担持金触媒を用いるエステルとケトンの還元的クロスカップリング

(東京都立大学¹) ○清水美月¹・三浦 大樹¹・宍戸 哲也¹

Reductive cross-coupling between esters and ketones by supported Au catalysts (¹*Tokyo Metropolitan University*) OMizuki Shimizu,¹ Hiroki Miura,¹ Tetsuya Shishido¹

Since a variety of organic compounds, including biomass and plastic wastes, have C–O bonds, the transformation of stable C–O bonds in alcohols and their derivatives, such as esters and ethers, is crucial for realizing carbon neutrality. In this study, we demonstrated that supported gold catalysts enabled the efficient reductive cross-coupling between alkyl acetates and ketones.

The cross-coupling reaction between 1-phenylethyl acetate (1) and 9-fluorenone (2) took place in the presence of hexamethyldisilane as an electron source and supported Au catalysts to give the product (3) in a good yield. Furthermore, several C–O electrophiles other than alkyl acetates could also be used in the supported Au catalytic system. In addition, aldehydes in place of ketones were also applicable to the Au-catalyzed reductive cross-coupling.

Keywords: Reductive Cross-Coupling, Supported Au Catalysts

カーボンニュートラルの実現に向けて、バイオマスや廃プラスチックの活用が望まれている。それらは骨格内に多くの C-O 結合を含むことから、アルコールや、その誘導体であるエステル、エーテルが有する安定な C-O 結合の効率的な変換は極めて重要である。本研究では、優れた1電子移動能を示す担持金触媒を用いることで、ジシランを電子源とする酢酸エステルとケトンの還元的クロスカップリングが効率的に進行することを明らかにした。

担持金触媒存在下で 1-phenylethyl acetate (1) と 9-fluorenone (2) の反応を、hexamethyldisilane を電子源に用いて検討したところ、効率的に還元的な C-C 結合形成反応が進行し、目的のクロスカップリング体 (3) が良好な収率で得られた (Scheme 1)。本反応系は、酢酸エステル以外の C-O 求電子剤も適用可能であり、優れた基質適用性を示すことがわかった。加えて、アルデヒドもケトンに代わるカルボニル化合物として、本反応系に適用可能であることも明らかとなった。

Scheme 1. Reductive cross-coupling between alkyl acetate and ketone by supported Au catalyst