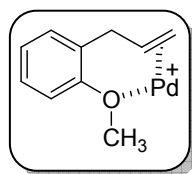
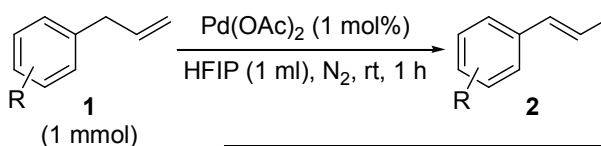


Pd(II)-Catalyzed Isomerization of Carbon-Carbon Double Bond of Allylbenzenes:

Change in Reactivity with Substituents

触媒効率が高く副生成物を生じない合成手法はグリーンケミストリーの一翼を担う。我々の研究室ではパラジウム触媒を用いた汎用性の高い簡易な有機合成反応の開発に取り組んでいる。これまでの研究で、酢酸パラジウム触媒を1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) 中で用いると、アリルベンゼン **1** の炭素-炭素二重結合が容易に異性化し、プロペニルベンゼン **2** を与えることを見出している。また、この異性化反応の速度はベンゼン環上の置換基に敏感に影響を受けることも分かっている。

本研究では、パラジウム触媒種の挙動を明らかにするため、この異性化反応の置換基効果を再検討した。その結果、反応の速さは通常の置換基効果と異なり、アルケンと置換基の距離に依存することが分かった。特に *o*-OMe 基では、右図に示したキレート型配位により反応が促進されるものと思われる。本発表ではこの置換基効果を理解するために行った計算化学の結果と化合物 **1** の一般的合成法についても述べる。



substrate, 1		product, 2		
	R	yield (%) ^a	<i>E</i> / <i>Z</i> ^b	
1a	H	2a 69	98 / 2	
1b	<i>o</i> -OMe	2b 86	96 / 4	
1c	<i>m</i> -OMe	2c 65	93 / 7	
1d	<i>p</i> -OMe	2d 37	93 / 7	

^a NMR yield. ^b GC area.