

外文 21-13

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Transition Metal-Catalyzed Olefin Arylation
via C-H Bond Activation of Arenes

(芳香族の C-H 活性化を伴う遷移金属を用いた
オレフィンへの触媒的芳香族付加反応)

申請者

松本 隆也

Takaya Matsumoto

2001年 11月



理 2705 (3355)

遷移金属錯体を用いた芳香族炭化水素のC-H結合活性化の研究は数多く報告されている。しかしながら、これらの中でC-H結合活性化を用いて有機合成を行った例は少なく、特に触媒的に反応を進行させ生成物を得た例は極めて限られている。その一例が、藤原らによるPd錯体を用いた芳香族とオレフィンの酸化カップリング反応である。この例では酸化剤の共存によって、ベンゼンのC-H結合活性化と部分酸化を組み合わせ、ベンゼンとエチレンから直接スチレンを合成する事に成功している。また、村井らはRu錯体を用いた芳香族ケトンとオレフィンによるカップリング反応を報告している。この場合、そのアシル基の助けによってRu触媒が芳香環のC-H結合を活性化し、反応が進行していると考えられており、芳香環にアシル基を持つことが必要条件となっている。C-H結合活性化を利用した有機合成は通常では得られない選択性を獲得できる可能性があることから、近年注目を集めている。従来、C-C結合生成として非常に一般的な反応は酸触媒を用いたオレフィンによる芳香族のアルキル化反応（フリーデルクラフツアルキル化）である。フリーデルクラフツアルキル化においてはオレフィンが活性化され、カルボカチオン中間体を経由することで反応が進行する。オレフィン付加の選択性はこのカルボカチオン中間体の安定性によって決定され、(マルコフニコフ則に従って)分岐型アルキル置換芳香族化合物が生成する。このため、生成物の選択性をコントロールすることは極めて困難である。近年、ゼオライトの形状選択性を用いたフリーデルクラフツアルキル化も報告されているが、これによっても直鎖アルキル置換芳香族化合物を得ることは不可能である。従って、位置選択性及び立体選択性を付加した新規のアルキル化を開発するためには、カルボカチオン中間体を経由しない新しい反応メカニズムを開発することが要求される。本研究では遷移金属による芳香族炭化水素のC-H結合活性化に着目し、全く新しいC-C結合生成反応を開発することを目的としている。触媒としてアセチルアセトナト配位子を有するIr(III)二核錯体を用いることで、芳香族とオレフィンの従来に例の無いC-C結合生成反応を見出しており、この反応の特異性について更に探求した。この触媒では非置換芳香族のオレフィンによる反マルコフニコフ則に従うアルキル化反応が進行する。すなわち、ベンゼンとオレフィンを反応させることにより、直鎖アルキルベンゼンを選択率良く得る事が可能である。そして、ベンゼンのH-D交換反応との相関性の一致及び、Heck反応における選択率の類似性から、芳香族のC-H結合活性化がこの反応におけるキーポイントである事を明らかにした。

また、前述の藤原らによって見出されたPd錯体による芳香族とオレフィンの酸化カップリングによる芳香族のアルケニル化反応はその後広く研究されたが、ロジウム錯体を触媒として用いた研究は殆ど行われていない。本研究ではIrと同属でかつ、Irよりも酸化還元電位の高いRhに着目し、各種Rh(III)及びRh(I)錯体に関して、そのRh(I/III)酸化還元挙動を利用したエチレンとベンゼンの酸化カップリングによるスチレンの一段合成法への可能性を追及した。

本論文は5章より構成されており、以下にその概要を示す。

第1章は序論であり、これまでに報告されている芳香族のC-H結合活性化に関する研究

の概略と、本研究の目的及び意義を述べる。

第2章では、Ir錯体触媒によるオレフィンへの芳香族化合物の反マルコフニコフ付加反応について述べる。アセチルアセトナト配位子を有するIr二核錯体 $[\text{Ir}(\mu\text{-acac-O,O'},\text{C}^3)(\text{acac-O,O}')(\text{acac-C}^3)]_2$ (acac = acetylacetonato) を触媒として用いることで、ベンゼンとエチレンの付加反応が進行することが明らかになった。次に、この反応の特異性を明らかにするため、各種オレフィンとの反応を検討した。プロピレンとベンゼンの反応においてはn-プロピルベンゼンとクメンがそれぞれ61%, 39%の選択率で得られた。また、1-ヘキセンをオレフィンとして用いた場合、1-フェニルヘキサンと、2-フェニルヘキサンが69%, 31%の選択率で、イソブテンをオレフィンとして用いた場合、iso-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼンが82%, 18%の選択率で得られた。更にスチレンとベンゼンの反応においては、98%の選択率で1,2-ジフェニルエタンが生成した。注目すべき事は、これらの生成物は従来型フリーデルクラフツアルキル化によっては容易に得られないという点である。フリーデルクラフツアルキル化においてはルイス酸やブレンステッド酸によるオレフィンの活性化によって反応が進行し、カルボカチオンの安定性から分岐型アルキルベンゼンがほぼ100%の選択率で生成する。直鎖アルキル芳香族を合成する典型的な方法としては、フリーデルクラフツアルキル化とクレメンゼン還元との組み合わせである。比較の為に典型的なフリーデルクラフツアルキル化とクレメンゼン還元の結果、マルコフニコフ則付加物のみが得られた。本Ir錯体を用いたベンゼンとエチレンの付加反応における反応温度依存性の実験から、見かけ上の活性化エネルギーは28.7 kcal/molであった。

次に、各種芳香族炭化水素とエチレンとの反応についても検討を行った。トルエンとエチレンの反応においてはm-, p-エチルメチルベンゼンが63%, 37%の選択率で生成した。同様にエチルベンゼンとエチレンの反応においてはm-, p-ジエチルベンゼンが7:3の割合で生成した。この点に関してもIrによるアルキル化では従来型フリーデルクラフツアルキル化(o-, p-配向性)とは異なる挙動を示した。また、クロロベンゼンを用いた場合の反応性に関しては、トルエン及びエチルベンゼンと比較して低いことから、芳香族炭化水素上の電子吸引基は反応を阻害する傾向にあることが示唆された。これと一致して、ペンタフルオロベンゼンを用いた場合には全く反応が進行しなかった。ナフタレンとエチレンの反応においては、β位が選択的に置換され、2-エチルナフタレンのみが生成した。比較の為に、ヘテロポリ酸を用いて同様の反応を行ったところ、中間体共鳴構造の比率から予想されるように、α-, β-置換体が71%, 29%の選択率で生成した。

直鎖アルキル置換芳香族化合物が分岐型アルキル置換芳香族化合物よりも選択的に生成するという事実は、このIr触媒による反応が従来のフリーデルクラフツメカニズムによるものではない事を強く示唆している。この他にも非フリーデルクラフツメカニズムであることを支持するいくつかの結果が得られている。酸触媒による反応においては、カルボカチオンの安定性から(アルキル置換)オレフィンの中でエチレンが最も低い反応性を示すが、これに対し本反応では他のアルキル置換オレフィンと比較してエチレンが最も反応性

に富んでいた。また、酸触媒によって起こり得るジエチルベンゼンとベンゼン間のトランスアルキレーションによるエチルベンゼン生成反応が本 Ir 触媒によっては全く進行しなかった。これらの事実から、オレフィンの活性化によって進行するカルボカチオンメカニズムとは異なるメカニズムによって反応が進行している事が示唆された。芳香族の C-H 結合活性化によって反応が進行している事を確認するために $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ と C_6H_6 の H-D 交換反応を行った結果、芳香族-オレフィン付加反応との間で高い相関性が得られた。

以上の結果から芳香族-オレフィン付加反応のメカニズムは、ベンゼンの C-H 結合活性化によって Ir-phenyl 種が生成し、続いてオレフィンが挿入し、プロトノリシスによってアルキルベンゼンを得、反応が触媒的に進行すると推定された。

第3章ではロジウム錯体触媒を用いたエチレンとベンゼンの酸化カップリング反応によるスチレンモノマーの一段合成について述べる。現在、スチレンは主に次の方法で工業的に製造されている。エチレンによるベンゼンのアルキル化でエチルベンゼンを生成し、これを脱水素するという2段プロセスである。従って、エチレンとベンゼンから直接スチレンを製造できる一段合成は非常に魅力的で、既存の方法と比較して優位なプロセスとなり得る。しかしながら、ベンゼンとエチレンの酸化カップリングによるスチレンの生成反応では、酢酸等のカルボン酸の存在が不可欠である。ベンゼン/酢酸溶液中で、 $\text{O}_2 / \text{Cu}(\text{OAc})_2$ ($\text{OAc} = \text{acetate}$) を酸化剤として用い、ベンゼンとエチレンの反応を Pd 錯体によって行うと使用しているカルボン酸の酸化ビニル化反応も併発し酢酸ビニルが副生してしまう。本研究では各種 Rh 錯体を触媒として用い、ベンゼンとエチレンの酸化カップリングによるスチレンの合成を見出した。そして、 $\text{Rh}(\text{ppy})_2(\text{OAc})$ ($\text{ppy} = 2\text{-phenylpyridine-C}^2, \text{N}^1$) 等の Rh(III) 錯体では Pd(II) 錯体に比べ酢酸ビニルの副生が抑制された。更に、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 等の Rh(I) 錯体に関しては acacH を添加することで、Cu 等の再酸化剤を用いることなく酸素によって直接反応が進行することが明らかになった。 $\text{Rh}(\text{ppy})_2(\text{OAc})$, $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ に関するスチレン生成反応温度依存性の実験から、見かけ上の活性化エネルギーはそれぞれ、28.8 kcal/mol, 14.4 kcal/mol であった。また、Rh 錯体の熱安定性を検討するため $\text{Rh}(\text{ppy})_2(\text{OAc})$ に関して AcOD 中で 200°C 加熱前後の $^1\text{H-NMR}$ を測定した。加熱後に脱離した配位子等が全く観測されなかったことから、この錯体は十分な熱耐性を有することが確認できた。

第4章では第2章及び3章において合成した5つの錯体の単結晶 X 線構造解析結果について述べる。 $[\text{Ir}(\mu\text{-acac-O}, \text{O}', \text{C}^3)(\text{acac-O}, \text{O}')(\text{acac-C}^3)]_2$ は 1976 年 Bennett らによって初めて合成され、その構造は NMR, IR, 元素分析によって推定された。今回、我々は単結晶 X 線構造解析によってその構造を決定し、3つの異なる配位形態をとるアセチルアセトナト配位子を有する Ir(III) 二核構造であることをはじめて明らかにした。

第5章は本研究で得られた結果を総括して述べる。