イリジウム触媒によるビニル位 sp²C-H 結合活性化を起点とするアクリル酸エステル類のセルフカップリング

(早大先進理工 ¹, 物性計測センターラボ ²) 〇小島 雅史 ¹・佐々木 美桜 ¹・杉村 夏彦 ²・伊藤 守 ¹・柴田 高範 ¹

Self-Coupling of Acrylate Derivatives via Iridium-Catalyzed Vinylic sp² C-H Activation (¹School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, ² Materials Characterization Central Laboratory, Waseda University) OMasafumi Kojima, Mio Sasaki, Natsuhiko Sugimura, Mamoru Ito¹, Takanori Shibata¹

Transition metal-catalyzed C-H bond activation is one of the most useful methods for C-C bond formation. Recently, we have achieved the chiral cationic iridium-catalyzed enantioselective conjugate addition to electron-deficient alkenes initiated by sp² C-H activation of vinyl amides and pyrroles at their C2 position.

Against this background, we investigated the dimerization of acrylates starting from vinylic sp² C–H activation directed by carbonyl group. In addition, we also conducted enantioselective dimerization of methacrylates. As a result, the reaction proceeded in high yield with high stereoselectivity, and multifunctional compounds were obtained.

Keywords: Iridium Catalyst; C-H Bond Activation; Dimerization; Acrylates

遷移金属触媒を用いた C-H 結合活性化は、非常に有用な C-C 結合形成手法のひとつである。近年、我々はキラルなカチオン性イリジウム触媒を用いて、電子不足アルケンに対するビニルアミド、あるいはピロール C2 位での sp² C-H 結合活性化を起点とした不斉共役付加反応を達成している ^{1),2)}。

この知見をもとに、カルボニル配向基を足掛かりにビニル位 sp² C-H 結合活性化を起点としたアクリル酸エステル類の二量化を検討した。さらに、メタクリル酸エステルを用いることで不斉二量化にも展開した。その結果、高収率かつ高立体選択的に反応が進行し、多官能性化合物が得られた。

$$R = H$$

$$O = R$$

$$O =$$

- 1) T. Shibata, M. Kojima, S. Onoda, M. Ito, Org. Lett. 2021, 23, 8158-8162.
- 2) T. Shibata, M. Sasaki, M. Kojima, M. Ito, Org. Lett. 2021, 23, 9078-9082.