

イリジウム錯体触媒のスイッチング機能によるエステルとエーテルの合成反応の開発

(京大院人環¹) ○小野田 光貴¹・藤田 健一¹

Synthesis of Esters and Ethers by Switching of Catalytic Activity of Iridium Complexes
(¹Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

○Mitsuki Onoda¹, Ken-ichi Fujita¹

Esters and ethers are widely used in modern organic synthesis. In recent years, the synthesis of esters by dehydrogenative coupling of alcohols has been reported as environmentally benign reaction. Under this situations, if the same catalyst used in the dehydrogenative ester formation reaction can be used to selectively proceed with the dehydrative ether formation reaction by adding small differences in conditions, the significance of this reaction is expected to be high in terms of simplification of synthetic process.

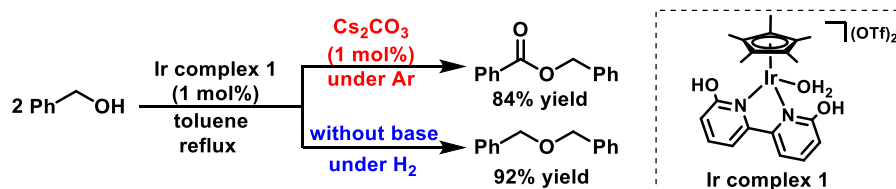
In this work, we have developed in selectively promoting the dehydrogenative esterification and dehydrative etherification reactions of various primary alcohols and found that we could produce different ester and ether products.

Keywords : Iridium; Ester; Ether; Dehydrogenation; Switching Catalyst

エステル、エーテル化合物は現代の有機合成において、広く使われており、多様な合成方法が開発されている。近年では環境調和性に配慮した、アルコールの脱水素的カップリングによるエステル合成が報告されている¹。一方で、エーテル類もまた、アルコールの脱水によるカップリングで合成することができる。

この時、脱水素的エステル化の際に用いた触媒を使い、わずかな条件の差で脱水的エーテル化反応を選択的に進行することができれば、新しい触媒設計や、プロセスの簡略化や、省資源化に繋がることが期待できる。本研究では原料として第一級アルコールを用い、同一のイリジウム錯体触媒を用いると、塩基存在下では脱水素的エステル化が、水素雰囲気下では脱水的エーテル化が選択的に進行することを見出した。

実際に、ベンジルアルコールの反応を、トルエン中、イリジウム錯体触媒 1 mol% 存在下で行うと、塩基として炭酸セシウムを 1 mol% 加えた場合では目的の安息香酸ベンジルが 84% の収率で得られた。さらに、塩基を加えずに、水素雰囲気下で反応を行った場合、ジベンジルエーテルが 92% の収率で得られた。



1) (a) S.-I. Murahashi, T. Naota, K. Ito, Y. Maeda, H. Taki, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4319. (b) J. Zhang, E. Balaraman, G. Leitun, D. Milstein, *Organometallics*, **2011**, 30, 5716. (c) S. Musa, I. Shaposhnikov, S. Cohen, D. Gelman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3533.