

担持 Pd-固体酸混合触媒系による求核剤とアルカンの直接付加反応

(東工大物質理工¹・産総研再エネ²・JST さきがけ³) ○美崎 慧¹・高島 萌¹・南保雅之¹・眞中 雄一^{1,2}・本倉 健^{1,3}

Supported Pd-solid acid mixed catalyst system for direct addition reaction of nucleophile and alkane (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*Renewable Energy Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, ³*JST PRESTO*) ○Satoshi Misaki,¹ Moe Takabatake,¹ Masayuki Nambo,¹ Yuichi Manaka,^{1,2} Ken Motokura^{1,3}

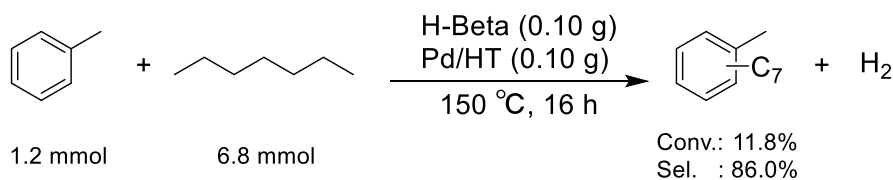
The direct inserting reaction of alkyl group into various nucleophiles by activating alkanes can reduce the synthesis step and the cost, unlike the conventional system using such as alkyl halide. Another advantage is that only hydrogen produced as a co-product.

We have reported that the dehydrogenative coupling reaction of benzene and alkane is accelerated by a supported Pd-solid acid mixed catalyst system¹. In this study, we report that the alkyl group can be inserted into various nucleophiles such as toluene and phenol instead of benzene directly in the mixed catalyst system. In particular, the supported Pd addition improved the toluene conversion from 0.2% to 11.8% and the target product selectivity from 6.9% to 86.0% in the reaction between toluene and *n*-heptane using H-Beta as the acid catalyst (150 °C, 16 h). We will report on substrate scope results in the presentation.

Keywords : Alkane; Nucleophile; Solid acid; Pd; Dehydrogenative coupling

アルカンを活性化し種々の求核剤へアルキル基を直接導入する反応は、従来のハロゲン化アルキル等を用いる系と異なり、合成ステップやコストの削減が可能である。また、本手法では副生成物として水素のみが生じるということも利点に挙げられる。

当研究室では、ハイドロタルサイト担持 Pd (Pd/HT) と固体酸の混合系で、ベンゼンとアルカンの反応が加速されることを報告している¹⁾。本研究では、ベンゼンに代わり、トルエンやフェノールなどの求核剤を用いても本混合触媒系によりアルカンを用いてアルキル基を直接導入できることを見出した。特に、酸触媒として H-Beta を用いたトルエンと *n*-ヘプタンの反応では、Pd/HT を添加することで、トルエン転化率が 0.2% から 11.8%、目的生成物選択率が 6.9% から 86.0% に向上した (150 °C, 16 h)。発表では、基質展開についても報告する。



Scheme

- 1) M. Takabatake, A. Hashimoto, W.-J. Chun, M. Nambo, Y. Manaka, K. Motokura, *JACS Au*, accepted.