

N-ヘテロ環状カルベン触媒を用いたスチレンの求核的活性化: 有機触媒による分子内溝呂木–Heck 型反応

(阪大院工¹、ICS-OTRI²) ○伊藤 空¹・藤本 隼斗¹・薦巢 守^{1,2}

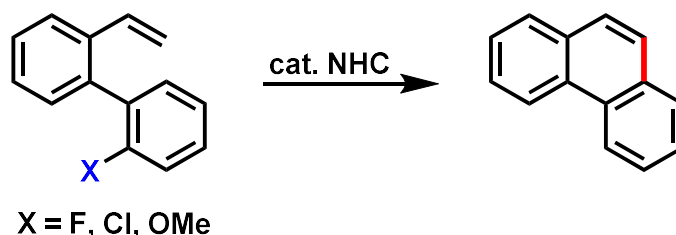
Nucleophilic Activation of Styrenes by an N-Heterocyclic Carbene Catalyst: Organocatalytic Intramolecular Mizoroki-Heck Type Reaction (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*, ²*ICS-OTRI*) ○Sora Ito,¹ Hayato Fujimoto,¹ Mamoru Tobisu^{1,2}

N-Heterocyclic carbenes (NHC) can activate a variety of electrophiles as a nucleophilic catalyst. We report on an intramolecular Mizoroki-Heck reaction via nucleophilic activation of styrenes by an NHC catalyst. Although two examples of NHC-catalyzed nucleophilic activation of styrenes have been reported, both reactions are limited to dimerization of electron-deficient styrenes.

In contrast, the reaction proceeds efficiently not only with electron-deficient but also with electron-rich styrenes. Furthermore, in addition to halogen, a methoxy group can also serve as a leaving group.

Keywords: *N-Heterocyclic Carbene; Organocatalyst; Nucleophilic Aromatic Substitution; Mizoroki-Heck Reaction*

N-ヘテロ環状カルベン (NHC) は求核触媒として機能し、種々の求電子剤を活性化できる。¹⁾ 今回われわれは、NHC 触媒を用いたスチレンの求核的活性化を経る分子内溝呂木–Heck 型反応を開発した。スチレンのような活性化されていない二重結合を NHC 触媒によって活性化した例は、2 例報告されているものの、いずれもスチレンの二量化反応であり、適用できるスチレンも電子求引基をもつ電子不足な基質に限定されている。²⁾ 本反応は、電子不足なスチレンだけでなく、電子豊富なスチレンでも効率よく反応が進行する。さらに、脱離基としてはハロゲンに加えて、メトキシ基も適応可能である。



- 1) Flanigan, D.M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307.
- 2) (a) Schedler, M.; Wurz, N. E.; Daniliuc, C. G.; Glorius, F. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3134.
(b) Matsuoka, S.; Nakazawa, M.; Suzuki, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1093.