

研究区分	教員特別研究推進 地域振興
------	---------------

研究テーマ	空気中の酸素を利用する含窒素ヘテロ環化合物の効率的合成法の開発				
研究組織	代表者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之
	研究分担者	所属・職名	静岡大学大学院総合科学技術研究科・教授	氏名	間瀬 暢之
		所属・職名		氏名	
		所属・職名		氏名	
	発表者	所属・職名	薬学部・准教授	氏名	小西 英之

講演題目

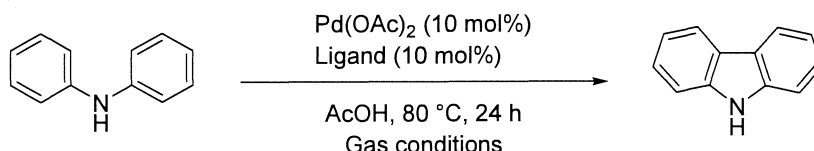
酸素を再酸化剤とする Pd 触媒的脱水素型分子内カップリング反応：配位子と酸素導入法の効果

研究の目的、成果及び今後の展望

酸素 (O₂) は、最も入手容易かつ最も環境負荷の低い酸化剤として注目されている。そこで筆者らは、空気中の O₂ を遷移金属触媒の再酸化剤として用いる C-H 結合部位の酸化的官能基化反応の開発が green sustainable chemistry の観点からも重要であると考え、開放系において O₂ により促進される Pd 触媒的脱水素型分子内カップリング反応の開発を目指して本研究を行った。

昨年度に続き、ジフェニルアミンをモデル基質とする脱水素型分子内カップリング反応において、種々の反応条件の検討を行った。Pd 触媒の再酸化を促進する配位子の探索を行ったところ、ある二座配位子を用いた場合に高収率で目的物が得られることを見出した。この配位子の利用により、過去の報告やこれまでの当研究室における検討において問題となっていた再現性の課題を解決できた。また、反応溶液中へのバブリングにより乾燥空気や酸素ガスを定速で導入する検討を行ったところ、有意な収率の増加が認められた。反応溶液中に酸素ガスを導入する条件を用いてジフェニルアミン類の基質一般性について検討したところ、中程度から良好な収率で対応する目的物を得たが、極端に電子不足または電子豊富な基質を用いる場合に収率が大きく低下する結果となった。本研究で得た知見は、触媒の再酸化が必要な遷移金属反応が、反応条件と O₂ 導入法の調整により高効率化できることを示した点で有用である。

特定の基質における収率低下の原因として、反応性の低さや基質の酸化による損壊が考えられるため、今後はより活性な触媒系の開発と酸素使用量の低減化について検討を行う。また、O₂ の供給法に関する反応工学的な検討や、カルバゾール以外の環構築反応への応用を計画している。



Gas conditions	Yield (%)
open-air (1 atm)	79
O ₂ bubbling (8.2 to 7.7 mL/min)	90