

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		高い原子効率を達成するカルボニル化合物の炭素-炭素多重結合への付加反応の開拓			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Atom-efficient Addition Reactions of Carbonyl Compounds to Carbon-Carbon Multiple Bonds			
研究氏 代表名 者	カタカナ CC	姓) フジハラ	名) テツアキ	研究期間 B	2010 ~ 2011 年
	漢字 CB	藤原	哲晶	報告年度 YR	2012 年
	ローマ字 CZ	FUJIHARA	TETSUAKI	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		京都大学大学院工学研究科・助教			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>遷移金属触媒を用いるカルボニル化合物の炭素-炭素不飽和成分への付加反応は、i)炭素-炭素結合を形成しつつカルボニル基の導入が可能、ii)高い原子効率を達成、iii)合成経路の大幅な短縮が実現できる等、優れた合成法である。しかし、これらカルボニル化合物を用いた反応はしばしば脱カルボニル化反応が併発する。この副反応の制御するためには高圧の一酸化炭素雰囲気下で反応を行う必要や、基質に配向基を導入することにより副反応を抑制する必要があった。我々は最近、パラジウム触媒と触媒量の酸塩化物を用いることにより、ホルムアミド類のアルキンへの付加反応が高効率かつ高選択的に進行することを見出した。今回、我々はギ酸エステルを基質とする炭素-炭素不飽和成分への付加反応の検討を行った。その結果、ギ酸アリール類を基質に用いるとアルキンのヒドロエステル化反応が温和な条件で良好に進行することを見出した。この反応では、ギ酸フェニルとアルキンを、Xantphos を配位子とするパラジウム触媒存在下、メシレン中 100 °C で攪拌することにより、対応する不飽和エステルが E 体選択的に得られる。さまざまな芳香族および脂肪族内部アルキンで反応は良好に進行し対応する生成物が得られた。また、末端アルキンも適用可能であることが分かった。さらに、ギ酸フェニルを基質とした高効率なカルボニル化反応を探索した結果、臭化アリール類のエステル化反応が温和な条件で進行することを見出した。この反応も、様々な臭化アリール類に適用可能であることが分かった。これら反応の経時変化を追跡すると、ギ酸アリールが触媒反応条件下で効率良くフェノールと一酸化炭素に変換されていることが分かった。この分解が、これら反応の鍵となっている。</p>					
キーワード FA	パラジウム	ギ酸エステル	カルボニル化	アルキン	

(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}	Palladium-Catalyzed Hydroesterification of Alkynes with Aryl Formates without the Use of External Carbon Monoxide								
	著者名 ^{GA}	Yuko Katafuchi, Tetsuaki Fujihara, Tomohiro Iwai, Jun Terao, Yasushi Tsuji				雑誌名 ^{GC}	Adv. Synth. Catal.			
	ページ ^{GF}	475 ~ 482	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	353	
雑誌	論文標題 ^{GB}	Palladium-Catalyzed Esterification of Aryl Halides Using Aryl Formates without the Use of External Carbon Monoxide								
	著者名 ^{GA}	Tetsuaki Fujihara, Tomoya Hosoki, Yuko Katafuchi, Tomohiro Iwai, Jun Terao, Yasushi Tsuji				雑誌名 ^{GC}	Chem. Commun.			
	ページ ^{GF}	8012 ~ 8014	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	48	
雑誌	論文標題 ^{GB}									
	著者名 ^{GA}			雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}		
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

Carbonylation processes using carbon monoxide (CO) as carbonyl sources constitute industrial core technologies for converting various bulk chemicals into functionalized useful products. Despite large-scale applications in industry, carbonylations with CO are not comparatively used for more complex organic syntheses. This might be due to general reluctance to use the toxic gas as reagents and frequent use of a high-pressure reactor. Therefore, carbonylation reactions without the use of external CO are highly desirable. In the present study, we found aryl formates are very efficient CO source in the palladium-catalyzed carbonylation of aryl halides and hydroesterification of alkynes. By simply mixing a substrate, an aryl formate, and Pd catalysts in a usual glass flask (no pressure bottle is required), carbonylations proceeded under the mild reaction conditions.