

## 金ナノ粒子触媒を用いたカルボニル化合物の直接シリルエノールエーテル化

(信州大院総理工) ○町田 陸・浅尾 直樹

Gold nanoparticle-catalyzed direct synthesis of silyl enol ethers from carbonyl compounds  
(Graduate School of Science and Technology, Shinshu University) ○Riku Machida, Naoki Asao

Silyl enol ethers are key nucleophilic synthons in various organic reactions. Silylation of enolate ions is a most common synthetic method, but it needs a stoichiometric amount of bases for the formation of enolate ions from ketones. Some alternative base-free approaches have been reported with homogeneous catalysts so far, but only a few with heterogeneous ones. Here we report a new synthetic method of silyl enol ethers from ketones or aldehydes with disilanes by use of gold nanoparticles under neutral conditions.

A catalytic amount of titanium oxide supported gold nanoparticles (Au/TiO<sub>2</sub>) was added to a solution of cyclohexanone and hexamethyldisilane in 1,4-dioxane under an inert gas. The resulting mixture was heated at 80 degrees for 2 hours to give a desired product in 80 % yield. This method was applicable to various ketones or aldehydes and the corresponding products were obtained in moderate to good yields. The reaction is stopped by the addition of TEMPO, suggesting that a radical intermediate would be involved.

**Keywords :** gold nanoparticles; heterogeneous catalyst; neutral conditions; silyl enol ether

シリルエノールエーテルは、重要な求核性シントンとして様々な有機合成反応に利用されている。その合成方法は、エノラートイオンのシリル化反応が最も一般的であるが、ケトンからエノラートイオンを生成するために化学量論量の塩基が必要となる。これまでに均一系遷移金属触媒を用いた塩基不要の合成法がいくつか開発されてきたが、不均一系触媒を用いた例は少ない。今回我々は、金ナノ粒子触媒を用いることにより、ケトンやアルデヒドとジシランを用いた中性条件下で進行する新しい合成法を見出したので報告する。

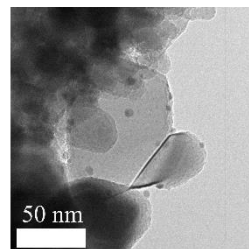


Fig. TEM image of Au/TiO<sub>2</sub>

シクロヘキサノンとヘキサメチルジシランの1,4-ジオキサン溶液に、酸化チタン担持金ナノ粒子 (Au/TiO<sub>2</sub>) を触媒量加え、不活性ガス雰囲気下で2時間80℃で攪拌したところ反応が進行し、シリルエノールエーテルが80%の収率で得られた。本手法は、様々なアルデヒドやケトンにも適用可能であり、対応する生成物が中程度から良好な収率で得られた。本反応の機構解明のため、TEMPOを加えたところ反応が停止したことから、本反応はラジカル中間体の関与が示唆された。

