

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		アリールスルフィン酸塩とパラジウム触媒による不飽和炭化水素のアリール化			
研究テーマ (欧文) AZ		Palladium Catalyzed Arylations of Unsaturated hydrocarbons Using Arylsulfonates			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓)タニグチ	名)ノブカズ	研究期間 B	2011 ~ 2012 年
	漢字 CB	谷口	暢一	報告年度 YR	2013 年
	ローマ字 CZ	Taniguchi	Nobukazu	研究機関名	福島県立医科大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		福島県立医科大学・講師			
概要 EA (600 字 ~ 800 字程度にまとめてください。)					
<p>本研究では、大気下においてパラジウム触媒によるスルフィン酸塩の脱スルホン化を伴う、末端アルケンのアリール化が行なえることを明らかにした。</p> <p>これまでの研究報告では、スルフィン酸塩を用いる酸化 Heck - 溝呂木反応を行なうには、最低でも 85 °C 以上の反応温度と、触媒サイクルを成立するために、パラジウムの酸化酸化方法として、酸素雰囲気下、もしくは過剰の二価銅塩を必要としていた。しかし、私が見出した方法では、混合溶媒 (DMF, AcOH, H₂O) を用いることで、反応温度は 60 °C、かつ大気中の酸素濃度で、パラジウムの再酸化を行えることが分った。これにより、大気下において、かつ、これまでより低い反応温度で触媒反応を行なうことができるようになった。</p> <p>この方法を基にすると、様々な基質へも適用することができる。例えば、スチレン誘導体からは、様々なトランス体の 1, 2 - ジアリールエチレンを良好な収率、かつ立体選択的に合成することができた。</p> <p>さらに、本方法をアルキンのヒドロアリール化にも適用するための検討を行なった。すると、酢酸溶媒中、100 °C の反応条件下において、内部アルケンで 70 % 前後の収率で、ヒドロアリール化できることを見出した。この反応は、シン付加選択的に進行する。また、この場合にも別途酸化剤を添加する必要はなく、大気下で実行することができる。ただ、現在のところ限られた基質しか利用できないため、その適用範囲を拡大するために今後さらなる条件検討が必要である。</p> <p>以上、私は、大気下、60 °C にてスルフィン酸ナトリウムを用いた酸化 Heck - 溝呂木反応を行なえることを見出した。さらに、この方法は、アルキンへのヒドロアリール化にも適用できることも明らかにすることができた。</p>					
キーワード FA	アリール化	スルフィン酸塩	パラジウム触媒	アルケン	

(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}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
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}	
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}

I found that a palladium-catalyzed arylation of terminal alkenes could perform via desulfoylation of sodium sulfonates in air.

Well, previous reports were necessary for above 85 °C and excess oxidants such as oxygen and copper salts in order to promote the oxidative Heck-Mizoroki reaction. However, the procedure could afford good results at 60 °C in air by the reaction was performed in the mixed solvent (DMF, AcOH, H₂O).

On the basis of the developed condition, the reaction can use various substrates. For instance, various trans-1,2-diarylethylenes were obtained stereoselectively in good yields from styrene derivatives.

Then, I investigated a hydroarylation of alkynes. From many experiments, the reaction proceeded in acetic acid at 100 °C, and the corresponding products were produced in around 70% yields. The reaction proceeded syn-selectively. Further investigations of condition and mechanism are now in progress.

In conclusion, I achieved the oxidative Heck-Mizoroki reaction using sodium sulfinate in air at 60 °C. Furthermore, the method could apply the hydroarylation of alkynes.