

N-オキシラジカルを用いた空気酸化によるアルカンの脱水素反応

(東大院工) ○伊藤 佑・金 雄傑・野崎 京子

Aerobic Dehydrogenation of Alkanes with *N*-Oxyl Radicals (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Tasuku Ito, Xiongjie Jin, Kyoko Nozaki

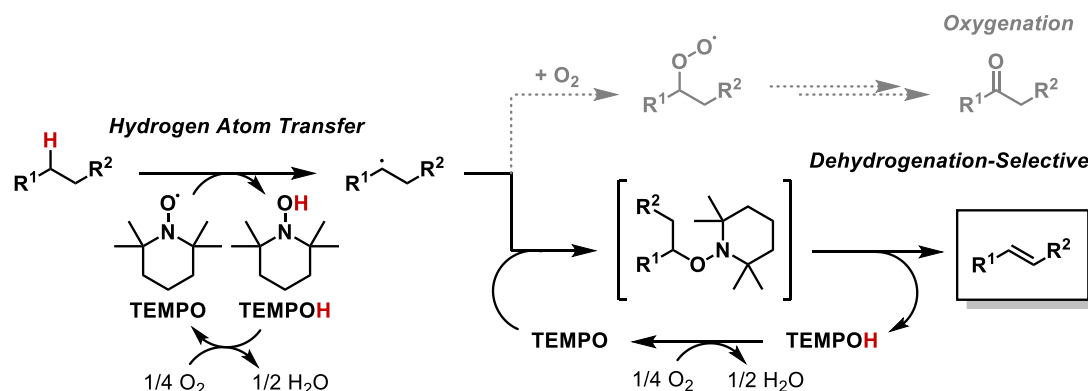
Dehydrogenation of alkanes is of significant importance in synthetic chemistry. Although molecular oxygen is an ideal oxidant in terms of green chemistry, its use as the terminal oxidant for alkane dehydrogenation is highly challenging due to the formation of ketones and alcohols *via* radical autoxidation of alkanes. In this study, we successfully developed the aerobic dehydrogenation of alkanes to alkenes using 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl (TEMPO) as the catalyst.

When ethylbenzene (15 mmol) was heated to 125 °C for 72 h in the presence of TEMPO (50 mol%) under neat conditions, styrene was obtained in 35% yield together with the formation of acetophenone in 7% yield. The reaction proceeds via the two sequential reactions: (i) alkyl radical intermediates generation by the hydrogen-atom transfer from alkane C–H bonds to TEMPO and (ii) trap of the alkyl radical by TEMPO and subsequent TEMPO-H elimination.

Keywords : Aerobic oxidation; Dehydrogenation; *N*-Oxyl Radical; Hydrogen Atom Transfer; Transition Metal Free

アルカンの脱水素によるオレフィン合成は重要である。分子状酸素はグリーンケミストリーの観点から理想的な酸化剤であるが、アルカンのラジカル自動酸化によりケトンあるいはアルコールが生成することから、アルカンの脱水素反応に用いることは困難である。本研究では *N*-オキシラジカル分子、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-*N*-オキシル(TEMPO)により、空気を酸化剤とするアルカンからアルケンへの脱水素反応が選択的に進行することを見出した。

エチルベンゼン (15 mmol)を TEMPO (50 mol%)存在下で 125 °C, 72 h 加熱したところ、脱水素生成物であるスチレンと酸素付加生成物であるアセトフェノンがそれぞれ収率 35%, 7%で得られた。反応は(i)アルカン C–H 結合から TEMPO への水素原子移動によるアルキルラジカル中間体の生成と、(ii)アルキルラジカルの TEMPO による捕捉と続く TEMPOH の脱離という 2 段階を経由して進行する。



1) A. Kumar, T. M. Bhatti, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357.

2) F. Recupero, C. Punta, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3800.