

2020/10/23 文献セミナー回答

水素化反応の基質適用範囲

レビューに様々な芳香環で適用した例が掲載されています。

Ref.) *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2557.

スライド 19

ルイス酸がフェノールと結合してる？

・ルイス酸が芳香環を活性化するようです。求電子芳香族置換反応によりルイス酸と結合する可能性も示唆されています。一時的に芳香族性が崩れて水素化反応が進行しやすくなっていると考えられます。

Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 8615.

J. Phys. Chem. A **1998**, *102*, 2253.

・触媒量のルイス酸で十分ということから Pd/C との相互作用があるのかもしれないです。

スライド 20～ *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9250.

溶媒、モレシーの効果は？

・溶媒によって大きく反応性が変わります。Glorius らの系とは違い、低極性の溶媒はあまり試されていないようですが、DCE を使った時には反応性が下がりカルボニルの還元も進行してしまいます。

・モレシーは水を抜くというよりもルイス酸もしくは触媒の活性向上に寄与しているのではないかと考えられます。(モレシーがなくても反応はいきますが選択性が減少します。フェノールの系では水を添加することで選択性が向上しています。)

カルボニルは還元されない？

・電子リッチなメタルは酸素親和性が下がるそうです。*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17180.

CAAC リガンドを用いた例

・レビュー→*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.

・Rh 錯体として利用したのは Zeng らが初めてのようです。

スライド 23

極性はこの順番？

Glorius らはこの順番で記載していますが、<https://www.shodex.com/ja/dc/06/0117.html> を参照してみてもいいと思います。

スライド 24

ヘキサフルオロシクロヘキサンの物性は？

・*Nat. Chem.* **2015**, *7*, 483. にその合成法および物性について述べられています。

・フッ素置換環状化合物は興味深い物性を示すようです。

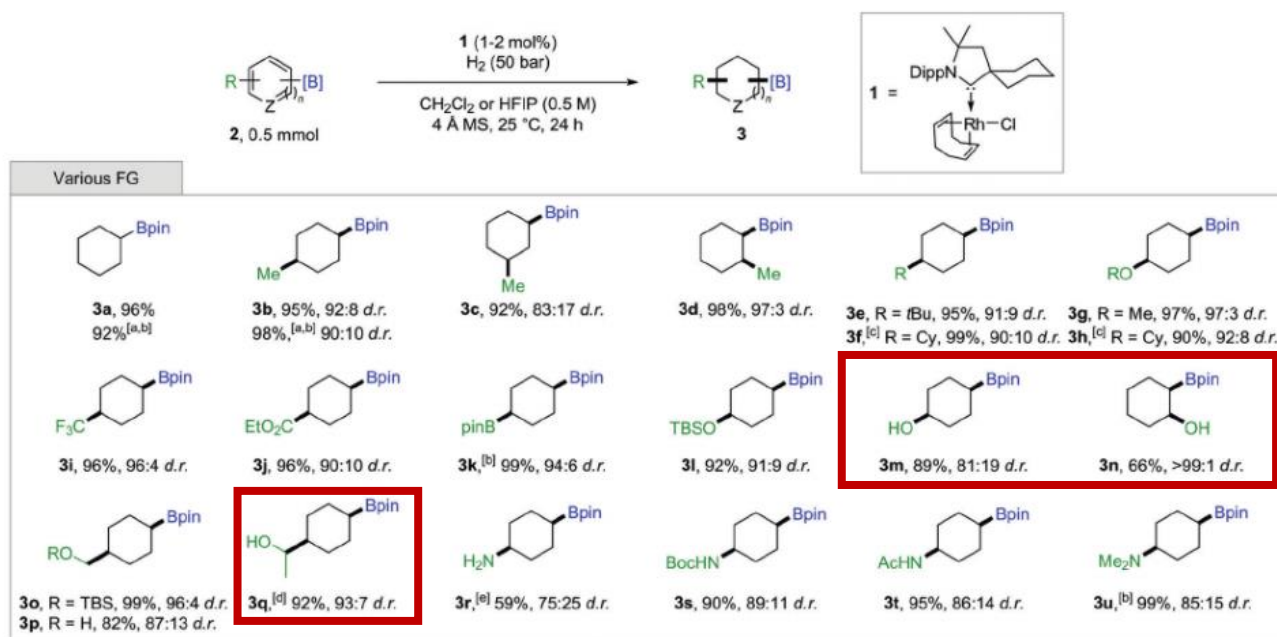
Ref.) *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 264., *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6141.

4 置換フッ素で収率が変わるのはなぜ？

・溶媒の濃度が脱フッ素化に大きな影響を与えます。溶媒の濃度が濃いと脱フッ素化の過程が進行しやすくなるようです。1,2,4,5 置換 (0.07M)、1,2,3,4 置換 (0.5M) になっており、1,2,3,4 置換体も濃度を薄くすれば収率の向上 (脱フッ素化の抑制) があるかもしれないです。

Glorius らの系でカルボニルが還元されてしまうのはなぜ？

・Glorius らの系 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6549.)



これは溶媒によって触媒活性種が異なることに起因するのではないかと考えられます。

・3m(DCM), 3n(DCM), 3q(HFIP) ↔ Zeng らの系 (TFE)

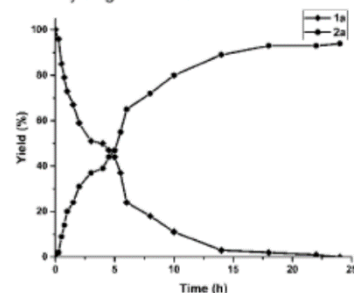
加えて水素圧が Glorius らの系の方が少し高いことも関係あるかもしれないです。

○Zeng らの系 (*J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9250., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6549.)

セミナー中ではややこしくなるかもしれないと思ひ省いたのですが、溶媒が TFE の時は触媒活性種が均一系触媒であることが示唆されています。

- ・mercury drop 実験では反応が進行。
- ・速度論解析ではインダクションピリオドがみられない。

(a) Reaction profile for hydrogenation of **1a**



反応を回していくうちに触媒活性種が不均一系に変化→カルボニルが還元されてしまう経路があるかも

しれないです。

(TFE と HFIP で変わるのかも怪しいですが溶媒効果が大きいようです)

スライド 33

Catalyst Poisoning Study の意図

Ref.) *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8441.

不均一触媒系か均一触媒系かを判断するためになされています。

触媒毒は金属表面に強く吸着することで、覆ってしまい活性を落とします。つまり金属と強く結合する分子が触媒毒となります。

mercury drop 実験では Hg(0)が金属 (0) ナノ粒子 (不均一系触媒) とアマルガムを形成することで触媒活性が阻害されますが、均一触媒系ではそのような効果は見られないようです。

チオフェン系の添加でも同様に不均一系触媒の活性を妨げますが、均一系触媒では影響を受けないことがあるそうです。

ただ再現性が低いいためかこの実験法だけで完全に不均一系か均一系かを判断することはないようです。触媒活性種の判断をする一つの判断材料として使うことが推奨されています。

シリカゲルの役割

シリカゲルは Rh 錯体前駆体がナノ粒子を形成する際に重要な役割を担います。

添加するシリカゲルの量によって、生成されるナノ粒子の大きさが変化することが述べられており、このナノ粒子のサイズ変化も反応性に関係することが確かめられています。

選択性に関してはナノ粒子のサイズおよびリガンドによる効果が高いのではないかと主張しています。