

固体塩基のみを用いるキノリン誘導体のワンポット合成

(東工大物質理工¹・産総研再エネ²・JST さきがけ³) ○佐藤 吏沙子¹・小澤 奈央¹・眞中 雄一^{1,2}・本倉 健^{1,3}

Solid base catalyst for one-pot synthesis of quinoline derivatives

(¹*Schools 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*)○Risako Sato,¹ Nao Ozawa,¹ Yuichi Manaka,^{1,2} Ken Motokura^{1,3}

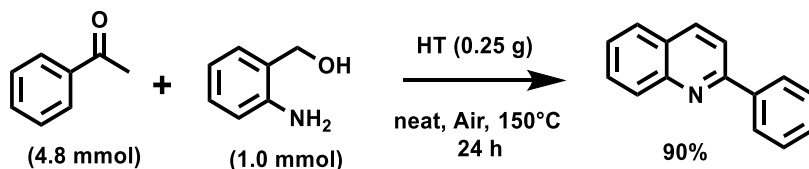
Hydrotalcite (HT)-supported Ru or Fe catalyst enables a one-pot synthesis of quinoline derivatives from carbonyl compounds and 2-aminobenzyl alcohol.¹⁻²⁾ In this study, we report the one-pot synthesis of the quinoline derivatives using only the solid base HT without transition metals.

Various HTs were synthesized by changing the preparation pH and Mg-Al ratio. The catalyst structure was analyzed by XRD and elemental analysis. In the reaction of acetophenone and 2-aminobenzyl alcohol, the HT with Mg-Al ratio of (3:1) showed the highest catalytic activity for the reaction to give 2-phenylquinoline, in 90% yield at 150 °C under solvent-free conditions. One-pot synthesis of quinoline derivatives through dehydrogenation of alcohols followed by cycloaddition reaction of ketones was achieved with only HT in the reaction. The reaction mechanism and catalyst structure will also be discussed in the presentation.

Keywords : One-pot synthesis; Quinoline derivatives; Hydrotalcite; Solid base

Mg と Al の複水酸化物であるハイドロタルサイト(HT)に Ru や Fe などの金属を担持させた触媒を用いて、キノリン誘導体がワンポットで合成できることが報告されている¹⁾²⁾。本研究ではこれらの金属を用いずに、HT のみを用いてキノリン誘導体のワンポット合成を試みた。

調製時の pH や Mg-Al 比を変えて種々の HT を合成し、触媒構造を XRD および元素分析などによって解析した。調製時の pH は組成や構造に影響を与えることが確認された。HT 前駆体の Mg-Al 比を 3 に固定し調製 pH を変化させたところ、pH9 以下では前駆体の Mg-Al 比と得られた HT の Mg-Al 比が異なっていたが、pH10 以上であれば得られた HT の Mg-Al 比もほぼ 3 となった。アセトフェノンと 2-アミノベンジルアルコールの反応では、調製時に pH11 で合成した HT(Mg-Al 比が 3:1)が 150°C、無溶媒条件にて 2-フェニルキノリンを収率 90%で与えた(Scheme)。この反応では、HT だけでアルコールの脱水素反応と続く環化反応が起こり、キノリン誘導体が合成されと考えられる。発表では想定される反応経路や触媒構造の詳細についても報告する。



Scheme

- 1) K. Motokura, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6029.
- 2) 小澤, 田, 眞中, 本倉, 日本化学会第 100 春期年会, **2020**, 3B9-30.