

26Q-am013

Pd/C を触媒としたアルキンからジケトンへの変換反応

○田久保 優人¹, 森 重樹¹, 前川 智弘¹, 門口 泰也¹, 佐治木 弘尚¹(¹岐阜薬大)

【目的】ベンジル（ジベンゾイル）誘導体は imidazole 等ヘテロ環化合物の合成中間体や光増感剤として利用される。ベンジル誘導体はジアリールアルキンの酸化により合成することができるが、多くの手法が試薬の毒性や収率に問題を抱えている。近年では遷移金属を触媒とした方法が開発されているが、均一系触媒を使用するため、触媒の分離・回収が困難で生成物への残留金属が懸念される。今回工業的適用性に重点を置き、触媒の回収・再利用が容易で金属残留性が低い不均一系触媒を用いた、ジアリールアルキンの環境負荷低減型酸化反応の開発研究を行った。

【結果】ジフェニルアセチレン(1)を 5 mol % の 10% Pd/C とともに酸素雰囲気下、50% *t*-BuOH 中、80 °C で 24 時間加熱攪拌したところ、わずか 4% ではあるが目的とするベンジル(2)が得られた。この結果を受けて、活性炭担持型遷移金属触媒、反応温度及び触媒量の最適化を実施したところ、1 に対して 10 mol % の 10% Pd/C を使用し、DMSO を溶媒、反応温度を 120 °C とすることで、2 の収率が大幅に向上することが明らかとなった (86%)。さらに、本法を様々なジアリールアルキンの酸化に適用したところ、対応するベンジル誘導体が良好な収率で得られ本法の幅広い基質適用性を示すことができた。

