

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870120

研究課題名(和文) アミノ基で修飾されたナノカーボンを利用した遷移金属錯体の合成と反応性

研究課題名(英文) Preparation and synthetic application of transition metal complexes based on aminated nano carbons

研究代表者

中島 一成 (NAKAJIMA, Kazunari)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10709471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属ポリピリジル錯体を光電子移動触媒として用いる反応系は、反応活性種となるラジカル種を効果的に発生させることのできる、有用な合成手法である。これまで、本研究代表者らはこの手法を用いた含窒素有機化合物の合成法の開発を行ってきた。そこで今回、我々はこの手法をナノカーボンの修飾に応用した。特異な性質をもつナノカーボンをアミノ基で修飾できれば、金属との複合化などを用いて、さらなる機能性分子として応用することができる。実際に、種々のアミンとフラーレンやコラニユレンとの反応の開発に成功した。また、本手法をジヒドロピリジンの炭素-炭素結合の切断にも応用することができた。

研究成果の概要(英文)：Photoredox catalysis using transition metal polypyridyl complexes has provided useful synthetic methods, because reactive radical species can be generated effectively. Our group have succeeded in application of this method toward syntheses of nitrogen-containing compounds. In this research project, we have envisaged this method is applicable to functionalization of nano carbons. Nano carbons are attractive motifs because of their unique properties, therefore, introduction of amine moieties to these motifs is interesting. In fact, we have succeeded in the functionalization of fullerene and corannulene. We have also succeeded in carbon-carbon bond cleavage of dihydropyridines based on a similar method.

研究分野：有機化学

キーワード：光電子移動触媒 ラジカル反応 アミン

### 1. 研究開始当初の背景

(1)遷移金属ポリピリジル錯体を光電子移動触媒として用いた有機合成反応は、反応活性種となるラジカル種を効果的に発生させることができる(図1)。そのため、近年、有用な有機合成手法として大きな注目を集めている。本研究代表者はこれまで、アミンの一電子酸化によって生成する $\alpha$ -アミノアルキルラジカルを鍵中間体とする種々の反応の開発に成功してきた。本手法は、従来の熱的反応系では制御の困難な $\alpha$ -アミノアルキルラジカルを、光反応系を用いて制御できる有用な手法である。

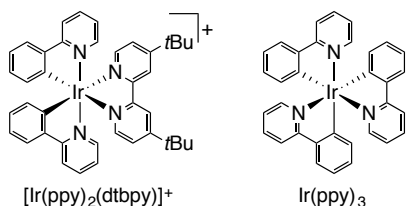


図1 光電子移動触媒の例

(2)フラレーンやカーボンナノチューブ、およびそれらの類似構造、部分構造に相当する縮環 $\pi$ 共役系(ナノカーボン)は、その $\pi$ 共役系に基づく興味深い物性を示すことが知られている。こうしたナノカーボンと遷移金属を複合させた化合物にも興味をもたれるが、そのような遷移金属との複合体を系統的に合成する手法は限られている。そこで、ナノカーボンの修飾により配位性官能基を導入することができれば、種々の遷移金属錯体を合成する有用な手法となると期待される。

### 2. 研究の目的

前述の研究背景を基に、今回、光電子移動触媒を用いて、 $\alpha$ -アミノアルキルラジカルを活性種とするフラレーンなどのナノカーボンの官能基化反応の開発を行う。得られた生成物を金属錯体の合成に応用しその反応性を明らかにする。また、本手法を活かして、関連する新規反応開発を行う。

### 3. 研究の方法

種々の光電子移動触媒として、様々なルテニウム(II)およびイリジウム(III)ポリピリジル錯体を用いて、種々のアミンとナノカーボンとの反応を検討する。特に $\alpha$ -アミノアルキルラジカルを発生させるためのアミンとして一般的な3級アミンのほか、 $\alpha$ -シリルアミンなどの利用を検討する。得られたアミノ基を有するナノカーボンは、アミン部位の金属への配位を利用して、種々の条件下、錯形成反応を検討する。

### 4. 研究成果

(1)はじめに、フラレーン( $C_{60}$ )と $\alpha$ -シリルアミンとの反応により、フラレーンの官能基化反応の開発に成功した。代表的な、反応結果を図2に示す。光電子移動触媒としてイリ

ジウム錯体触媒( $[Ir(ppy)_2(dtbbpy)][BF_4]$ )の存在下、フラレーンと1.5当量の $\alpha$ -シリルアミンとをオルトジクロロベンゼン(ODCB)-水溶液中で可視光照射を行った。その結果、 $\alpha$ -アミノアルキルラジカルがフラレーンに付加した化合物が41%収率で得られた。未反応のフラレーンを考慮した反応選択性は87%と極めて良好であった。反応機構について種々検討をおこなったところ、フラレーン上の水素は水由来であり、シリル基はシラノールに変換されていることが明らかとなった。生成物について、電気化学測定を行ったところ、同一分子からアミン部位の酸化とフラレーン部位の還元が観測された。これは、両極性分子として興味深い性質を示すことが明らかとなった。

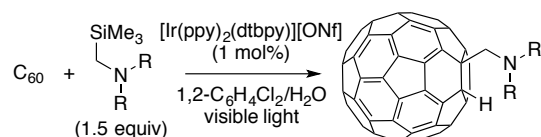


図2 フラレーンと $\alpha$ -シリルアミンとの反応

(2)コラニユレンはフラレーンの部分構造に相当する $\pi$ 共役分子である。そこで、次に、本反応手法をコラニユレンの官能基化反応に応用した。反応例を図3に示す。先ほどと類似の反応条件下、コラニユレンと $\alpha$ -シリルアミンとの反応を検討した。その結果、 $\alpha$ -アミノアルキルラジカルがコラニユレンに付加した生成物が良好な収率で得られた。コラニユレンの官能基化においては、辺縁部の炭素-水素結合の官能基化は多数知られているものの、 $\pi$ 共役系に対する付加反応はこれまでほとんど知られていない。また、本反応はコラニユレンにラジカルが付加した初めての例である。

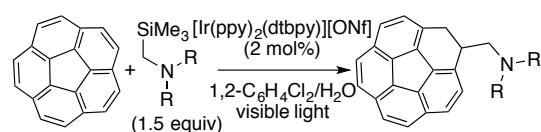


図3 コラニユレンと $\alpha$ -シリルアミンとの反応

(3)これまで、種々の3級アミンを用いた反応の開発を行ってきたが、2級アミン誘導体を用いた類似反応の開発には成功していなかった。そこで、2級アミン由来の $\alpha$ -シリルアミンを用いる反応の開発を検討した。図4に代表的な反応例を示す。この反応では、 $\alpha$ -シリルアミンと $\alpha,\beta$ -不飽和エステルとの反応で、 $\alpha$ -アミノアルキルラジカルが付加反応が進行する。その後、分子内環化反応が進行することで対応する多置換ラクタムが生成する。本手法は、医薬品などにおいて極めて有用なラクタムを簡便に合成できる有用な手法といえる。また、この反応では、基質を種々変更することで、対応するピロール合成にも

成功した。

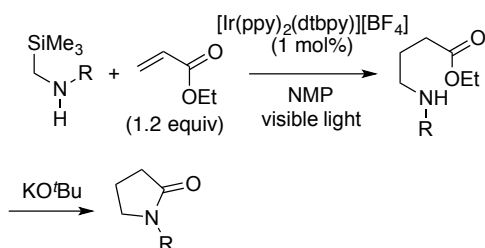


図4 2級 $\alpha$ -シリルアミンの利用によるラクタム合成反応

(4) これまでの反応では、光誘起電子移動による、アミンの一電子酸化を鍵として、 $\alpha$ -アミノアルキルラジカルを活性種とする反応を開発してきた。この手法は、アミンの一電子酸化の信頼性が高く、有用な方法であるが、反応点がアミンの $\alpha$ 位に限定されてしまっていた。そこで、アミンの一電子酸化を鍵とする、一般性の高い官能基化手法を開発するため、4-アルキル-1,4-ジヒドロピリジン骨格に着目した。4-アルキル-1,4-ジヒドロピリジン骨格は一電子酸化により、4位の炭素-炭素結合が切断し、芳香族化したピリジン誘導体が得られるとともに、アルキル基がアルキルラジカルへと変換される。ここで、得られたアルキルラジカルは種々の分子変換反応に応用できると考えられる。その一例として、今回研究代表者らはシアノアレーン類のシアノ基置換反応の開発に成功した。代表的な反応例を図5に示す。本反応では光触媒として、*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>が最も有効であった。また、DFT計算により、アルキルラジカルの生成過程を含む、詳細な反応機構を解明することにも成功した。本反応は異なるふたつの炭素-炭素結合を切断して組み替える興味深い反応といえる。

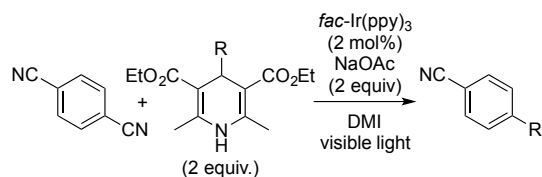


図5 シアノアレーンと4-アルキル-1,4-ジヒドロピリジンとの芳香族置換反応

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

① Yoshihiro Miyake, Yuya Ashida, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi, Visible Light-Mediated Addition of  $\alpha$ -Aminoalkyl Radicals to [60]Fullerene Using Photoredox Catalysts. *Chemistry - A European Journal*, **2014**, *20*, 6120-6125. DOI: 10.1002/chem.201304731. 査読あり

② Kazunari Nakajima, Mai Kitagawa, Yuya

Ashida, Yoshihiro Miyake, Yoshiaki Nishibayashi, Synthesis of Nitrogen Heterocycles via  $\alpha$ -Aminoalkyl Radicals Generated from  $\alpha$ -Silyl Secondary-Amines under Visible Light Irradiation. *Chemistry Communications*, **2014**, *50*, 8900-8903. DOI: 10.1039/C4CC03000A. 査読あり

③ Yoshihiro Miyake, Kazunari Nakajima, Yu Higuchi, Yoshiaki Nishibayashi, Synthesis and Redox Properties of PNP Pincer Complexes Based on *N*-Methyl-4,4'-Bipyridinium. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 4273-4280. DOI: 10.1002/ejic.201402349.

④ Kazunari Nakajima, Yuya Ashida, Sunao Nojima, Yoshiaki Nishibayashi, Radical Addition to Corannulene Mediated by Visible Light-Photoredox Catalysts. *Chemistry Letters* **2015**, *44*, 545-547. DOI: 10.1246/cl.150019. 査読あり

⑤ Kazunari Nakajima, Sunao Nojima, Ken Sakata, Yoshiaki Nishibayashi, Visible-Light-Mediated Aromatic Substitution Reactions of Cyanoarenes with 4-Alkyl-1,4-dihydropyridines through Double Carbon-Carbon Bond Cleavage. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 1028-1032. DOI: 10.1002/cctc.201600037. 査読あり

〔学会発表〕(計5件)

① 遷移金属ポリピリジル錯体を用いた光誘起電子移動によるフラレーンの官能基化反応の開発、○中島一成、芦田裕也、三宅由寛、西林仁昭、「第3回 JACI/GSC シンポジウム」、A-66、東京国際フォーラム、2014年5月23日。

② 光誘起電子移動を鍵とする $\checkmark$ -シリル2級アミンを用いた含窒素ヘテロ環合成反応の開発、○中島一成、北川舞、芦田裕也、三宅由寛、西林仁昭、「第67回有機合成化学協会関東支部シンポジウム(横浜シンポジウム)」、B23、慶應義塾大学理工学部矢上キャンパス、2014年5月17日。

③ 光誘起電子移動を用いたジヒドロピリジン誘導体とシアノアレーン誘導体の連続的な炭素-炭素結合の切断に基づく芳香族置換反応の開発、○野島順、中島一成、西林仁昭、「日本化学会第95春季年会」、3E5-13、日本大学理工学部船橋キャンパス、2015年3月28日

④ Visible light-mediated aromatic substitution reactions of cyanoarenes with dihydropyridines via dual

carbon-carbon bond cleavage, ○Sunao Nojima, Kazunari Nakajima, Yoshiaki Nishibayashi, *2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, ORGN No. 1022, Honolulu, Hawaii, December 18, 2015.

⑤ 遷移金属-光酸化還元協同触媒系を利用するハロゲン化アリールと 4-アルキル-1,4-ジヒドロピリジン誘導体を用いたクロスカップリング反応の開発、○野島順、中島一成、西林仁昭、「日本化学会第 96 春季年会」、3J2-33、同志社大学京田辺キャンパス、2016 年 3 月 26 日

〔図書〕  
該当なし

〔産業財産権〕  
該当なし

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://webpark1495.sakura.ne.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中島 一成 (NAKAJIMA, Kazunari)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：10709471