

パラジウム触媒を用いた飽和ニトリルの脱水素芳香族化反応

Dehydrogenative Aromatization of Saturated Nitriles Using a Palladium-Catalyst

河崎雄大¹⁾, 小池健太¹⁾
指導教員 上野 聡¹⁾

1) 東京工科大学 工学部 応用化学科 有機合成化学研究室

キーワード：パラジウム触媒, 飽和ニトリル, 脱水素化, 芳香族化

有機材料や医薬品、化学繊維、化粧品、香料などの私たちの日常生活に密接で必要不可欠な製品の多くは有機化合物で構成されており、それらの有機化合物の多くはベンゼン環を含む芳香族化合物である。そのため、ベンゼン環上に様々な置換基をもつ置換ベンゼンの選択的な合成法の開発は非常に重要である。置換ベンゼンの合成方法としてはベンゼン環に直接置換基を導入する方法とベンゼン環そのものを構築する方法の2つに大別される。ベンゼン環に直接置換基を導入する方法は以前から知られているが、ベンゼン環そのものを構築する方法はあまり種類がなく、シクロヘキサノンの脱水素化反応¹⁾、アルキン3分子の付加環化による合成方法²⁾、アルキンと複素環との付加環化と脱離を経る合成方法³⁾、ヘキササンやシクロヘキサンが脱水素化や環化を経る合成法が知られている(図1)。

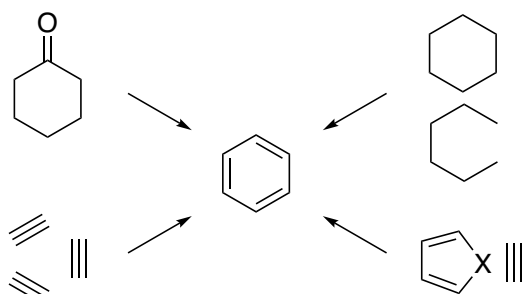
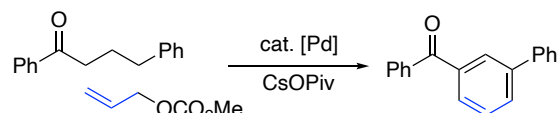


図1. ベンゼン環の構築手法

しかし、これらの方法で使用される基質には制限があるため、置換ベンゼンの合成方法としてはまだ開発すべき課題がある。

当研究室ではこれまでに飽和ケトンにアリル炭酸

メチルとパラジウム触媒存在下で反応させることによる芳香環形成反応を開発している(下式)。



この反応は次のように進行すると考えている(図2)。まず、ケトンと π -アリルパラジウムとの反応による脱水素化が起こり、エノンが生成する。次に、辻-Trost型のアリル化反応が進行し、アリル化されたエノンが生成する。そこから、再び脱水素化が

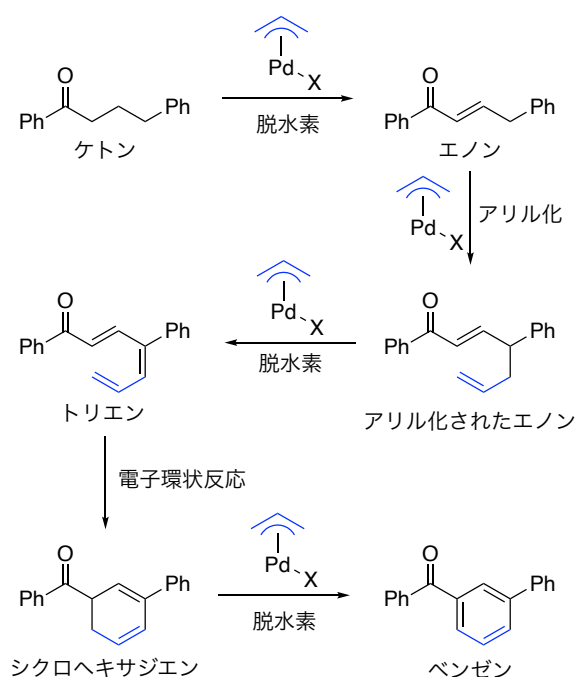


図2. ケトンとアリル炭酸メチルとの脱水素芳香族化の反応経路

進行し、トリエンが生成する。このトリエンは 6π 電子環状反応を起こし、シクロヘキサジエンが生成する。最後に 3 回目の脱水素化によりベンゼン環が構築される。この反応は、飽和ケトンと π -アリルパラジウム種との反応において 3 回の脱水素化と 1 回のアリル化、1 回の電子環状反応が選択的に順番に進行するように綿密に設計されている。しかし、この反応では、ケトンの α -水素の引き抜きを反応の起点としているため、電子不足な芳香環の構築にしか適用できなかつた。

ところで、当研究室ではこれまでに、 α 位にアリール基をもつ飽和ニトリルの脱水素化とアミンの共役付加との連続反応により、 β -エナミノニトリルが得られることを報告している⁴⁾。この反応ではパラジウム触媒存在下で α 位にアリール基をもつ飽和ニトリルにおいてのみ脱水素化反応が進行していた。今回私は前述のタイプの脱水素芳香族化について、ケトンの代わりに α 位にアリール基をもつニトリルを基質に用いることで、図 2 における最後の 3 回目の脱水素化の代わりに、脱シアン化水素化が進行し、電子不足なベンゼン環以外の合成にも適用できるの

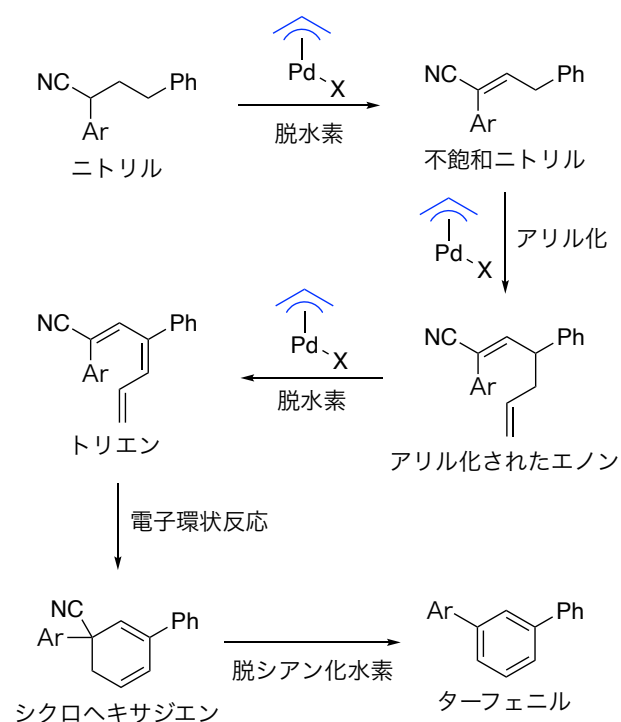
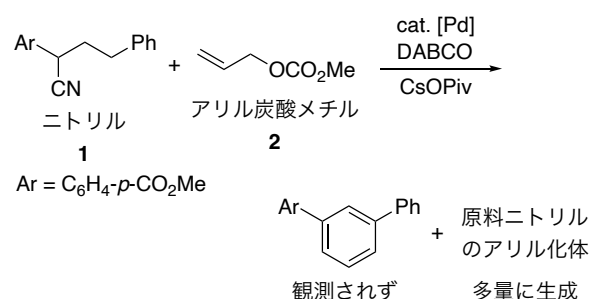


図 3. ニトリルとアリル炭酸メチルとの脱水素芳香族化

ではないかと考えた (図 3)。すなわち、ニトリルの脱水素化とアリル化、再脱水素化によりトリエンの生成がまず起こる。そこから、電子環状反応により、シクロヘキサジエンが生成する。そこから、脱シアン化水素により m -ターフェニルが生成するという反応経路である。

まず、 α 位に電子不足なアリール基をもつバレロニトリル **1** とアリル炭酸メチル **2** との反応について、パラジウム触媒の存在下、DABCO とピバル酸セシウムを共存させて反応を行った。すると、目的とする m -ターフェニルは観測されず、原料ニトリル **1** のアリル化体の生成が確認された。



以上、本研究では、ニトリルとアリル炭酸メチルとの反応をパラジウム触媒に用いることによる脱水素芳香族化反応の開発を行った。この反応では、以前のケトンの反応とは異なり、シアノ基の脱離能をうまく利用することで、電子不足ではないベンゼン環の構築を行うことを目的としている。また、目的生成物の生成を確認できていないが、新たな反応の知見は得られているので、それらについても合わせて報告する。

参考文献

- 1) Y. Izawa, D. Pun, S. S. Stahl, *Science* **2011**, *333*, 6093, 209–213.
- 2) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901–2915.
- 3) S. Suzuki, Y. Segawa, K. Itami, J. Yamaguchi, *Nature Chem.* **2015**, *7*, 227–233.
- 4) S. Ueno, R. Maeda, S. Yasuoka, R. Kuwano, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 40–42.