

# Pd/C 触媒による鈴木-宮浦反応を利用した 5-アリールイソフタル酸類の合成

毛塚 智子\*1 陳 曦杰\*2 倉橋 知温\*3

## Pd/C-catalyzed Suzuki–Miyaura Coupling for the Synthesis of Symmetrical 5-Arylisophthalate Derivatives

by

Satoko KEZUKA\*1, Xijie CHEN\*2 and Tomoharu KURAHASHI\*3

(Received on Mar. 31, 2021 and accepted on Jul. 7, 2021)

### Abstract

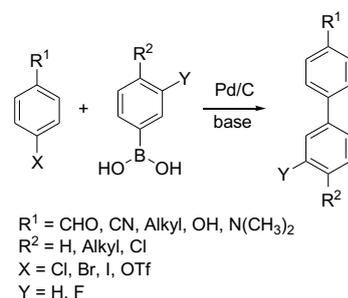
Aromatic dicarboxylic acids are used as precursors for polymers that have excellent thermal, chemical, and radiation resistance. 5-Arylisophthalic acids are such precursors and can modify the aromatic ring in various ways. Various symmetrical 5-arylisophthalates and 5-arylisophthalic acids were prepared by 10% Pd/C catalyzed Suzuki–Miyaura cross coupling of the corresponding 5-bromoisophthalates or 5-bromoisophthalic acid and arylboronic acids. The reactions proceeded at moderate temperature to afford symmetrical 5-arylisophthalate and 5-arylisophthalic acids with high yields and high selectivities.

**Keywords:** Pd/C, Suzuki–Miyaura coupling, 5-Arylisophthalate, Transition metal

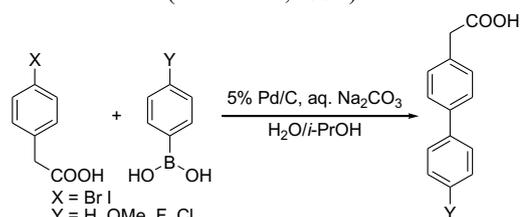
### 1. 緒言

炭素–炭素結合形成反応は有機化合物の骨格を構築する手段であり、医薬品や農薬、有機 EL 材料など精密化学製品の合成において重要な位置を占めている。特に、ベンゼン環が複数連結したビフェニルなどの骨格構造は様々な有機材料にもみられ、望みの位置で高効率に結合を形成するための手法の開発は不可欠である。代表的な方法として、2010年にノーベル化学賞を受賞したクロスカップリング反応が挙げられる<sup>1-4)</sup>。その1つである鈴木–宮浦反応<sup>5,6)</sup>は有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化物のカップリング反応で、塩基存在下でパラジウム触媒ないし安価なニッケル触媒を触媒とする炭素–炭素結合形成反応であり、これまで困難とされてきた  $sp^2$  炭素を反応点とする基質を用いる反応を可能としてきた。この反応は、単純な芳香族–芳香族カップリングだけでなく、ヘテロ芳香族とのカップリングやヘテロ芳香族同士のカップリングに適用可能である。さらに、反応条件を検討することにより置換基の立体的ないし電子的な影響を受けることなく効率的な反応が進行する。これまで均一系触媒を利用した反応例が数多く報告されてきたが、不均一系触媒、特に Pd/C を利用した研究も活発に行われている。1994年、Bucheckerらは初めて、Pd/Cを触媒とする鈴木–宮浦反応を報告した<sup>7)</sup>。Galaらは1997年にこの方法を用いてキログラムスケールで4'-フルオロビフェ

ニル酢酸を<sup>8)</sup>、1999年にはEnnisらもキログラムスケールで鬱病治療薬の製造を行っている<sup>9)</sup>。2002年、平尾らはヨードフェノールとフェニルボロン酸のカップリングでPd/C触媒の再使用が可能であることを報告した<sup>10)</sup>。2005年には、佐治木らが加熱条件や配位子の添加を必要としない効率的かつ適用範囲の広い芳香族臭素化合物とフェニルボロン酸とのカップリング反応を報告した<sup>11,12)</sup> (Scheme 1)。



(Buchecker, 1994)<sup>7)</sup>

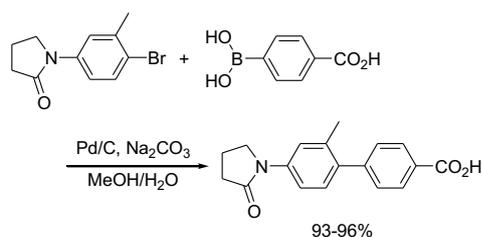
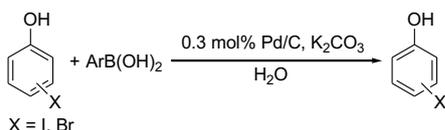
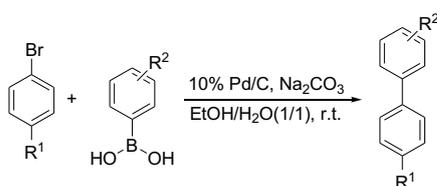


(Gala, 1997)<sup>8)</sup>

\*1 工学部応用化学科准教授

\*2 工学研究科工業化学専攻修士課程

\*3 工学部応用化学科

(Ennis, 1999)<sup>9)</sup>(Hirao, 2001)<sup>10)</sup>

R<sup>1</sup> = OMe, COMe, NO<sub>2</sub>, CHO, CO<sub>2</sub>Et  
 R<sup>2</sup> = H, 4-OMe, 3-OMe, 2-OMe, 4-COMe

(Sajiki, 2005)<sup>11,12)</sup>

Scheme 1 Pd/C catalyzed Suzuki-Miyaura coupling.

当研究室ではこれまでに、様々な官能基をパラ位に有するフェニルアセチレン類とメチルプロピオレートの環化三量化をおこない、高分子材料のモノマーとして利用可能な 3,5-ジアリール安息香酸類および 5-アリールイソフタル酸類の合成を試みた<sup>13)</sup>。3,5-ジアリール安息香酸類の合成では、[Ir(cod)Cl]<sub>2</sub>/F-dppe 錯体触媒を用いることにより高収率かつ高選択的な合成を可能としたが、5-アリールイソフタル酸類の合成では、[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>/F-dppm 錯体が最適な触媒であることを見出したものの副生成物も 30%程生成した。そのため、5-アリールイソフタル酸類の新たな合成法として鈴木-宮浦反応を 5-アリールイソフタル酸類の合成に利用すれば、効率的で触媒の再利用も可能な環境にやさしい合成法に転換できると考えた。鈴木-宮浦反応を利用するメリットとして、望みの位置に置換基を導入した基質を用いれば望みの位置で結合を形成できるカップリングの特徴を利用することにより位置異性体の生成を考慮する必要がないことも挙げられる。そこで、様々な官能基を有する芳香族ボロン酸と 5-ブロモイソフタル酸のカップリングをおこない、5-アリールイソフタル酸類の効率的な合成を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 試薬および一般的測定方法

ジエチルエーテルは、市販の溶媒に脱水剤として金属ナトリウムを加え、二時間還流後蒸留することにより得た。他の試薬は、市販品をそのまま用いた。TLC はメルク株式会社から購入したシリカゲル 60 F<sub>254</sub>、アルミニウムシートを、カラムクロマトグラフィーは関東化学株式会社から購入したシリカゲル (シリカゲル 60N (球状, 中

性), 63-270 μm) を用いた。<sup>1</sup>H NMR および <sup>19</sup>F NMR の測定にはブルカー社製 DRX-500 (500 MHz) を使用し、テトラメチルシランを内部標準物質とした。

### 2.2 原料の合成

5-ブロモイソフタル酸は文献に倣い、過マンガン酸カリウムを用いる 5-ブロモ-*m*-キシレンの酸化<sup>14)</sup>ないしイソフタル酸の臭素化<sup>15)</sup>により合成した。5-ブロモイソフタル酸ジメチルは、5-ブロモイソフタル酸のエステル化<sup>15)</sup>により合成した。4-メチルフェニルボロン酸<sup>16)</sup>、4-フルオロフェニルボロン酸<sup>17)</sup>、4-カルボキシフェニルボロン酸<sup>16)</sup>、ペンタフルオロフェニルボロン酸<sup>17)</sup>は、文献に記載の方法により合成した。

### 2.3 鈴木-宮浦反応

#### 2.3.1 5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸ジメチル (**3aa**) の合成

50 mL ニロナスフラスコに 10%Pd/C (30.4 mg, 0.0288 mmol), 5-ブロモイソフタル酸ジメチル (**1a**, 273 mg, 1.01 mmol), 4-(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸 (**2a**, 162 mg, 1.07 mmol), 炭酸カリウム (399.3 mg, 2.89 mmol) を入れ、窒素置換した後、メタノール (4 mL) と水 (0.4 mL) を加えて 24 時間室温で攪拌した。ガラスフィルター (G4) を用いて反応液を濾過し、ろ液を濃縮した。シリカゲルクロマトグラフィー (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : MeOH = 1 : 1) にて精製し、白色固体 189 mg (収率 63%) を得た。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 3.97 (s, 6H), 4.75 (s, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.42 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.62 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H)。

#### 2.3.2 5-フェニルイソフタル酸 (**3cb**) の合成

50 mL ニロナスフラスコに 10%Pd/C (36.1 mg, 0.0289 mmol), 5-ブロモイソフタル酸 (**1c**, 280 mg, 1.14 mmol), フェニルボロン酸 (**2b**, 141 mg, 1.16 mmol), 炭酸カリウム (84.9 mg, 0.601 mmol) を入れ、窒素置換した後、メタノール (5 mL) と水 (0.5 mL) を加えて 48 時間室温で攪拌した。ガラスフィルター (G4) を用いて反応液を濾過し、少量の飽和炭酸水素ナトリウムを入れた後、濃塩酸を pH=1 になるまで加えた。沈殿物を濾過して真空乾燥したところ、白色固体 268 mg (収率 87%) を得た。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 7.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.54 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.38 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.47 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H)。

5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸 (**3ca**), 5-(4-メトキシフェニル)イソフタル酸 (**3cc**), 5-(4-メチルフェニル)イソフタル酸 (**3cd**), 5-(4-フルオロフェニル)イソフタル酸 (**3ce**), 5-(4-カルボキシフェニル)イソフタル酸 (**3cf**), 5-(ペンタフルオロフェニル)イソフタル酸 (**3cg**) は、化合物 **3cb** と同様に合成した。

5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸 (**3ca**):  
 収率 83%, 白色固体。

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 2.58 (s, 1H), 4.58 (s,

2H), 7.48 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.73 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 8.43 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 8.47 (t,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 13.5 (brs, 2H).

5-(4-メトキシフェニル)イソフタル酸 (**3cc**):

収率 76%, 白色固体.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, d-DMSO)  $\delta$  (ppm) 3.82 (s, 3H), 7.08 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 7.70 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 8.33 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 8.40 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H).

5-(4-メチルフェニル)イソフタル酸 (**3cd**):

収率 90%, 白色固体.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, d-DMSO)  $\delta$  (ppm) 2.37 (s, 3H), 7.24-7.38 (m, 2H), 7.55-7.73 (m, 2H), 8.36 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 8.43 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H).

5-(4-フルオロフェニル)イソフタル酸 (**3ce**):

収率 84%, 白色固体.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, d-DMSO)  $\delta$  (ppm) 7.35 (t,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.73 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 8.36 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2H), 8.45 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$  (471 MHz, d-DMSO)  $\delta$  (ppm) -114.0.

5-(4-カルボキシフェニル)イソフタル酸 (**3cf**):

収率 95%, 白色固体.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, d-DMSO)  $\delta$  (ppm) 7.24-7.38 (m, 1H), 7.55 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 8.34 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 8.43 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 13.4 (brs, 3H).

5-(ペンタフルオロフェニル)イソフタル酸 (**3cg**):

収率 73%, 白色固体.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, d-DMSO)  $\delta$  (ppm) 8.43 (d,  $J = 1.2$  Hz, 2H), 8.47 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 13.5 (brs, 2H).

$^{19}\text{F NMR}$  (471 MHz, d-DMSO)  $\delta$  (ppm) -162.3, -154.1, -132.4.

### 2.3.3 5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸ジベンジル (**3aa**)の合成

30 mL ニロナスフラスコに 5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸 (271 mg 0.997 mmol)、炭酸カリウム (881 mg, 6.37 mmol) を入れ、窒素置換した後、臭化ベンジル (359 mg 2.94 mmol) とジメチルホルムアミド (6 mL) を加えて 40 時間室温で攪拌した。ガラスフィルター (G3) を用いて反応液をセライトろ過し、ろ液をジクロロメタンで 3 回抽出した後に抽出液を硫酸マグネシウム (無水) で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{MeOH} = 9 : 1$ ) にて精製し、白色固体 369 mg (収率 82%) を得た。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 4.72 (s, 2H), 5.39 (s, 4H), 7.32-7.47 (m, 12H), 7.58 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 8.43 (d,  $J = 1.6$  Hz, 2H), 8.69 (t,  $J = 1.6$  Hz, 1H).

## 3. 結果及び考察

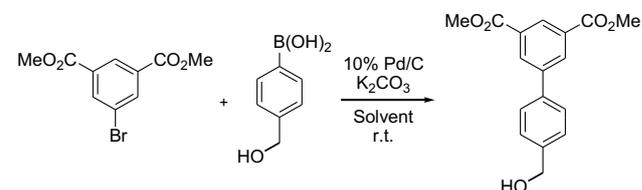
### 3.1 溶媒・溶媒量の検討

鈴木-宮浦反応では様々な溶媒を利用することが可能

であるが、多くの場合水と有機溶媒の二層系を選択することが多い。その理由として、水溶性の高い塩基と基質の双方を溶解して反応の進行を促進することが挙げられる。また、触媒と溶媒の組み合わせ、官能基の溶解性や反応性に与える影響も考慮する必要がある。そのため、Pd/C 触媒による鈴木-宮浦反応を利用した 5-アリールイソフタル酸類の合成における溶媒を検討した (Table 1)。

佐治木らの報告<sup>11,12)</sup>を参考に、極性の高い有機溶媒と水を組み合わせて用いてジメチル 5-プロモイソフタル酸 (**1a**) と 4-ヒドロキシメチルフェニルボロン酸 (**2a**) の反応を検討したところ、メタノールと水の組み合わせが最も良かった (Entries 1-4)。次に、水の割合を変えて同様の検討をしたところ、4 mL のメタノールに対して水を 0.4 mL 加えた溶媒を用いる条件が収率 63% と最も良い結果を与えた (Entries 4-8)。最も収率がよかった溶媒比 ( $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 10/1$ ) での総溶媒量を検討したが、収率が 63% を超えなかった (Entries 9,10)。水の割合だけでなく総溶媒量が収率に影響したことから、基質や塩基が溶解する必要があるものの、溶媒の増加は基質や触媒の衝突頻度の低下を招くため収率の低下に繋がったと考えている。溶媒の入手容易さも考慮すると、Entry 6 に示した条件で検討したときに最も良好な収率で目的物が得られたことから、以降の実験ではこの条件を採用することにした。

Table 1<sup>a)</sup> Effect of solvents.



Entry	Solvent	(mL)	Yield (%)
1	DMF/H <sub>2</sub> O	4/0.8	46
2	DME/H <sub>2</sub> O	4/0.8	34
3	EtOH/H <sub>2</sub> O	4/0.8	32
4	MeOH/H <sub>2</sub> O	4/0.8	52
5	MeOH/H <sub>2</sub> O	4/0.2	35
6	MeOH/H <sub>2</sub> O	4/0.4	63
7	MeOH/H <sub>2</sub> O	4/1.6	47
8	MeOH/H <sub>2</sub> O	4/3.2	45
9	MeOH/H <sub>2</sub> O	2/0.2	44
10	MeOH/H <sub>2</sub> O	8/0.8	36

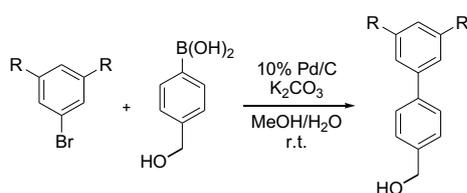
a) 10% Pd/C (0.03 mmol), dimethyl 5-bromoisophthalate (1.0 mmol), 4-(hydroxymethyl)phenylboronic acid (1.1 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.0 mmol), r.t., 24 h.

### 3.2 イソフタル酸ないしイソフタル酸エステルの検討

ジメチル 5-プロモイソフタル酸 (**1a**) との反応では収率 63% で目的物が得られたが、合成した化合物を原料として他の反応に利用するとき、エステルの脱保護が必要になる場合がある。また、エステルのままもう一箇所の官能基を変換するときにも保護基の架け替えにより対応することが可能である。そこで、メチルエステルを他のエステルないしカルボン酸に変更することにより鈴木-

宮浦反応の収率向上を目指した. 汎用性が増すと考えた. そこで, メチル 5-ブロモイソフタル酸 (**1a**)をジベンジル 5-ブロモイソフタル酸 (**1b**)および 5-ブロモイソフタル酸 (**1c**)に代えて, 4-ヒドロキシメチルフェニルボロン酸 (**2a**)との鈴木-宮浦反応をおこなった (Table 2).

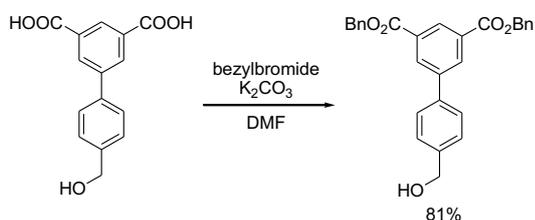
その結果, ベンジルエステルに変更した場合には目的物がほとんど得られなかったのに対し (Entry 2), カルボン酸に変更した場合には収率が 90%まで向上した. 生成物 **3ca** が反応溶媒にほとんど溶解せず反応中に析出したことから, 生成物が反応を阻害することなく触媒サイクルの各段階が速やかに進行して収率が向上したと考えられる.

Table 2<sup>a)</sup> Various 5-bromoisophthalates.

Entry	R	Yield (%)
1	CO <sub>2</sub> Me ( <b>1a</b> )	63
2	CO <sub>2</sub> Bn ( <b>1b</b> )	Trace
3	CO <sub>2</sub> H ( <b>1c</b> )	90

a) 10% Pd/C (0.03 mmol), dimethyl 5-bromoisophthalate (1.0 mmol), 4-(hydroxymethyl)phenylboronic acid (1.1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.0 mmol), methanol (4 mL)-water (0.4 mL), r.t., 24 h.

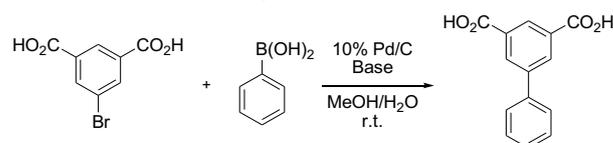
また, ベンジルエステルはパラジウムを触媒とした水素添加反応によっても脱保護できることから, 水酸基を変換して酸や塩基で容易に反応する官能基を導入しても問題ないと考えた. そこで, ベンジルエステル体を得るために Table 2 の Entry 3 に示す反応とベンジルエステル化を組み合わせていることを考えた. 検討の結果, 目的物を収率 81%で得ることができた (Scheme 2).



Scheme 2 Esterification of benzyl bromide with 5-(4-hydroxymethyl)phenylisophthalic acid.

### 3.3 塩基の検討

鈴木-宮浦反応では, 塩基はボロン酸をアート錯体化する段階で使用する. 一般的には弱酸性の炭酸塩を用いることが多いが, 水酸化物を用いたときに劇的に反応性が向上する例も報告されている. また, 対カチオンが反応性に影響する例もみられることから, 基質を 5-ブロモイソフタル酸 (**1c**)とフェニルボロン酸 (**2b**)に単純化して塩基を検討した (Table 3).

Table 3<sup>a)</sup> Effect of bases.

Entry	Base	Yield (%)
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	87
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	77
3	KOH	70
4	NaOH	68

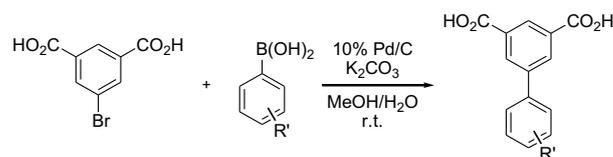
a) 10% Pd/C (0.03 mmol), 5-bromoisophthalic acid (1.0 mmol), phenylboronic acid (1.1 mmol), base (0.6 mmol), methanol (5 mL)-water (0.5 mL), r.t., 48 h.

その結果, 対カチオンをナトリウムにした場合 (Entry 2)や水酸化物を用いた場合 (Entries 3,4)と比較して, Table 1 および Table 2 で利用していた炭酸カリウムが最も良く, 塩基の量を基質に対して 0.6 当量まで減らしても収率に大きな影響はなかった. 水酸化物より弱塩基の炭酸塩が容易にホウ素原子に配位してアート錯体を形成するため, 炭素の求核性が増加しトランスメタル化を促進するためと考えている.

### 3.4 様々なアリーールボロン酸との反応

最適条件下, 様々な芳香族ボロン酸と 5-ブロモイソフタル酸 (**1c**)の鈴木-宮浦反応をおこなった (Table 4).

その結果, これまで検討してきた 4-ヒドロキシメチルフェニルボロン酸 (**2a**)やフェニルボロン酸 (**2b**)だけでなく, 電子供与性基を有する芳香族ボロン酸との反応 (Entries 3-5)や電子求引性基を有する芳香族ボロン酸との反応 (Entries 6,7)が円滑に進行し, 高収率で目的物が得られた.

Table 4<sup>a)</sup> Various arylboronic acids.

Entry	Arylboronic acid	R'	Yield (%)
1	<b>2a</b>	4-CH <sub>2</sub> OH	83
2	<b>2b</b>	H	87
3	<b>2c</b>	4-OCH <sub>3</sub>	76
4	<b>2d</b>	4-CH <sub>3</sub>	90
5	<b>2e</b>	4-F	84
6	<b>2f</b>	4-CO <sub>2</sub> H	95
7	<b>2g</b>	pentafluoro	73

a) 10% Pd/C (0.03 mmol), 5-bromoisophthalic acid (1.0 mmol), arylboronic acid (1.1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.6 mmol), methanol (5 mL)-water (0.5 mL), r.t., 48 h.

#### 4. 結論

本論文では、Pd/C 触媒による鈴木-宮浦反応を利用した 5-アリールイソフタル酸類の効率的な合成法について反応条件を検討し、5-ブロモイソフタル酸と様々なフェニルボロン酸類の反応により様々な官能基を有する 5-アリールイソフタル酸類を得た。得られた 5-アリールイソフタル酸類は、筆者らが既に報告した [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub>/F-dppm 錯体触媒を用いる反応でも合成可能であるが、本論文で示した反応は反応条件が温和で官能基許容性が高く、副生成物も生じにくい点が優れていると考えている。また、Pd/C はろ過のみで簡単に回収できるため後処理が容易であり、処理が必要な場合もあるが再利用の報告例もあることから、環境にやさしい合成法といえる。

得られた化合物には 2 種類の反応性置換基が 3 箇所存在するため、それらの官能基を起点とした特徴的な高分子化合物の合成に応用できると考え、現在検討中である。

#### 参考文献

- 1) T. Mizoroki, K. Mori and A. Ozaki: Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 44, pp. 581 (1971).
- 2) R. F. Heck and J. P. Nolley Jr.: Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides, *J. Org. Chem.*, Vol. 37, pp. 2320-2322 (1972).
- 3) A. O. King, N. Okukado and E. Negishi: Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 683-684 (1977).
- 4) E. Negishi, A. O. King and N. Okukado: Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides, *J. Org. Chem.*, Vol. 42, pp. 1821-1823 (1977).
- 5) N. Miyaura and A. Suzuki: Stereoselective synthesis of arylated (*E*)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 866-867 (1979).
- 6) N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki: A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 20, pp. 3437-3440 (1979).
- 7) G. Marck, A. Villiger and R. Buchecker: Aryl couplings with heterogeneous palladium catalysts, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 35, pp. 3277-3280 (1994).
- 8) D. Gala, A. Stamford, J. Jenkins and M. Kugelman: One-step synthesis of biphenylacetic acids via Pd/C-catalyzed arylation, *Org. Process Res. Dev.*, Vol. 1, pp. 163-164 (1997).
- 9) D. S. Ennis, J. McManus, W. Wood-Kaczmar, J. Richardoson, G. E. Smith and A. Carstairs: Multikilogram-scale synthesis of a biphenyl carboxylic acid derivative using a Pd/C-mediated Suzuki coupling approach, *Org. Process Res. Dev.*, Vol. 3, pp. 248-252 (1999).
- 10) H. Sakurai, T. Tsukuda and T. Hirao: Pd/C as a reusable catalyst for the coupling reaction of halophenols and arylboronic acids in aqueous media, *J. Org. Chem.*, Vol. 67, pp. 2721-2722 (2002).
- 11) H. Sajiki, T. Kurita, A. Kozaki, G. Zhang, Y. Kitamura, T. Maegawa and K. Hirota: Efficient protocol for the phosphine-free Suzuki-Miyaura reaction catalyzed by palladium on carbon at room temperature, *Synthesis*, pp. 537-542 (erratum, pp. 852) (2005).
- 12) H. Sajiki, T. Kurita, A. Kozaki, G. Zhang, Y. Kitamura, T. Maegawa and K. Hirota: Ligand-free Suzuki-Miyaura reaction catalysed by Pd/C at room temperature, *J. Chem. Res.*, pp. 593-595 (2004) [erratum, pp. 344 (2005)].
- 13) 毛塚智子, 塩井達朗, 成田生駒, 森田智之: イリジウムないしロジウム錯体触媒を用いる 3,5-ジアリール安息香酸類および 5-アリールイソフタル酸類の合成, *東海大学工学部紀要*, Vol. 60, No. 1, pp. 9-15 (2020).
- 14) M. Murakami, K. Ohkubo, T. Hasobe, V. Sgobba, D. M. Guldi, F. Wessendorf, A. Hirsch and S. Fukuzumi: Implementation of redox gradients in hydrogen bonded complexes containing *N,N*-dimethylaniline, flavin and fullerene derivatives, *J. Mater. Chem.*, Vol. 20, pp. 1457-1466 (2010).
- 15) C. Song, Y. Ling, Y. Feng, W. Zhou, T. Yildirim and Y. He: A NbO-type metal-organic framework exhibiting high deliverable capacity for methane storage, *Chem. Commun.*, Vol. 51, pp. 8508-8511 (2015).
- 16) F. Xue, C.-G. Li, Y. Zhu and T. -J. Lou: Synthesis of 2-amino-4-(methoxycarbonyl)phenylboronic acid hydrochloride, a key intermediate for the synthesis of quinolines derivatives, *J. Chem. Res.*, Vol. 38, pp. 719-721 (2014).
- 17) H.-J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin and V. F. Starichenko: Polyfluoroorganoboron-oxygen compounds. 1. Polyfluorinated aryl(dihydroxy)boranes and tri(aryl)boroxins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Vol. 628, pp. 2827-2833 (2002).