

層状複水酸化物担持パラジウム触媒によるアクセプターレス脱水素芳香環形成反応

(東京大) ○金雄傑・山口和也・野崎京子・水野哲孝

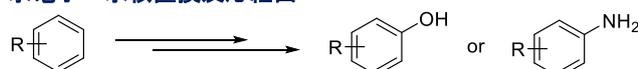
1. 背景

フェノールまたはアニリン類は最も重要な化学原料の一つである。これまでに様々な置換フェノール及びアニリン合成法が開発されてきたが、そのほとんどが芳香環への求電子或いは求核置換反応を駆使した方法であり、位置選択性の制御が困難であるため、合成化学の観点からアレーン以外の出発原料からの合成法の開発が極めて重要である (図 1)。

近年、シクロヘキサン環の脱水素芳香環形成反応が芳香族化合物の有力な合成手法として注目を集めている¹⁾。シクロヘキサノール或いはシクロヘキサノン

従来法

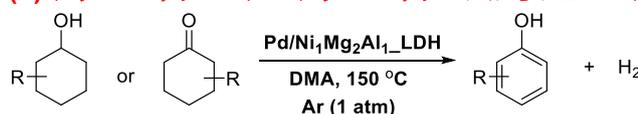
求電子・求核置換反応経由



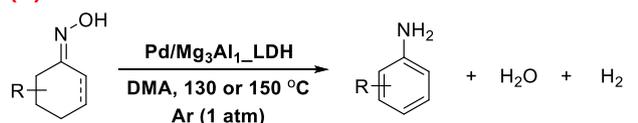
本研究

選択性の制御が困難

(A) シクロヘキサノール・シクロヘキサノンからフェノール



(B) シクロヘキサノンオキシムからアニリン



高収率・高選択性を実現!

図 1. フェノール及びアニリン合成法

(オキシム) は環上に位置選択的に置換基を導入することができ、その脱水素芳香環形成反応により位置選択的にフェノール或いはアニリンが合成可能である。しかし、従来の脱水素法は過激な反応条件、狭い基質適用性、或いは量論有機酸化剤が必要といった問題点がある。したがって、より温和な条件下で、特に水素アクセプターを用いない単純脱水素反応系の開発が環境調和型フェノール及びアニリンの合成法として切望されている。

2. 研究内容

本研究では、塩基性層状複水酸化物 LDH 担持 Pd 触媒を用いることにより、(A) シクロヘキサノール・シクロヘキサノンのフェノールへのアクセプターレス脱水素芳香環形成反応²⁾、及び (B) シクロヘキサノンオキシムから第一級アニリンへの選択的脱水素芳香環形成反応³⁾が効率よく進行することを見出した (図 1)。本反応系は幅広い基質適用性を示し、高い収率で対応するフェノール・アニリンを与えた。本脱水素反応系において、担体の塩基性が高活性・高選択性発現の鍵であることが明らかとなった。触媒は不均一系触媒として働き、活性の著しい低下なしで再使用可能であった。また、触媒調製法も非常に簡単であり、本反応系は合成化学において幅広い応用が期待される。

文献

- 1) A. V. Iosub, S. S. Stahl, *ACS Catal*, **6**, 8201 (2016)
- 2) X. Jin, K. Taniguchi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *Chem. Commun.*, **53**, 5267 (2017)
- 3) X. Jin, Y. Koizumi, K. Yamaguchi, K. Nozaki, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 13821 (2017)