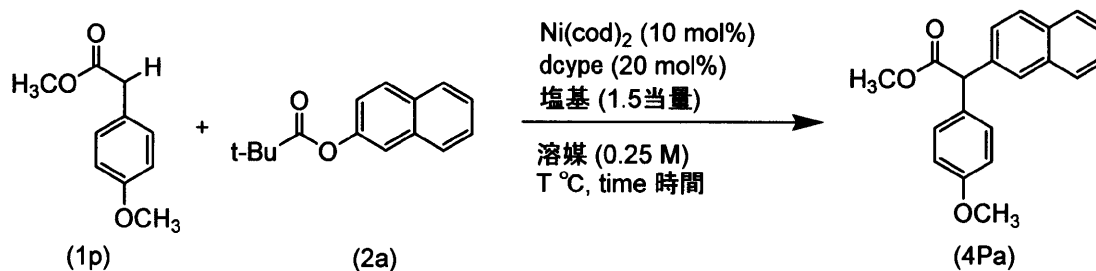
【 0 3 7 1 】

[実施例 3 - 1 0]

【 0 3 7 2 】

50

【化66】



【0373】

10

原料であるカルボニル化合物をカルボニル化合物 1 p とし、配位子を dcype とし、塩基の種類、溶媒の種類、反応温度、反応時間を種々の条件に変えた他は実施例 3 - 1 と同様に実験を行った。結果を表 10 に示す。

【0374】

【表10】

entry	塩基	溶媒	T (°C)	Time (時間)	収率 (%)
1	Cs_2CO_3	トルエン	150	24	9
2	K_3PO_4	トルエン	150	24	9
3	K_3PO_4	1,4-ジオキサン	140	24	1
4	K_3PO_4	m-キシレン	140	24	2
5	K_3PO_4	THF	120	24	3
6	K_3PO_4	ジエチルエーテル	120	24	4

20

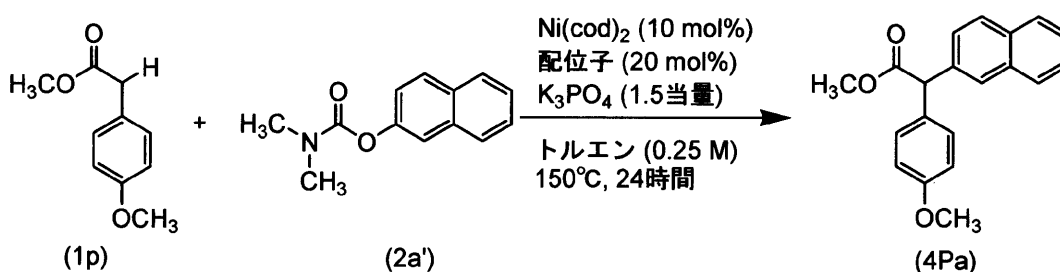
【0375】

[実施例 3 - 1 1]

【0376】

30

【化67】



【0377】

40

原料であるカルボニル化合物をカルボニル化合物 1 p とし、フェノール誘導体を 2 a ' とし、カルボニル化合物の量を 0.60 mmol (2.0当量) とし、配位子の種類を種々の条件に変えた他は実施例 3 - 1 と同様に実験を行った。結果を表 11 に示す。ただし、表 11 の entry 3 においては、カルボニル化合物の量を 0.30 mmol (1.0当量) とし、フェノール誘導体の量を 1.1当量とした。

【0378】

【表 1 1】

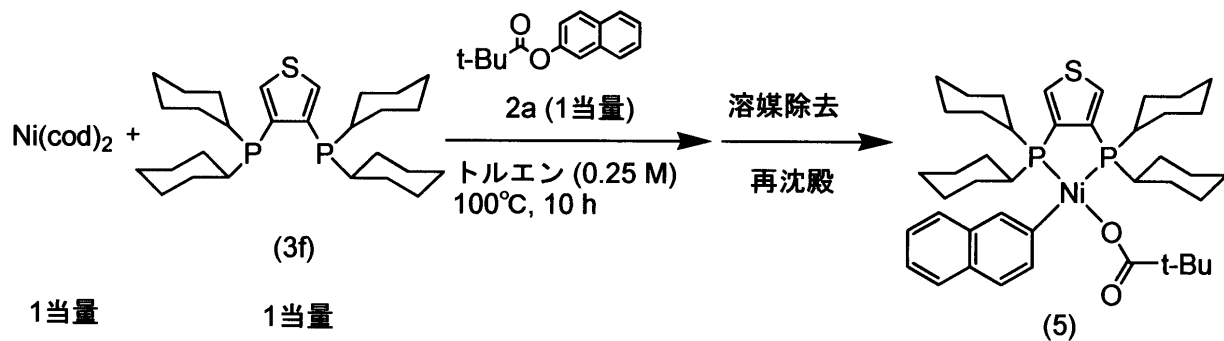
entry	配位子	収率 (%)
1	dcpyt	63
2	dcype	36
3	BINAP	9

【0379】

試験例 1：ニッケル錯体 5 の単離

【0380】

【化68】



【0381】

J. Youngf (登録商標) Oリングタップを備えた20 mLのガラス容器に磁気攪拌子を入れ、減圧下にヒートガンで乾燥し、室温まで冷却した後アルゴンを充填した。アルゴン雰囲気グローブボックス中にガラス容器を入れ、ガラス容器中に合成例 1 - 1 で得たフェノール誘導体 2 a (68.5 mg, 0.30 mmol) を添加した。このガラス容器に、 Ni(cod)_2 (82.5 mg, 0.30 mmol, 1.0当量)、実施例 1 - 2 で得た 3, 4 - ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)チオフェン(dcpyt; 143.0 mg, 0.30 mmol, 1.0当量)、及びトルエン(1.2 mL) を投入した。このガラス容器をOリングタップで密閉した後、グローブボックスから取り出し、オイルバス中、100 で10時間撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、この容器をグローブボックスに入れ、溶媒及び 1, 5 - シクロオクタジエンを完全に除去し、粗固体を得た。残留物をトルエンで2回共沸し、オレンジ色の固体を得た。得られた固体をヘキサンを用いた再沈殿により、オレンジ色の固体を得た(175.6 mg, 77%)。

【0382】

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) 8.21 (s, 1H), 8.16 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.15 (t, $J = 8.8$ Hz, 1H), 2.70-2.50 (m, 2H), 2.40-2.25 (m, 2H), 2.05-0.69 (m, 53H); $^{31}\text{P NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2) 63.8 (d, $J_{\text{PP}} = 13.3$ Hz, 1P), 61.6 (d, $J_{\text{PP}} = 13.3$ Hz, 1P); HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{ClNiO}_2\text{P}_2\text{S}^- [\text{M}+\text{Cl}]^-$: 797.2993 found 797.3001。

【0383】

このように、ニッケル錯体 5 が得られたことから、本発明のカップリング反応における反応機構が上記説明したものであることが示唆されている。

【0384】

[試験例 2：X線結晶構造分析]

実施例 2 - 1 で得たニッケル錯体 3 f 及び試験例 1 で得たニッケル錯体 5 の結晶をミネラルオイルに浸し、ガラスファイバー上に置き、ゴニオメーターであるリガク社製 CCD 単結晶自動 X 線構造解析装置「Saturn」(商品名)に移した。グラファイト単色光 Mo K 放射線 ($\lambda = 0.71070$) を用いた。結果を表 1 2 に示す。また、それぞれの熱振

10

20

30

40

50

動楕円体作画ソフト (O R T E P) による構造を図 1 ~ 2 に示す。

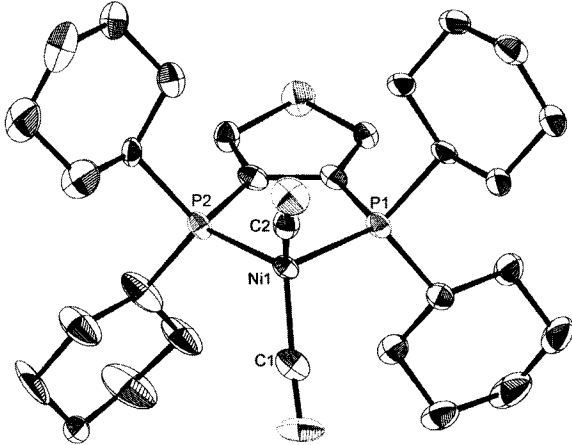
【 0 3 8 5 】

【 表 1 2 】

	3 f	5	
formula	C ₃₀ H ₄₆ NiO ₂ P ₂ S	C ₄₇ H ₇₀ NiO ₃ P ₂ S	
fw	591.38	835.74	
<i>T</i> (K)	103(2)	103(2)	
λ (Å)	0.71075	0.71075	10
cryst syst	Orthorhombic	Monoclinic	
space group	Pccn	P21/c	
<i>a</i> , (Å)	31.974(9)	15.656(4)	
<i>b</i> , (Å)	11.059(3)	15.737(4)	
<i>c</i> , (Å)	16.920(5)	19.289(5)	
α , (deg)	90	90	
β , (deg)	90	111.844(3)	20
γ , (deg)	90	90	
<i>V</i> , (Å ³)	5983(3)	4411(2)	
<i>Z</i>	8	4	
<i>D</i> _{calc} , (g / cm ³)	1.313	1.258	
μ (mm ⁻¹)	0.851	0.599	
<i>F</i> (000)	2528	1800	
cryst size (mm)	0.20 × 0.10 × 0.10	0.15 × 0.05 × 0.05	30
2 θ range, (deg)	3.10–25.00	3.09–25.00	
reflns collected	36751	29126	
indep reflns/ <i>R</i> _{int}	5248/0.0905	7715/0.0635	
params	371	490	
GOF on <i>F</i> ²	1.317	1.070	
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0911, 0.1465	0.0746, 0.1695	40
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ (all data)	0.0974, 0.1492	0.0963, 0.1850	

【 図 1 】

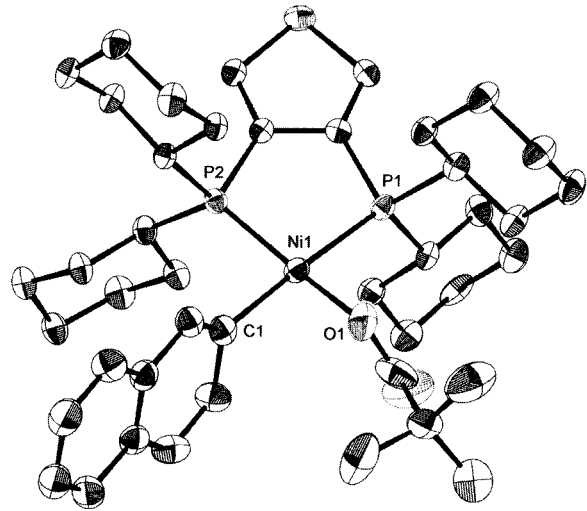
ニッケル錯体 3 f :



Ni1-P1 = 2.2067(17)	Ni1-C1 = 1.753(6)
Ni1-P2 = 2.2085(15)	Ni1-C2 = 1.766(5)
P1-Ni-P2 = 92.12(5)	C1-Ni-C2 = 114.1(3)
P1-Ni-C1 = 108.0(2)	P2-Ni-C1 = 114.0(2)
P1-Ni-C2 = 110.83(19)	P2-Ni-C2 = 115.3(2)

【 図 2 】

ニッケル錯体 5 :



Ni1-P1 = 2.2242(14)	Ni1-O1 = 1.946(4)
Ni1-P2 = 2.1364(14)	Ni1-C1 = 1.912(5)
P1-Ni-P2 = 90.91(5)	P2-Ni-C1 = 89.97(15)
P1-Ni-C1 = 174.27(16)	P2-Ni-O1 = 165.49(15)
P1-Ni-O1 = 94.50(12)	O1-Ni-C1 = 85.99(19)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 C 69/76	(2006.01)	C 0 7 C	69/76	
C 0 7 C 67/343	(2006.01)	C 0 7 C	67/343	
C 0 7 C 225/22	(2006.01)	C 0 7 C	225/22	
C 0 7 C 221/00	(2006.01)	C 0 7 C	221/00	
C 0 7 C 49/215	(2006.01)	C 0 7 C	49/215	
C 0 7 C 69/734	(2006.01)	C 0 7 C	69/734	B
C 0 7 C 69/616	(2006.01)	C 0 7 C	69/616	
C 0 7 D 209/34	(2006.01)	C 0 7 D	209/34	
B 0 1 J 31/24	(2006.01)	B 0 1 J	31/24	Z
B 0 1 J 31/22	(2006.01)	B 0 1 J	31/22	Z
C 0 7 F 15/04	(2006.01)	C 0 7 F	15/04	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(72)発明者 エファ コッホ

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

Fターム(参考) 4C204 AB01 CB03 DB07 DB30 EB03 FB03 GB01
 4G169 AA06 BA21B BA27A BA27B BC68A BC68B BE03B BE21B BE26A BE26B
 BE27B BE36A BE36B BE37B BE38A BE38B BE42B BE46B CB25 CB66
 EC25
 4H006 AA02 AC29 AD17 BA21 BA40 BA48 BA81 BJ30 BJ50 BM10
 BM30 BM71 BP30 BR30 BR70 BT12 BT32 BU46 KA31 KF10
 4H039 CA41 CD10 CD40
 4H050 AA01 AA03 AB40 AB82