

1-5. 芳香族不活性結合 (C-H および C-C) の切断を伴うカルボニル基導入反応

有機合成化学の分野では、炭素-水素 C-H 結合や炭素-炭素 C-C 結合のような不活性結合を切断し、その位置に官能基を導入することは重要な研究課題です。不活性結合を有する化合物は、活性化される前の化合物ですので入手は容易ですが、一方反応性に乏しく、あまり利用されていないことが多いです。ここでは、我々独自の合成手法である移動カルボニル化法(アルデヒド類の新合成反応)を、化合物の未利用部位(不活性結合)の官能基化の手段として適用した例を紹介します。

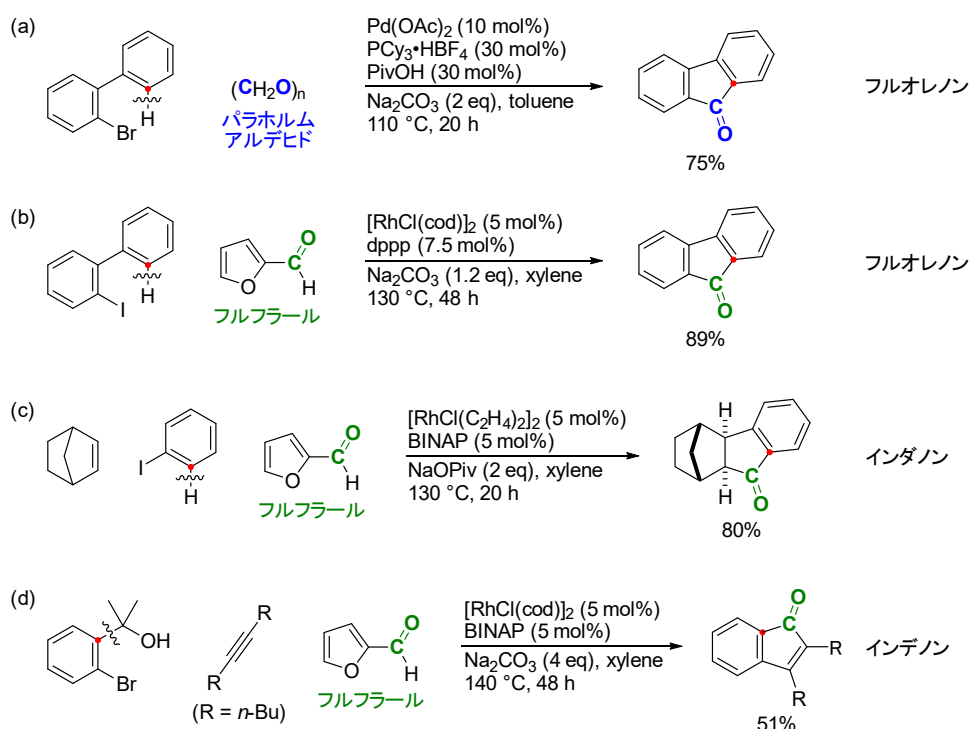


図11.

パラジウムとトリアルキルホスフィンから成る触媒条件の下で、2-ブロモビフェニルとパラホルムアルデヒドとを反応させると、フルオレノン誘導体が得られることが分かりました(図11a)。原料と生成物を並べてみると、ホルムアルデヒドのカルボニルが引き抜かれ、芳香族化合物の不活性 C-H 結合の切断部位にその CO 単位が導入されていることが分かります。すなわち、不活性結合の官能基化に、我々の開発した移動カルボニル化を適用できることを実証できました。同様の化学変換は、ロジウム錯体を触媒としても実施できません(図11b)。この場合、ホスフィン配位ロジウム錯体とホスフィンフリーロジウム錯体から成る複合触媒系が最も効率よく変換反応を触媒しました。この触媒系の場合、フルフラールが最も優秀なカルボニル源でした。フル

フルールは、バイオマス炭素資源から容易に誘導されるアルデヒドの一つであり、バイオマス資源の新しい利用法の例となります。

また、類似の触媒系を用いれば、フルールの脱カルボニル化を、ノルボルネンとヨードベンゼンとのカップリングと同時に進行させることができ、3成分環化カルボニル化が進行し、インダノン誘導体も合成できます(図11c)。

さらに、同様の移動カルボニル化反応は、炭素-炭素 C-C 結合の官能基化にも有効です。図11aやbと同様の触媒条件下で、第三級ベンジルアルコールをフルールと反応させると、アルコールの C-C 結合の切断を伴いながらアルキンとの3成分環化カルボニル化が進行し、インデノン誘導体を合成できます(図11d)。

上記の合成反応を活用して合成できる化合物はいずれも、 π 共役をより拡張した化合物合成の合成中間体として、また遷移金属錯体触媒の配位子として利用できます。これらをシンプルな原料から簡便に合成できる点でも、この手法の合成化学への貢献度は大きいと言えます。

Chem. Lett., **2016**, 45, 406–408.

Chem. Asian J., **2016**, 11, 2312–2315.

Adv. Synth. Catal., **2017**, 359, 240–245.

Chem. Lett., **2017**, 46, 926–929.