

研究 成 果 報 告 書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		芳香環の環境調和型触媒的直接ビニル化法の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Direct, Environmentally-benign Vinylation Method of Aromatic Compounds under Transition Metal Catalysis			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓) サトウ	名) テツヤ	研究期間 B	2007 ~ 2008 年
	漢字 CB	佐藤	哲也	報告年度 YR	2008 年
	ローマ字 CZ	SATOH	TETSUYA	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪大学大学院工学研究科・准教授			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめてください。)</p> <p>ビニルアレーン骨格は、有機材料を始めとする芳香族ファインケミカルズ中に広く見られることから、その効果的な構築法の開発が活発な研究対象となっている。これまで、芳香環上に位置選択的にビニル基を導入する方法として、溝呂木-Heck 反応を始めとする、遷移金属触媒を用いる芳香族ハロゲン化物とアルケンやアルキン等の不飽和化合物とのカップリング法が用いられてきた。これに対し最近、芳香族基質をハロゲン化物に変換することなく、炭素-水素結合切断を経て、直接ビニル基を導入する触媒反応が開発されている。このようなビニル化法は、アトムエコノミーの観点から有望視されているが、位置選択性の制御が困難であり、有機合成手法としての利用が制限されてきた。そこで我々は、カルボキシル基がパラジウムに効果的に配位する性質を利用し、その近傍で芳香環の炭素-水素切断およびアルケンとのカップリングを行い、位置選択的にビニル基を導入することを試みた。その結果、適当なパラジウム触媒および銅塩を酸化剤として用いる条件で、特にインドールカルボン酸を始めとするヘテロ芳香族カルボン酸において、アルケンとの脱炭酸を伴う酸化的カップリングが効率良く進行し、対応するビニルヘテロアレーンが選択的に良好な収率で得られることを見出した。この反応では、カルボキシル基は配向基として位置選択的炭素-水素結合切断を誘起した後、脱炭酸により取り除かれるため、生成物のヘテロ環上には、ビニル基のみが残る。</p> <p>さらにこの検討により得られた知見をもとに、他の酸化的カップリングについても検討を行い、ロジウム触媒を用いる二つの新規カップリング反応を見出すことにも成功した。</p>					
キーワード FA	直接ビニル化	パラジウム触媒	環境調和型	酸化的カップリング	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）										
雑誌	論文標題 ^{GB}	Regioselective C-H Functionalization Directed by a Removable Carboxyl Group: Palladium-Catalyzed Vinylation at the Unusual Position of Indole and Related Heteroaromatic Rings								
	著者名 ^{GA}	A. Maehara et al.	雑誌名 ^{GC}	Org. Lett.						
	ページ ^{GF}	1159~1162	発行年 ^{GE}	2	0	0	8	巻号 ^{GD}	10 (6)	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Fluorescent Naphthyl- and Anthrylazoles from the Catalytic Coupling of Phenylazoles with Internal Alkynes through the Cleavage of Multiple C-H Bonds								
	著者名 ^{GA}	N. Umeda et al.	雑誌名 ^{GC}	Angew. Chem. Int. Ed.						
	ページ ^{GF}	4019~4022	発行年 ^{GE}	2	0	0	8	巻号 ^{GD}	47 (21)	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Rhodium-Catalyzed Oxidative Coupling between Salicylaldehydes and Internal Alkynes with C-H Bond Cleavage To Produce 2,3-Disubstituted Chromones								
	著者名 ^{GA}	M. Shimizu et al.	雑誌名 ^{GC}	Chem. Asian J.						
	ページ ^{GF}	881~886	発行年 ^{GE}	2	0	0	8	巻号 ^{GD}	3 (5)	
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		
図書	著者名 ^{HA}									
	書名 ^{HC}									
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}		

欧文概要^{EZ}

Vinylarene frameworks can be seen in various aromatic fine chemicals including organic materials, and therefore, their construction is of considerable importance in organic synthesis. For the regioselective introduction of vinyl groups on aromatic rings, the transition metal catalyzed coupling reactions of aryl halides with alkenes and alkynes, such as Mizoroki-Heck reaction, have been employed. Recently, direct vinylations of non-halogenated substrates via C-H bond cleavage have successfully been developed. Although these reactions are attractive from the atom-economic point of view, there is a substantial problem of regioselectivity. Thus, the reaction of mono-substituted arenes usually gives mixtures of regioisomers of vinylated products. On such a background, we examined direct, regioselective vinylation with palladium catalysis utilizing the proximate effect of a carboxylic group. This function is known to readily coordinate on palladium center. As a result, under conditions using an appropriate palladium catalyst and copper salt oxidant, the oxidative coupling of heteroarene carboxylic acids such as indolecarboxylic acids with alkenes proceeded efficiently and regioselectively to produce the corresponding vinylated heteroarenes in good yields. In this reaction, the carboxyl function effectively acts as a unique, removable directing group.

We also succeeded to develop other two oxidative couplings using rhodium catalysts.