

担持ニッケル触媒を用いたアルデヒドの脱カルボニル反応

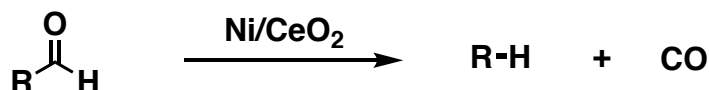
(東大院工¹⁾) ○松山 剛大¹・谷田部 孝文¹・山口 和也¹

Decarbonylation of Aldehydes Using Supported Nickel Catalysts (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Takehiro Matsuyama, Takafumi Yatabe, Kazuya Yamaguchi

Decarbonylation of aldehydes is an important reaction in various fields such as biomass conversion, biochemistry, and synthetic chemistry, which enables the temporary use of aldehydes as the traceless directing group to control regioselectivity.^{1), 2)} Decarbonylation of aldehydes has been developed typically using noble metal catalysts including palladium. However, there are still few reports on base metal-catalyzed decarbonylation. Recently, nickel complex-catalyzed aldehyde decarbonylation was reported while the substrate scopes were limited because of concomitant Tishchenko reaction.³⁾ In this study, we have successfully developed efficient decarbonylation of various aldehydes over CeO₂-supported nickel catalysts (Ni/CeO₂). Indeed, when using Ni/CeO₂ for the decarbonylation of 2-fluorencarboxaldehyde in toluene at 150 °C, fluorene was obtained in 84% yield. In the present system, a broader substrate scope was achieved without side reactions such as Tishchenko reaction, which has been an issue in the previously reported systems.

Keywords : *Heterogeneous Catalyst; Decarbonylation; Nickel; Aldehyde*

アルデヒドの脱カルボニル反応は、バイオマス転換や生化学において重要な反応であり、アルデヒドを一時的な配向基として位置選択性の制御に用いてから除去することを可能にするなど、有機合成化学においても有用な反応である^{1), 2)}。アルデヒドの脱カルボニル反応は主に Pd などの貴金属触媒を用いて開発されてきた。一方で、卑金属触媒を用いた脱カルボニル反応の報告は未だに数少なく、近年 Ni 錯体を用いた反応系が報告されているものの、ティシチェンコ反応が併発し基質適用性も限られている³⁾。本研究では、CeO₂担持ニッケル触媒 (Ni/CeO₂) を用いることで、様々なアルデヒドの高効率な脱カルボニル反応の開発に成功した。実際に 2-フルオレンカルボキシアリドの脱カルボニル反応を 150 °C、トルエン中、Ni/CeO₂ 存在下で 24 h 行った場合、フルオレンが 84%の収率で得られた。本反応系においては、従来の反応系の課題であったティシチェンコ反応のような副反応はほとんど進行せず、幅広い基質適用性を実現することに成功した。



1) H. Lu, T. Y. Yu, P. F. Xu, H. Wei, *Chem. Rev.*, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00153>.

2) A. Modak, D. Maiti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 21.

3) K. Ding, S. Xu, R. Alotaibi, K. Paudel, E. W. Reinheimer, J. Weatherly, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 4924.