ルテニウム触媒によるアルコールの直接アミノ化における MgO の効果

(東工大フロンティア研)○喜多 祐介・桑原 翠・鎌田 慶吾・原 亨和 Effects of MgO on Direct Amination of Alcohols over Ru Catalysts (*Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*) ○Yusuke Kita, Midori Kuwabara, Keigo Kamata, Michikazu Hara

Direct amination of alcohols requires harsh reaction conditions due to the high stability of alcohols and the low leaving ability of the hydroxy group. Recently, borrowing hydrogen methodology has been extensively explored because of the high atom economy. We developed that the supported Ru catalysts with MgO exhibited high catalytic activity for the direct amination of alcohols with ammonia to produce the corresponding primary amines in high selectivity. The advantage of the present catalyst is that Ru-MgO/TiO₂ did not require H₂ as opposed to the previously reported heterogeneous Ru catalysts. In this presentation, we will also discuss about the effects of MgO on the catalyst preparation and the reaction.

Keywords: Amination; Primary amine; Ruthenium; Borrowing Hydrogen

1級アミンは様々な変換反応が可能なことから医薬品やポリマーの合成中間体として汎用される化合物である。したがって、1級アミン合成法が数多く開発されている。近年、Borrowing Hydrogen 法と呼ばれるアルコールをアルキル源とするタンデム反応に注目が集まっている。本手法は、アルコールの脱水素、アンモニアとの脱水縮合とイミンの水素化により進行し、水のみを共生成物とすることから環境調和性に優れる。今回、担持ルテニウム触媒に MgO を共担持することにより高い活性と高い1級アミン選択性を示すことを見出したり。既報の担持ルテニウム触媒と異なり水素分子の添加を必要としない長所を有し、バイオマス由来化合物の変換反応にも高活性を示す。MgO の効果について詳細に検討し、ルテニウムの分散度とヒドリド種の水素化能に影響を与えることを明らかとしたので併せて発表する。

ROH + NH₃
$$\frac{\text{Ru-MgO/TiO}_2}{\text{toluene}}$$
 ROH RuH₂ R

1) Effects of ruthenium hydride species on primary amine synthesis by direct amination of alcohols over a heterogeneous Ru catalyst. Y. Kita, M. Kuwabara, S. Yamadera, K. Kamata, M. Hara, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9884.