

Au/CeO₂ 触媒による *m*-フェニレンジアミン誘導体への 脱水素芳香環形成

(東京大) ○木村平蔵, 谷田部孝文, 山口和也

1. 研究背景

脱水素芳香環形成は、比較的置換基導入が容易なシクロヘキサノン類から様々な芳香族化合物を合成可能な環境調和的反応です¹⁾。特に二つの置換基がともに電子供与性基であるような *m*-二置換ベンゼンは、芳香族化合物を基質とする従来の手法では、*o*、*p*-配向性により合成が困難であることから、脱水素芳香環形成による合成が望まれます²⁾。しかし、one-step で求核剤を二つ導入して脱水素芳香環形成により *m*-二置換ベンゼンを合成する手法は達成されておらず、さらに *m*-フェニレンジアミン誘導体の合成は多段階合成においてもこれまで報告されていません。その原因として、フェノール、一置換ベンゼン等の副生により、生成物選択性の制御が困難であることが考えられます (図 1, byproduct)。

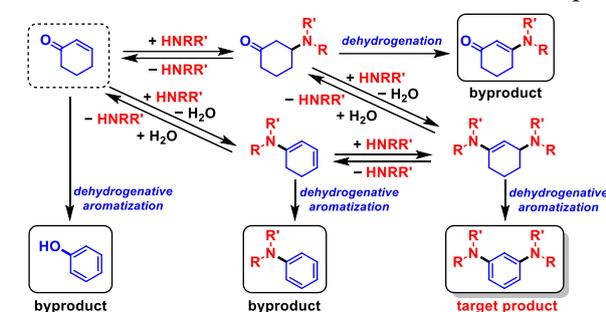


図 1. 本研究の課題

2. 研究内容

本研究では、CeO₂ 担持 Au ナノ粒子触媒 (Au/CeO₂) を用いることにより、シクロヘキサノンと求核剤であるアミンを基質とし、アミンがシクロヘキサノンに 1,2/1,4-付加したエナミン中間体を脱水素芳香環形成することで、空気中の酸素分子を酸化剤とした高収率かつ高選択的な *m*-フェニレンジアミン誘導体合成に初めて成功しました (図 2)。

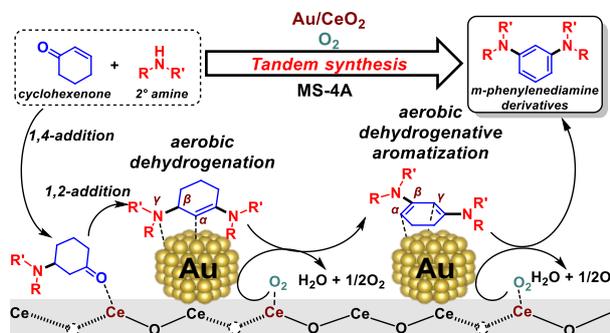


図 2. 本研究の概要

さらに反応条件の適切なコントロールによって、*N,N*-二置換アニリン、エナミンオンへの選択性スイッチも達成しました³⁾。詳細な反応機構検討から、Au ナノ粒子特有の性質によって中間体の脱水素選択性が発現していること、CeO₂ の担体効果は酸素酸化の促進とLewis酸点によるシクロヘキサノンへのアミンの 1,2/1,4-付加の促進であることが示唆されました。

文献

- 1) A. V. Iosub, S. S. Stahl, *ACS Catal.*, **6**, 8201 (2016).
- 2) R. Ali, R. Siddiqui, *Adv. Synth. Catal.*, **363**, 1290 (2021).
- 3) H. Kimura, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *ChemRxiv.*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-vs03b (2024).