

ゼオライト触媒によるイミン合成に及ぼす活性化法の影響

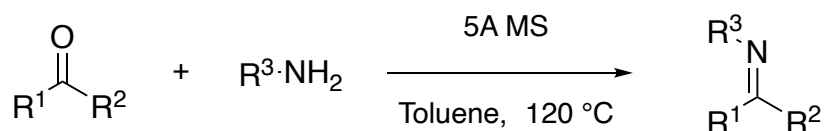
(東大院理) ○中島華子・増田隆介・安川知宏・山下恭弘・小林修

Effect of Activation Methods on Zeolites-Catalyzed Imine Formation (School of Science, The Univ. of Tokyo) ○ Hanako NAKAJIMA, Ryusuke MASUDA, Tomohiro YASUKAWA, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI

Molecular sieves as dehydrate agents are commonly used for synthetic organic chemistry and it sometimes works as acidic catalysts.¹⁾ However, yields of reactions sometimes depended on activation methods of molecular sieves,²⁾ which may cause reproducibility issues. Molecular sieves are also usually used for synthesis of imines and are especially useful for synthesis of ketimines from less reactive ketones.³⁾ However, there is no comprehensive study about activation methods of molecular sieves for synthesizing imines. We developed a method for preparation of molecular sieves with the highest activity for imine synthesis. Several control experiments revealed that not only dehydration ability but also acidic sites on molecular sieves were important for the activity. We prepared optimal molecular sieves that could synthesize several ketimines efficiently. Furthermore, we demonstrated the flow synthesis of ketimines using the activated molecular sieves.

Keywords: Molecular Sieves; Imine Synthesis; Solid Acids; Heterogeneous Catalyst; Zeolites

有機合成反応において、モレキュラーシーブは脱水剤としてしばしば用いられ、酸触媒として働く場合も知られている¹⁾。しかし、モレキュラーシーブの活性化条件により、収率が大きく異なる場合があり²⁾、再現性に問題を生じうる。イミン合成においてもモレキュラーシーブはよく用いられ、特に反応性の乏しいケトン由来のケチミン合成において有用である³⁾。しかし、イミン合成においてモレキュラーシーブの活性化条件の影響を体系的に研究した報告例はなかった。今回我々は、イミン合成に対して最も高い活性を持つモレキュラーシーブの活性化方法を開発した。種々の対照実験の結果から、脱水能だけではなく、酸点が必要であることを見出した。本法を用いることで、様々なケチミンを合成することができ、フロー法によるケチミン合成も行った。



1) N. Asakura *et al. Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 534.

2) T. Taniguchi *et al. Chem. Sci.*, **2016**, 7, 5148.

3) F. H. Westheimeb *et al. J. Org. Chem.*, **1971**, 86, 1570.