

触媒量の DDQ 光触媒による芳香環 C-H アミノ化反応

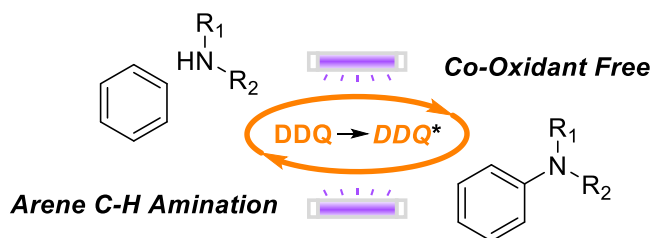
(東農工大院) ○中山 海衣・神谷 秀博・岡田 洋平*

Catalytic DDQ Photocatalysis: Direct Arene C-N Bond Formation (*Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Kaii Nakayama, Hidehiro Kamiya, Yohei Okada*

2,3-dichloro-5,6-dicyanoquinone (DDQ) is known as a powerful oxidant in synthetic organic chemistry. However, the requirement of adding more than stoichiometric amounts and the limited recycling methods of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-hydroquinone (DDQH₂) which is generated after DDQ oxidations are disadvantages in terms of environmental viewpoint and atom economy. To overcome this weakness, researchers have studied a co-oxidant that regenerates DDQH₂ into DDQ; particularly, *tert*-butyl nitrite (TBN) and molecular oxygen (O₂) co-oxidant system which was reported by Hu *et al.* has been used in catalytic DDQ oxidation.¹ Fukuzimi and Ohkubo *et al.* described the phenol synthesis using the combination of catalytic DDQ photocatalysts and the TBN/O₂ co-oxidant system.² Since we have been developing the reactions which are promoted by TiO₂ photocatalytic oxidation, TiO₂ may have the potential to re-activate DDQH₂ to DDQ. We report that direct arene C-N bond formation was serendipitously found by catalytic DDQ photocatalysts without co-oxidants.

Keywords: DDQ, Photocatalysis, Catalytic Amount, Arene C-N Bond Formation, Co-Oxidant

DDQ は有用な有機酸化剤として知られ、様々な有機合成反応に利用されている。しかしながら、一般的に量論量の添加が必要とされること、反応後に生成する DDQH₂ を再利用する手段が少ないことから、環境負荷やアトムエコノミーの観点で問題を抱えている。ゆえに、DDQ の添加を触媒量に抑えるため、系中で DDQH₂ を DDQ へと再生させる研究が盛んに進められている。現在よく用いられている手法は、Hu らによって報告された TBN と O₂ を組み合わせた再酸化システムであり、¹ さらに福住、大久保らは、TBN/O₂ 再酸化システムを用いた、触媒量の DDQ 光触媒によるフェノールの合成に成功している。² 我々のグループでは、酸化チタン光触媒による一電子酸化を起点として進行する反応開発を行っており、酸化チタン光触媒が TBN/O₂ の代替となって光励起 DDQ を触媒サイクルさせることが可能であると考えた。本発表では、意外なことに、再酸化剤の添加無しで触媒量の光励起 DDQ による芳香環 C-H アミノ化反応が観測されたため、その結果について報告する。



- (1) Shen, Z.; Dai, J.; Xiong, J.; He, X.; Mo, W.; Hu, B.; Sun, N.; Hu, X. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 3031–3038.
- (2) Ohkubo, K.; Fujimoto, A.; Fukuzumi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5368–5371.