

パラジウム触媒による内部アルケン類の遠隔位置換型アリール化反応とその特異な位置選択性

(慶大理工) ○西川正峰・垣内史敏・河内卓彌

Palladium-Catalyzed Remote Arylative Substitution of Internal Alkenes and Its Unique Regioselectivity (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Masataka Nishikawa, Fumitoshi Kakiuchi, Takuya Kochi

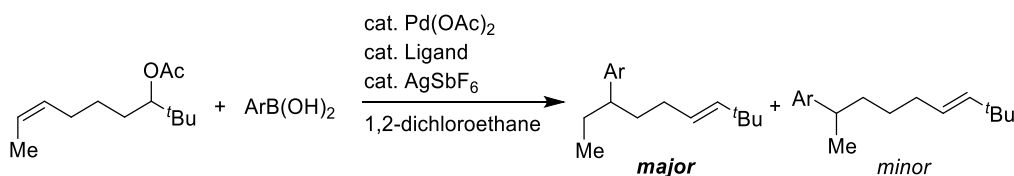
Our group has been developing catalytic reactions proceeding via chain walking of palladium catalysts. For example, we reported the palladium-catalyzed remote arylative substitution of terminal alkenes. In this reaction, an aryl group was introduced at the sterically less congested terminal carbon of the terminal alkene moiety, as generally observed in palladium-catalyzed arylation of electronically unbiased alkenes such as the Mizoroki-Heck reaction.

Here we present that the remote arylative substitution of some electronically unbiased internal alkenes also proceeds to give the corresponding alkene products possessing a remote aryl group. In addition, the reaction showed a unique regioselectivity, where the arylation occurred preferentially at the more congested carbon of the internal alkene moiety. The regioselectivity was improved by introducing bulky substituents on the ligand of the palladium catalyst.

Keywords : *Palladium Catalyst; Arylation; Chain-Walking; Internal Alkenes; Regioselectivity*

当研究室ではパラジウム触媒を用いたチェーンウォーキングを経る触媒反応に関する研究を行っている。例えば、末端アルケン類の遠隔位置換型アリール化反応を報告している¹⁾。この反応では、一般的に溝呂木-Heck 反応をはじめとするパラジウム触媒を用いたアリール化反応においてみられるように、立体的に空いているアルケン部位の末端炭素上に優先的にアリール基が導入された。

今回、我々は電子的に偏りの少ない内部アルケン類に対する遠隔位置換型アリール化反応が進行し、遠隔位にアリール基をもつアルケンが生成することを見出した。また、本反応では立体的により込み合いの大きいアルケン炭素上にアリール基が導入されるという特異な位置選択性が見られた。さらに、かさ高い置換基をパラジウム触媒の配位子上に導入することで、この位置選択性が向上することもわかった。



- 1) Muto, K.; Kumagai, T.; Kakiuchi, F.; Kochi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 24500-24504.