

銅担持シリカメゾ多孔体を触媒とする 不均一系 Castro-Stephens カップリング

石谷暖郎・鈴木達也・陳ドウ・田中大士・岩本正和
東京工業大学資源化学研究所

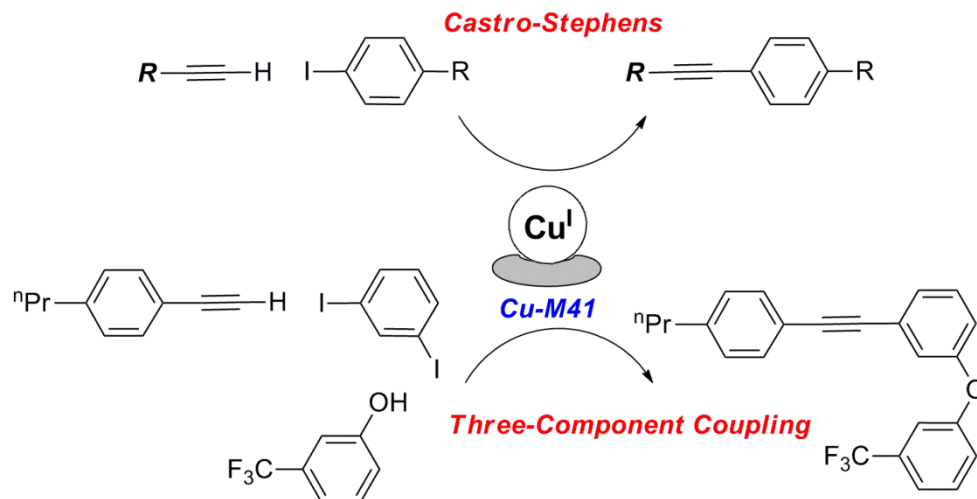
研究の背景

二置換アルキンの合成法として多用される菌頭カップリング反応は、元々銅アセチリドとハロゲン化アリールのクロスカップリング法（Castro-Stephens 反応）の改良版として開発された。希少金属依存からの脱却という観点から、Pd 錯体が本質的な役割を果たす菌頭反応に代わる、新たな触媒系の開発が重要である。均一系 Cu 化合物による触媒的 Castro-Stephens 反応は、1993 年以降数十例報告されてきたが、配位子フリー系や不均一系 Cu 触媒の例はほとんどない。また不純物量の Pd の触媒機能についてもまだ定量・解明できていない。

本研究の取り組み

- ✓ Cu イオン担持 MCM-41 (Cu-M41) が Castro-Stephens 反応の触媒となり得るか？
- ✓ 担持 Cu の触媒活性を活用した応用反応の可能性は？

本研究で明らかにしたこと



- ✓ Cu 担持シリカ化合物にはカップリング活性がある。なかでも Cu 担持シリカメゾ多孔体は高活性触媒となる。配位子は不要である。
 - 0.10~0.15 mmol/g の Cu 担持濃度が効果的。
 - 電子吸引性基置換のヨウ化アリールが反応に対して有利。
 - 触媒中に含まれる極微量 Pd は、本反応条件では効果的な触媒とならない。
- ✓ ジョードベンゼンのヘテロ二置換反応がワンポットで進行。Ullmann エーテル化を伴う三成分カップリング生成物を高選択的に合成できる。