

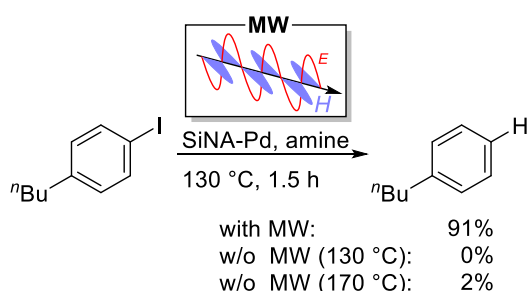
シリコンナノ剣山担持パラジウムナノ粒子触媒による水素不要なマイクロ波促進型ヨードアレン水素化分解

(理研 CSRS¹) ○松川 裕太¹・山田 陽一¹ Microwave Assisted Hydrogenolysis of Iodoarenes Catalyzed by a Silicon Nanowire Array-Stabilized Palladium without Hydrogen Gas (¹RIKEN CSRS) ○Yuta Matsukawa,¹ Yoichi, M. A. Yamada¹

Recently, we have reported a C-H activation of thiophenes and indoles, a Mizoroki-Heck reaction,¹ and a hydrogenation of alkenes^{2, 3} using a silicon nanowire array-Pd (SiNA-Pd) catalyst that is prepared from a silicon substrate by a chemical treatment followed by a deposition of palladium nano particles. Particularly, the Mizoroki-Heck reaction proceeded with several hundred-mol ppb of the catalyst. A decarboxylation of fatty acids using SiNA-Rh has also been reported where microwave effect was obviously observed.⁴ Here, a hydrogenolysis of iodoarenes using 500 mol ppm of SiNA-Pd under microwave irradiation at 130 °C was investigated. Owing to the presence of an amine, the reductive deiodination of 4-butyliodobenzene proceeded under ambient atmosphere with avoiding the use of explosive hydrogen gas to afford butylbenzene in 91% yield. No reaction proceeded in the absence of microwave, indicating drastic microwave effect. Substrate scope, functional group tolerance, and selectivity in halogen group will be shown.

Keywords : Hydrogenolysis; Silicon nanowire array; Microwave; Iodoarenes; Deiodination

我々はすでに、シリコン基板の化学処理によって作製した微細剣山状シリコン (SiNA) 担体上にパラジウムナノ粒子を担持させた SiNA-Pd 触媒の調製に成功し、チオフェン類やインドール類の C-H 活性化および触媒量 ppb オーダーでの溝呂木-Heck 反応¹、ならびにアルケンの水素化を達成している^{2, 3}。また、ロジウムを担持した SiNA-Rh 触媒による脂肪酸の脱カルボニル化では、顕著なマイクロ波効果が認められた⁴。今回我々は、還元剤のアミンおよび 500 mol ppm の SiNA-Pd 触媒存在下、マイクロ波加熱にて 130 °C の条件に 4-ブチルヨードベンゼンの還元的脱ヨウ素化が、空気雰囲気下かつ水素ガスなしで進行し、ブチルベンゼンが収率 91%で得られることを見出した。マイクロ波非照射下では反応が進行しなかったことから、マイクロ波効果が顕著に示された。基質適用範囲、官能基耐性、ならびにハロゲン基選択性について報告する。



- 1) Yamada, M. A. Y.; Yuyama, Y.; Sato, T.; Fujikawa, S.; Uozumi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 127–131. 2) Yamada, Y. M. A.; Baek, H.; Sato, T.; Nakao, A.; Uozumi, Y. *Commun. Chem.* **2020**, 3, 81. 3) Baek, H.; Sato, T.; Uozumi, Y.; Yamada, M. A. Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2021, 708–712. 4) Baek, H.; Kashimura, K.; Fujii, T.; Wada, Y.; Fujikawa, S.; Sato, T.; Uozumi, Y.; Yamada, M. A. Y. *ACS Catal.* **2020**, 10, 2148–2156.