

酸素雰囲気下における不均一系金属触媒を用いた芳香族化合物の酸化的カップリング反応の研究

藤本, 茂伸

<https://hdl.handle.net/2324/1831408>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 藤本 茂伸

論 文 名 : 酸素雰囲気下における不均一系金属触媒を用いた芳香族化合物の酸化的カップリング反応の研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

有機合成化学は医薬、有機材料などの有機化合物の供給に必要不可欠であり、効率的な新規反応の開発は有機合成の発展のみならず人類の福祉に大きく貢献する。炭素-炭素結合形成反応は最も基本的な反応の一つであり、古くから活発に開発研究が行われている。中でも芳香族化合物同士のカップリング反応は、生物活性化合物や機能性材料を構成する分子の基本骨格合成を構築する重要な炭素-炭素結合形成反応である。この反応は段階的カップリング反応および直接的酸化的カップリング反応に大別される。前者は芳香族化合物を段階的に酸化して最後にカップリングさせる方法であり、近年、金属触媒反応の発展に伴い飛躍的に研究が進展し多くの実用的反応が開発されている。一方、後者は炭素-水素結合の切断と炭素-炭素結合の形成を一気に進行させることから、より効率の高い反応である。しかし、カップリングの位置制御が容易でないことに加え、共酸化反応剤が量論量以上必要であること、厳しい反応条件が必要であること等、現状では課題が多く、より効率的な反応の開発が必要とされている。最近、酸素を共酸化剤とした不均一系金属触媒による芳香族アミン類の室温・常圧での酸化的カップリング反応が見出され、新たな触媒的酸化カップリング反応の可能性が示唆された。

本研究では、酸素を共酸化剤とする不均一系金属触媒による芳香族化合物の新規酸化的カップリング反応を検討し、分子内酸化的カップリング反応及びアニリド化合物の酸化的ホモカップリング反応の開発に成功した。

第1章ではカップリング反応について概説を述べた。

第2章ではオルトターフェニルの不均一金属触媒による酸素雰囲気下での分子内酸化的カップリング反応を見出した。分子間反応ではカップリングの位置を任意に制御することが容易でないため、分子内反応

で位置選択性及び反応効率が向上を試みた。基質としてオルトターフェニルを用いて、各種検討を行ったところ、酸素雰囲気下、ヘキサフルオロプロパノール中、パラジウム/アルミナ触媒存在下、トリフルオロメタンスルホン酸を添加することで所望のトリフェニレンが高収率で得られることが分かった。そこで、基質適用範囲の検討を行ったところ、電子供与性基を導入した基質では分子内酸化的カップリング反応が進行し、本酸化反応には電子豊富な芳香環が必須であることが示唆された。また、本分子内酸化的カップリング反応はジアリールアルカンやスチルベンにも適用可能であることも見出した。また、触媒の回収・再利用実験にも成功し、金属触媒の溶出もほとんどないことも明らかにした。

第3章では、アニリド化合物の不均一系金属触媒による酸素雰囲気下での酸化的ホモカップリング反応を見出した。アニリンを酸化的カップリング反応に付して、ビフェニルアミンの合成を試みたが、複雑な生成物の混合物を与えるに過ぎなかったので、アミノ基をアシル基で保護したアニリドのホモカップリング反応を検討した。不均一系ロジウム、パラジウム、白金触媒を用いてトリフルオロメタンスルホン酸存在下、ヘキサフルオロイソプロパノール中で所望の二量化物を高収率で得ることに成功した。一般性を検討したところ、アニリドの芳香環上に2つのメトキシ基が必要であることが分かった。また、本酸化的カップリング反応はメトキシ基のパラ位で進行する傾向があることから、メトキシ基の置換様式によりカップリングの位置調整が可能であることも示した。また、酸化電位による反応性を考察し、本反応の想定される反応機構も述べた。

最後に結論にて本研究を総括した。