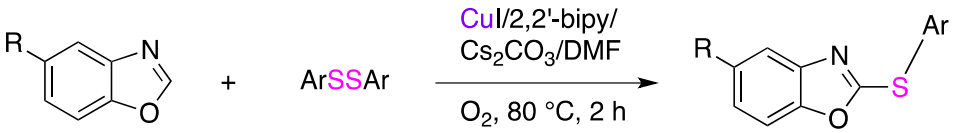
炭素-炭素，炭素ーヘテロ原子結合生成カップリング反応

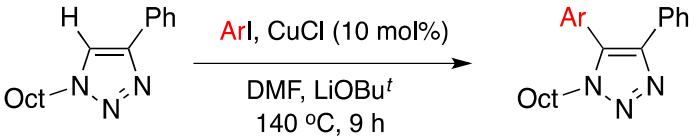
1. Copper-catalyzed Direct Thiolation of Benzoxazole with Diaryl Disulfides and Aryl thiols,
S. Fukuzawa, E. Shimizu, Y. Atsuumi, M. Haga, K. Ogata, *Tetrahedron Lett.* **50**, 2374-2376 (2009).
研究担当学生，清水瑛治（修士），厚海由香（４年），芳賀正剛（４年）

ヨウ化銅/bipy 錯体触媒を用いて，ベンズオキサゾールとジスルフィドとのカップリング反応を行い，ベンゾオキサゾールの２位にチオアリール基を導入することに成功しました。ベンゾオキサゾールの炭素ー水素結合が切断され，ここに硫黄原子が結合しています。副生成物として生じる水素は酸素と反応して水となります。従来の方法では，ハロゲン化物を用いて行っているので，副生成物としてハロゲンを含む塩が生成しますが，この方法では副生成物が水であるため廃棄物処理が要らず環境に優しい方法です。



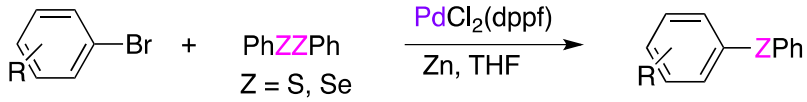
2. Copper-catalyzed Direct Arylation of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles with Aryl Iodides
S. Fukuzawa, E. Shimizu, K. Ogata, *Heterocycles*, 78, 645-655 (2009).
研究担当学生，清水瑛治（修士）

塩化銅を触媒として用い，1,2,3-トリアゾールと置換ヨード芳香族化合物とのカップリング反応を行い，トリアゾールの５位に芳香環を導入する反応を行いました。類似の反応がパラジウム触媒を用いて行われていますが，銅はパラジウムに比べて安価であるため経済的な方法と言えます。この反応において，トリアゾールの炭素ー水素結合が切断され，炭素ー炭素結合が生成しています。



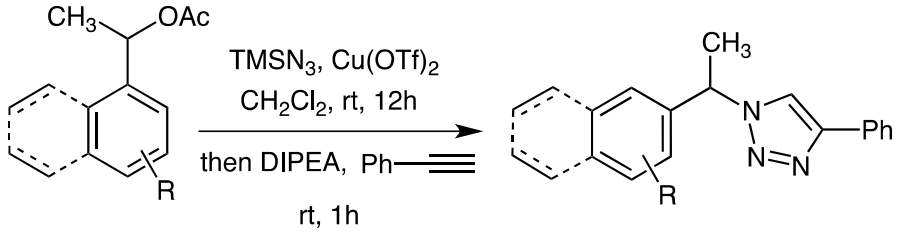
3. Palladium-catalyzed Coupling Reaction of Diaryl Dichalcogenide with Aryl Bromide Leading to the Synthesis of Unsymmetrical Aryl Chalcogenide
S. Fukuzawa, D. Tanihara, S. Kikuchi, *Synlett*, 2145-2147 (2006).
研究担当学生，谷原大輔（４年）

パラジウム触媒を用いて，臭化ベンゼン誘導体とジフェニルジスルフィドおよびジセレニドとのカップリング反応を行い，非対称モノスルフィドおよびモノセレニドの合成に成功しました。チオールを用いてこの反応は行うことができますが，セレノールは不安定なため原料として使用できません。ジセレニドを用いてカップリング反応を可能にした点が新規です。



3. Copper Triflate as a Double Catalyst for the One-pot Click Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles from Benzylic Acetates

S. Fukuzawa, E. Shimizu, S. Kikuchi, *Synlett*, 2436-2438 (2007).

研究担当学生，清水瑛治（4 年）

1,2,3-トリアゾールは生物活性物質の骨格として重要で，これを容易に合成する方法として，アジドとアルキンとの環化付加反応が知られています。アジドは一般に爆発性のため取り扱いに注意しなければいけません。銅触媒存在下，酢酸エステルをトリメチルシリルアジドと反応させ，系内で対応するアジドに変換後，フェニルアセチレンと反応させトリアゾールを合成することに成功しました。この反応では，銅触媒が最初の置換反応と次に環化付加反応の二つの反応を触媒していますので，「一石二鳥」触媒といえます。