

## マイクロ波による $\text{In}^{3+}$ 固定化触媒を介した 1,3-ジカルボニル化合物のアルキンへの付加反応

(九大院農<sup>1</sup>・阪大院工<sup>2</sup>・JST さきがけ<sup>3</sup>) ○椿 俊太郎<sup>1,2,3</sup>・濱田 由紀<sup>2</sup>・水船 恭平<sup>2</sup>・西本 能弘<sup>2</sup>・安田 誠<sup>2</sup>

Microwave-assisted additions of 1,3-dicarbonyl compounds to alkynes via supported  $\text{In}^{3+}$  catalysts (<sup>1</sup>Graduate School of Bioresource and Bioenvironmental Sciences, Kyushu University, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>3</sup>JST PRESTO) Shuntaro Tsubaki<sup>1,2,3</sup>, Yuki Hamada<sup>2</sup>, Kyohei Mizufune<sup>2</sup>, Yoshihiro Nishimoto<sup>2</sup>, Makoto Yasuda<sup>2</sup>

Microwave irradiation directly supplies energy to solid catalysts suspended in organic solvents and accelerates chemical reactions. Microwaves have been found to be effective in the carbon-carbon bond formation of alcohols with dicarbonyl compounds via homogeneous Lewis acid catalysts.<sup>1)</sup> In this study,  $\text{In}^{3+}$ -substituted montmorillonite and zeolite catalysts<sup>2)</sup> were used for the addition of 1,3-dicarbonyl compounds to alkynes to improve microwave energy transfer to the Lewis acid catalyst. First, complex permittivity measurements using the cavity resonator perturbation method showed that cation-exchangeable montmorillonite and zeolite catalysts exhibit high microwave absorption due to ionic conduction. In addition, the microwave absorption was improved by decreasing the microwave frequency. We found  $\text{In}^{3+}$ -substituted montmorillonite was found effective for the addition of ethyl 2-methylacetoacetate to 1-heptyne under 915 MHz microwave irradiation. Highly selective microwave irradiation of the  $\text{In}^{3+}$ -substituted montmorillonite catalyst at 915 MHz was effective for accelerating the reaction.

**Keywords :** *Microwaves, Lewis acid, Montmorillonite, Zeolite*

マイクロ波は溶媒中の固体触媒に直接エネルギーを供給し、反応加速が生じる。これまでに、マイクロ波は均一系ルイス酸触媒を介したアルコールとジカルボニル化合物の炭素-炭素形成反応に有効であることが見出されている。<sup>1)</sup> 本研究では、ルイス酸触媒へのマイクロ波を選択的に集中させることを目的として、 $\text{In}^{3+}$ で置換されたモンモリロナイト触媒<sup>2)</sup>を調製し、アルキンへの1,3-ジカルボニル化合物の付加反応に用いた。空洞共振器摂動法を用いた複素誘電率測定から、モンモリロナイトやゼオライトなどのカチオン交換性の触媒がイオン伝導により高いマイクロ波吸収性を示した。さらに、マイクロ波周波数が低下することで、マイクロ波吸収性を向上し得ることを見出した。本触媒は、マイクロ波照射下において、1-heptyne への ethyl 2-methylacetoacetate の付加反応に有効であった。特に、本反応は従来の 2.45 GHz よりも低い 915 MHz のマイクロ波を用いた場合において、著しい収率の向上が見られた。915 MHz による  $\text{In}^{3+}$ 置換モンモリロナイト触媒への高選択的なマイクロ波照射が、反応加速を誘起していると考えられた。

1) S.A. Babu, M. Yasuda, Y. Tsukahara, T. Yamauchi, Y. Wada, A. Baba *Synthesis*. **2008**, 11, 1717.

2) K. Kaneda, K. Motokura, N. Nakagiri, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Green Chem.* **2008**, 10, 1231.