

Borrowing Hydrogen 法によるアルコール変換を可能とする不均一系マンガン触媒の開発

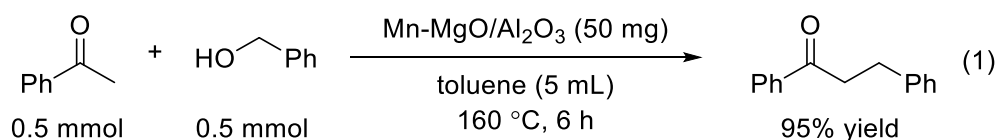
(東工大フロンティア材料研) ○喜多 祐介・桑原 翠・鎌田 慶吾・原 亨和
Development of Heterogeneous Manganese Catalysts for Alcohol Transformations through Borrowing Hydrogen Methodology (*MSL, Tokyo Tech*) ○Yusuke Kita, Midori Kuwabara, Keigo Kamata, Michikazu Hara

Borrowing hydrogen approach has attracted much attention as an atom-economical and low-energy consumption strategy for direct transformation of readily available alcohols. Any selective heterogeneous catalysts workable for it under mild conditions would be widely applicable to environmentally benign production of chemicals; however, mechanistic study rarely investigated probably due to the difficulty for the observation of active metal species on the heterogeneous catalysts. Here we report that manganese oxide-MgO mixture-deposited Al_2O_3 support ($\text{Mn-MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) acts as an effective heterogeneous catalyst for α -alkylation of ketones with alcohols. We proved the present reaction proceeded through borrowing hydrogen methodology by the direct observation of Mn-H intermediate. Mn-H species have been expected to generate by the dehydrogenation of alcohols on heterogeneous Mn catalysts although they had never been observed.

Keywords : *Manganese; Borrowing Hydrogen; Alcohol Transformation; Supported Catalyst*

Borrowing Hydrogen 法を用いたアルコール変換反応は、高い原子効率と水のみを共生成物とする環境調和性の高さから近年盛んに研究されている。特に、地球上に豊富に存在する非貴金属を用いた不均一系触媒開発が進められているが、反応機構解明に向けた検討は進んでいないのが現状である。

われわれは、不均一系ルテニウム触媒による Borrowing Hydrogen 法を利用したアルコール変換反応において MgO による高い促進効果を報告している¹⁾。この MgO の効果を不均一系マンガン触媒に適用することにより、アルコールをアルキル源としたケトンの α 位アルキル化反応が効率的に進行することを見出した(eq. 1)。既報の触媒系²⁾とは異なり、外部塩基の添加を必要としない特長を有する。アルコール吸着 IR 測定を行い、アルコールの脱水素によりマンガンヒドリド種が固体触媒表面で生成することを初めて証明した。



1) Y. Kita, M. Kuwabara, S. Yamadera, K. Kamata, M. Hara, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9884–9890.

2) Y. Qiu, Y. Zhang, L. Jin, L. Pan, G. Du, D. Ye, D. Wang, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3420–3427.