

パラジウム多核クラスター触媒を用いた不活性 C-H 結合の位置選択的活性化による直接カルボニル化法の開発と反応設計への応用

代表研究者 山本 結生
山梨大学 大学院 総合研究部 工学域 助教

研究要旨

遷移金属触媒による芳香族 C-H 結合活性化は、医薬品や機能性材料の効率的合成を可能にする重要な手法であるが、多くの場合、配向基や活性基を必要とし、適用範囲が制限されてきた。そこで本研究では、配向基を用いずに不活性な C-H 結合を位置選択的に活性化できる触媒系の構築を目的とした。具体的には、酢酸パラジウムから CO 雰囲気下で生成するパラジウム多核クラスターを触媒として用いた不活性 C-H 結合の位置選択的活性化による直接カルボニル化法の開発と反応設計への応用を目指した。その結果、本触媒系を CO/CO₂ 混合条件で用いることで、2,5-ジメチルチオフェンやフラン誘導体に対する C-H 結合の直接カルボニル化が円滑に進行し、配位点から離れた遠隔位 C-H 結合の選択的カルボキシル化を達成した。特に *p*-ベンゾキノン添加により反応時間短縮と収率向上が可能であることを明らかにした。さらに、チオフェン環に隣接してベンゼン環を有する 2,5-ジフェニルチオフェンを基質とした検討では、チオフェン環および芳香環の C-H 結合が段階的に活性化され、環化生成物が得られた。DFT 計算および NMR シミュレーションにより生成物構造を支持するとともに、電子密度分布解析から本反応の位置選択性の理論的解析を実施した。本研究は、Pd 多核クラスター触媒において配位と結合活性化が異なる金属中心で進行しうること示し、従来の単核錯体触媒では達成困難であった遠隔位 C-H 活性化や芳香環直接変換への新たな指針を与えるものである。今後、触媒系の一般化と収率向上を通じて、環境調和型分子変換法への展開が期待される。