

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		ジアゾ化合物の芳香族置換反応における「銅-酸」共触媒システムの開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Cu-acid co-catalyst for aromatic substitution using diazo compounds			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓)タヤマ	名)エイジ	研究期間 B	2011～2013年
	漢字 CB	田山	英治	報告年度 YR	2013年
	ローマ字 CZ	TAYAMA	EIJI	研究機関名	新潟大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		新潟大学理学部化学科・准教授			
概要 EA (600字～800字程度にまとめてください。)					
<p>遷移金属触媒存在下、芳香族化合物とジアゾ化合物間での芳香族置換反応は、穏和な条件下で芳香族炭素との結合を形成でき、その有用性から多くの反応例が報告されている。しかし、そのほとんどはロジウム触媒を用いた例であり、安価な銅触媒では良好な結果が得られないとされていた。この背景の下、当研究室ではジアゾ化合物とアニリン誘導体の芳香族置換反応が、銅(II)トリフラート[Cu(OTf)₂]存在下で収率よく進行する反応系を見出している。この反応において Cu(OTf)₂は、α-ジアゾエステルに金属触媒として作用し、銅カルベノイドを生成するという働きと、アニリン誘導体にルイス酸触媒としてキレート配位し、錯体を形成するという二つの働きをしていると考えられる。そこでこの二つの働きをそれぞれ分け、適切な銅(II)錯体とルイス酸触媒を組み合わせることによっても反応が進行するのではないかと考え、研究を開始した。その結果、ルイス酸性を持たない銅(II)アセチルアセトナート錯体[Cu(acac)₂]と、ルイス酸性を持つ三フッ化ホウ素エーテル錯体[BF₃·OEt₂]からなる共触媒が、Cu(OTf)₂と同等もしくはそれ以上の触媒活性を示すことを見出した。更に、ルイス酸である BF₃·OEt₂の代わりに、ブレンステッド酸であるトリフルオロメタンスルホン酸[TfOH]やビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド[Tf₂NH]を用いても、同様に良好な触媒活性を示すことを明らかにした。</p> <p>アルゴン雰囲気下、Cu(acac)₂とBF₃·OEt₂からなる共触媒とアニリン誘導体のジクロロメタン溶液中に、α-ジアゾエステルを加えて反応を行った。1 mol%の共触媒存在下で反応を行ったところ生成物が収率 89%で得られ、2 mol%のCu(OTf)₂を用いた場合と同等の触媒活性が見られた。BF₃·OEt₂あるいは Cu(acac)₂のみを触媒として用いると、収率は 30%程度に留まり、触媒を用いなかった場合には全く反応が進行しなかった。以上より、本反応は Cu(acac)₂とBF₃·OEt₂の両触媒存在下で収率良く進行することが明らかとなった。</p>					
キーワード FA	芳香族置換反応	共触媒	ジアゾ化合物		

(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}	Copper(II)-Acid Co-Catalyzed Intermolecular Substitution of Electron-Rich Aromatics with Diazoesters							
	著者名 ^{GA}	Eiji Tayama et al.	雑誌名 ^{GC}	Tetrahedron Letters					
	ページ ^{GF}	5159~5161	発行年 ^{GE}	2	0	1	2	巻号 ^{GD}	53
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}

Transition metal-catalyzed aromatic substitution using α -diazocarbonyl compounds (formally, an aromatic C-H insertion) is a powerful and efficient synthetic method that enables the formation of C-C bonds between aromatic (sp^2) and aliphatic (sp^3) carbons under mild conditions. These are several well-studied examples of successful intramolecular benzofused-ring formations catalyzed by rhodium complexes; however, examples of the intermolecular version are rare, except for some reactions with heteroaromatic compounds. Furthermore, whereas rhodium complexes are among the most efficient catalysts for the reactions, these complexes are too expensive to use for large-scale synthesis. As such, it is important to develop catalysts composed of earth-abundant metals such as copper. Recently, we reported that the intermolecular aromatic substitution of N,N-disubstituted aniline with diazoesters proceeded in the presence of copper(II) triflate, $[Cu(OTf)_2]$. In the course of our research, we found that co-catalysts derived from a non-Lewis acidic copper(II) salt and a common acid catalyst also accelerated the aforementioned intermolecular aromatic substitution. The Cu(II)-acid co-catalyzed version of the aromatic substitution reaction using diazoesters is a mild and rare metal-free C-C bond formation reaction between aromatic (sp^2) and aliphatic (sp^3) carbons.