

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウム触媒による炭素 - 水素結合活性化に基づく単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応
Title(English)	
著者(和文)	菅拓也
Author(English)	Takuya Suga
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9711号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,鈴木 啓介,後藤 敬,大森 建
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9711号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学	専攻	申請学位 (専攻分野):	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	菅 拓也		指導教員 (主):	岩澤 伸治	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員 (副):	鷹谷 絢	
			Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「ロジウム触媒による炭素-水素結合活性化に基づく単純芳香族化合物の直接カルボキシル化反応」と題し、序論、本論二章、および総括から構成されている。

「序論」では、これまで単純芳香族化合物の炭素-水素結合活性化(C-H 結合活性化)に基づく有機金属求核種の発生法が確立されていないこと、ならびに二酸化炭素(CO₂)と反応しうる有機金属求核剤を触媒的に発生させた例もまた非常に限定されていることについて、これまで報告された例を紹介しながら述べた。また、これらを一つの触媒サイクルに組み込むことでベンゼンなどの単純芳香族化合物の触媒的カルボキシル化を行った例はこれまでになく、このような反応は合成化学的に大変興味深い分子変換法であると述べた。

「第一章 第一節」では、[RhCl(dcybe)]₂(dcybe = 1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン)とメチルアルミニウム反応剤を用いた単純芳香族化合物の触媒的カルボキシル化反応の条件最適化、ならびに基質一般性の検討を行った結果について述べた。まず、各種反応条件について検討を行い、溶媒量の単純芳香族化合物存在下、[RhCl(dcybe)]₂とメチルアルミニウム反応剤として AlMe_{1.5}(OEt)_{1.5}を用い、添加剤として DMA(*N,N'*-ジメチルアセトアミド)と TMU(*N,N,N',N'*-テトラメチル尿素)を加え 1 気圧の CO₂ 雰囲気下で加熱すると最も高い触媒回転数で反応が進行することを見出した。また本反応においては反応溶液と気相の接触面積が大きいほど酢酸が多く副生し、一方で目的の芳香族カルボン酸の生成が抑制されることを明らかにした。さらにその原因の解明を行い、CO₂の溶解速度が大きいほど C-H 結合活性化の鍵中間体である RhMe(dcybe)が芳香族化合物の C-H 結合の活性化を起こすよりも先に CO₂と反応し、その結果酢酸が生成したものと推定した。続いて基質一般性についても詳細な検討を行い、本反応がフルオロベンゼン、アニソールのような電子不足・電子豊富アレーンその他、ベンゾフランのようなヘテロ芳香族化合物やフェロセンにも適用可能であり、本反応の高い基質一般性を明らかにした。

「第一章 第二節」では、モデル錯体を用いて想定反応機構の各素過程を検証するとともに、触媒反応条件における詳細な反応機構解析を行った。まず C-H 結合活性化およびカルボキシル化の想定中間体 RhMe(dcybe)と RhPh(dcybe)のモデル錯体として RhMe(PCy₃)(dcybe)と RhPh(PCy₃)(dcybe)を設計し、その合成・単離に成功した。またそれらが実際に C-H 結合活性化・カルボキシル化に活性を示すことを明らかとし、さらにその反応速度解析を通じてこれらの反応が PCy₃の平衡的解離により生じた想定中間体 RhMe(dcybe)と RhPh(dcybe)を経由することを実験的に明らかにした。また、[RhCl(dcybe)]₂を用いた触媒反応条件において大きな速度論的同位体効果が観測されることを見出し、本反応の律速段階が C-H 結合活性化であることを明らかとした。さらに本反応においては触媒サイクル内に存在する各ロジウム錯体中間体と塩化アルミニウム種との間にトランスメタル化による平衡が存在し、そのため系中に存在する全てのロジウム錯体が専ら[RhCl(dcybe)]₂として存在し安定化されているという興味深い知見を得た。

「第二章」では、ロジウム触媒と塩基を用いた新たな形式の単純芳香族化合物の触媒的カルボキシル化反応の開発を行った。その結果、塩基存在下、基質としてベンゼン、触媒としてロジウム (I) 錯体を用いると目的の反応が進行することを見出した。さらに反応条件の最適化を行った結果、基質としてトルエンを用いてより高温で反応を行い、錯体に対し等モル量の PCy₃を添加することで触媒回転数 9 程度で対応するトリル酸を得ることに成功した。

「総括」では、本研究の知見をまとめるとともに、単純芳香族化合物と二酸化炭素とからのカルボン酸を合成する方法の開発に成功した意義について述べた。

以上、本論文では、ロジウム触媒とメチルアルミニウム反応剤を用いた単純芳香族芳香族のカルボキシル化反応の開発を行い、これまでにない高い一般性を有する反応を実現した。さらに、その反応機構解析を行い、本反応の詳細な反応機構を明らかとした。また、ロジウム錯体と塩基を用いたトルエンのカルボキシル化反応についても、触媒的な反応を実現することに成功した。これらの成果は C-H 結合活性化反応・CO₂変換反応に新たな方法論を提供するものである。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学)
学生氏名 : Student's Name	菅 拓也		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	岩澤 伸治
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	鷹谷 絢

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Transition-metal-catalyzed synthesis of carboxylic acids from hydrocarbons and CO₂ via C-H bond activation has been a formidable challenge in organometallic chemistry. In this thesis, Rh-catalyzed carboxylation of simple aromatic compounds with CO₂ was achieved. Furthermore, its detailed mechanism was also investigated.

Treatment of benzene with a catalytic amount of [RhCl(dcy₂)₂] (dcy₂: 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane) and AlMe_{1.5}(OEt)_{1.5} as a stoichiometric reductant in the presence of *N,N*-dimethylacetamide and *N,N,N',N'*-tetramethylurea under 1 atm CO₂ resulted in formation of desired benzoic acid (TON 37). A wide range of simple aromatic compounds was applicable to this reaction. For instance, alkyl-substituted arenes (cf. xylene), electron-deficient arenes (cf. fluorobenzene), electron-rich arenes (cf. anisole), heteroaromatic compounds (cf. benzofuran), and even ferrocene were carboxylated in a similar manner. Regioselectivity of this reaction was mainly determined by steric repulsion of each substituent, but ortho-position of fluorine atom and 2-position of heteroaromatic compounds were exceptionally preferred. Such selectivity is distinct from those of known carboxylation of aromatic compounds (Kolbe-Schmitt, Friedel-Crafts reaction), of which is determined by electron density of HOMO orbital of aromatic ring.

14-electron RhMe(dcy₂) and RhAr(dcy₂) were postulated to be the key intermediates of C-H bond activation and carboxylation. Detailed analysis of model compounds, RhMe(PCy₃)(dcy₂) and RhPh(PCy₃)(dcy₂) revealed that the C-H bond activation and carboxylation reaction included dissociation of PCy₃, strongly indicating they proceeded via the postulated intermediates RhMe(dcy₂) and RhPh(dcy₂). Furthermore, generation of acetic acid and methane under catalytic conditions also supported the intermediacy of RhMe(dcy₂). Because acetic acid should be derived from carboxylation of RhMe(dcy₂) and methane should be produced during the reaction of RhMe(dcy₂) and Ar-H to give RhAr(dcy₂).

Competition experiment between benzene and benzene-*d*₆ under catalytic conditions showed large KIE. It suggests the rate-determining step is the C-H activation step in this reaction.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).