

学 位 論 文 題 名

Development of Novel Methods for Ring Extension of Aromatic Compounds

(芳香族化合物の環延長反応の開発)

学位論文内容の要旨

1. 序論

多環式芳香族化合物の合成法は、近年著しい発展を見せている。これは、それらの重要性が、有機化学、理論化学、製薬、および材料科学などの分野で、高まっているからである。我々のグループでは、銅試薬を用いた *o*-ジヨードアレーン類とジルコナシクロペンタジエンとのカップリング反応による多環式芳香族化合物の合成法を開発しており、これによるナフタレン、キノリン、およびアントラセンなどの種々の誘導体の合成を報告している。また、ごく最近では、ニッケル錯体を用いた同様の反応も開発している。しかしながら、これらの合成法では、量論量のジルコニウム錯体が必要であるという制約があった。

本研究では、芳香族化合物の触媒的な環延長反応を開発することを目的とした。遷移金属触媒を用いることで、*o*-ジハロアレーン類とアルキンとの直接反応から、芳香環延長が可能であると考えた。本反応で鍵となるのは、これに適した触媒系を見出すことである。また、直線型芳香族化合物の合成だけでなく、他の種類の増環反応についても検討を行った。

2. パラジウム触媒による *o*-ジヨードアレーン類とアルキンを用いた芳香環延長反応

上述したように、ジルコナシクロペンタジエンと *o*-ジヨードアレーン類とのカップリングによる芳香環延長反応では、量論量のジルコニウム錯体が必要であった。これに対し本研究では、触媒量の遷移金属によって種々の *o*-ジヨードアレーン類からの芳香環延長反応を見出した。

種々の検討の結果、パラジウム触媒と銀塩を組み合わせることで、効率的に目的とする環延長反応が進行することが分かった。触媒量の酢酸パラジウムと2当量の酢酸銀の存在下で、*o*-ジヨードベンゼンとアルキンとを反応させると、対応するナフタレン誘導体が高い収率で生成した。

この反応では、銀塩が重要な役割を担っており、これを用いない場合には反応が全く進行しなかった。また、銀塩の量を2当量より減らした場合には、出発物が完全には消費されず、収率が低下した。酢酸銀に比べて、炭酸銀、リン酸銀、および硝酸銀を用いた場合にも収率は低下した。また、銀塩以外に炭酸カリウム、炭酸セシウム、およびトリエチルアミンなど

の塩基についても検討したが、著しく収率が低下してしまった。

本反応は、種々のアルキン、および *o*-ジヨードアレーン類に対して適用可能であり、良好な収率で芳香環が延長した化合物を与えることが分かった。我々の知る限り、本反応は、*o*-ジヨードアレーン類とアルキンを用いた触媒的芳香環延長反応として初めての例である。また、若干収率は低下するが、本反応は水や空気下でも行うことが可能である。このことは、本反応が幅広い応用性を秘めていること、および生成物の単離が容易であることを示している。

3. ブチルリチウムを用いた多置換ジヨードアレーン類のホモカップリング反応

ジヨードアレーン類は、ブチルリチウムによりカップリングして 2 量体を与えることが知られているが、ジヨードアレーン上の置換基によって、異なるタイプの 2 量体が得られることを見出した。

o-ジヨードアレーンのヨウ素の *o*-位に置換基がない場合には、ブチルリチウムとの反応によって対応するビフェニル誘導体を与えた。これに対し、ヨウ素の *o*-位にメチル基が置換している場合には、対応するビフェニレン誘導体を得られた。さらに、メチル基の代わりにエチルおよびプロピル基などが置換している場合には、これらの置換基も環化反応に関与して、対応するジヒドロフェナントレン誘導体を与えることが分かった。

4. パラジウム触媒を用いた 1,8-ジヨードナフタレンからの芳香環延長反応

パラジウム触媒と銀塩の存在下、1,8-ジヨードナフタレンとアルキンとの反応から、対応するアセナフテン誘導体が良い収率で生成することを見出した。本反応は、過剰量のアルキンを必要とすることが分かった。興味深いことに、共役ジインを用いた場合には、両方のアルキン部位で反応が進行し、対応するアセナフテン 2 量体を与えた。この際、片方のアルキン部位のみで反応したアセナフテンの単量体は全く生成しなかった。この 2 量体の構造は、X 線結晶構造解析からも確認した。

5. パラジウム触媒によるジヨードビアリールからの芳香環増環反応

先に我々のグループでは、塩化クロムを用いることで、2,2'-ジハロフェニル誘導体とアルキンとの反応から、対応するフェナントレン誘導体が生成することを見出している。本研究では、パラジウム錯体を用いた触媒的な芳香環の増環反応を行った。

6. 結論

本研究では、パラジウム触媒を用いた多環式芳香族化合物の新規合成反応を見出した。出発物として、種々のジヨードアレーン類を用いることで、ナフタレンおよびアントラセンなどのような直線型分子や、アセナフテン、フェナントレンといった非直線型の芳香環の構築が可能であった。また、ブチルリチウムを用いたジハロアレーンのホモカップリング反応からも、種々の多環式芳香族化合物を合成することができ、またこの反応では、用いるジハロアレーン上の置換基が、カップリングの形式に影響を与えることが分かった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 保
副 査 教 授 橋 本 俊 一
副 査 教 授 佐 藤 美 洋
副 査 助 教 授 小 笠 原 正 道

学 位 論 文 題 名

Development of Novel Methods for Ring Extension of Aromatic Compounds

(芳香族化合物の環延長反応の開発)

黄 文迎君の「Development of Novel Methods for Ring Extension of Aromatic Compounds (芳香族化合物の環延長反応の開発)」と題された博士論文は全六章からなり、パラジウム触媒を基軸としたジョードアレーン類からの芳香環延長の新規反応について述べられている。

第1章は序論として、近年著しい発展を見せている多環式芳香族化合物の合成法についてまとめている。また本研究の目的が、芳香族化合物の触媒的な環延長反応を開発すること、および直線型芳香族化合物の合成だけでなく、他の種類の増環反応についても検討することが述べられている。

第2章は、パラジウム触媒による *o*-ジョードアレーン類とアルキンを用いた芳香環延長反応について述べられている。本研究では、触媒量の遷移金属によって種々の *o*-ジョードアレーン類からの芳香環延長反応を見出した。触媒量の酢酸パラジウムと2当量の酢酸銀の存在下で、*o*-ジョードベンゼンとアルキンとを反応させると、対応するナフタレン誘導体が高い収率で生成した。本反応は、種々のアルキン、および *o*-ジョードアレーン類に対して適用可能であり、良好な収率で芳香環が延長した化合物を与えることが分かった。また、若干収率は低下するが、本反応は水や空気下でも行うことが可能である。このことは、本反応が幅広い応用性を秘めていること、および生成物の単離が容易であることを示している。

第3章では、ブチルリチウムを用いた多置換ジョードアレーン類のホモカップリング反応について述べられている。ジョードアレーン類は、ブチルリチウムによりカップリングして2量体を与えることが知られているが、ジョードアレーン上の置換基によって、異なるタイプの2量体を得られることを見出した。*o*-ジョードアレーンのヨウ素の *o*-位に置換基がない場合には、ブチルリチウムとの反応によって対応するビフェニル誘導体を与えた。これに対し、ヨウ素の *o*-位にメチル基が置換している場合には、対応するビフェニレン誘導体を得られた。さらに、メチル基の代わりにエチルおよびプロピル基などが置換している場合には、これらの置換基も環化反応に関与して、対応するジヒドロフェナントレン誘導体を与えることが分かった。

第4章では、パラジウム触媒を用いた1,8-ジヨードナフタレンからの芳香環延長反応について述べられている。パラジウム触媒と銀塩の存在下、1,8-ジヨードナフタレンとアルキンとの反応から、対応するアセナフテン誘導体が良好な収率で生成することを見出した。興味深いことに、共役ジインを用いた場合には、両方のアルキン部位で反応が進行し、対応するアセナフテン2量体を与えた。この際、片方のアルキン部位のみで反応したアセナフテンの単量体は全く生成しなかった。

第5章は、パラジウム触媒によるジヨードビアリールからの芳香環増環反応について述べられている。先に著者らのグループでは、塩化クロムを用いることで、2,2'-ジハロフェニル誘導体とアルキンとの反応から、対応するフェナントレン誘導体が生成することを見出している。本研究では、パラジウム錯体を用いた触媒的な芳香環の増環反応を行った。

第6章は、結論である。本研究では、パラジウム触媒を用いた多環式芳香族化合物の新規合成反応を見出した。出発物として、種々のジヨードアレーン類を用いることで、ナフタレンおよびアントラセンなどのような直線型分子や、アセナフテン、フェナントレンといった非直線型の芳香環の構築が可能であった。また、ブチルリチウムを用いたジハロアレーンのホモカップリング反応からも、種々の多環式芳香族化合物を合成することができた。

以上のように、黄文迎君の研究では、既存の量論反応を、効率的な触媒反応へと改善し、さらにそれを応用した一連の多環式芳香族化合物の合成が行われている。また、それらの反応性および反応機構についての考察も成されており、種々の興味深い知見が見出されている。それらは、有機合成化学の今後の更なる発展に寄与するものと考えられる。従って、博士の学位に十分値するものと判断する。