

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		機能性分子の直接合成を指向した π 電子系芳香環の直接的アミノ化反応の創生			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of direct synthesis of functional materials through amination of π aromatics			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓) ムラカミ	名) ケイ	研究期間 B	2015 ~ 2017 年
	漢字 CB	村上	慧	報告年度 YR	2017 年
	ローマ字 CZ	Murakami	Kei	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学トランスフォーメティブ生命分子研究所・特任准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>π 電子系芳香環に代表される機能性有機化合物は様々な分野で応用されており、特に窒素原子が導入された芳香環コアは機能の宝庫として注目されている。これらの新たな合成法の開発は、既存の機能性有機化合物を簡便に合成することにとどまらず、新しい有機エレクトロニクス材料の迅速探索を可能にする。本研究では、π 電子系芳香環の直接的アミノ化反応を開発し、新たな機能性分子の創生を行なった。2015年に報告した銅触媒を用いる直接的アミノ化反応において、窒素ラジカルが活性種として生じていることがすでにわかっていた。この知見を元に、新しく光反応に着目して、触媒反応開発を行った。反応系を設計するにあたり、窒素上にハロゲンをもたない単純なスルホンイミドを用いる酸化的な反応条件の検討を重点的に行った。検討の結果、適切な超原子価ヨウ素分子を酸化剤、ルテニウムを触媒し、青色光照射下、単純なスルホンイミドから活性種であるイミジルラジカルが発生し、芳香族の直接イミド化が進行することが明らかになった。本反応の適用範囲は広く、様々な多環芳香族炭化水素やヘテロ芳香環を高い位置選択性でイミド化することができた。さらに、これまでの銅触媒イミド化反応では導入できる置換基がジフェニルスルホンイミドに限られていたが、本手法を用いることにより、様々なスルホンイミド基の導入が可能になった。これにより得られた芳香族スルホンイミドはエチレンジアミンと反応することにより、スルホンアミドに誘導可能である。電気化学的手法を用いて反応機構の解析を行い、詳細な情報を得た。</p>					
キーワード FA	直接アミノ化	芳香環	触媒	イミド	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Aromatic C-H amination: a radical approach for adding new functions into biology- and materials-oriented aromatics							
	著者名 ^{GA}	K. Murakami, G. J. P. Perry, K. Itami	雑誌名 ^{GC}	Organic & Biomolecular Chemistry					
	ページ ^{GF}	6071~6075	発行年 ^{GE}	2	0	1	7	巻号 ^{GD}	15
雑誌	論文標題 ^{GB}	Catalytic Dehydrogenative C- H Imidation of Arenes Enabled by Photo-generated Hole Donation to Sulfonimide							
	著者名 ^{GA}	K. Murakami, K. Itami <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	Chem					
	ページ ^{GF}	383~392	発行年 ^{GE}	2	0	1	7	巻号 ^{GD}	2
雑誌	論文標題 ^{GB}	Direct Coupling of Naphthalene and Sulfonimides Promoted by DDQ and Blue Light							
	著者名 ^{GA}	K. Murakami, K. Itami <i>et al.</i>	雑誌名 ^{GC}	Chem. Lett.					
	ページ ^{GF}	1014~1016	発行年 ^{GE}	2	0	1	7	巻号 ^{GD}	46
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Functional π -aromatic organic molecules are applied in various fields. Especially, aromatic molecules functionalized with nitrogen (=arylamines) have been drawing significant attention. The development of new synthesis allows us to search for new organic electronics materials. In this study, we developed a direct amination reaction of π -aromatics, and we created novel functional molecule by design of new catalyst. In our previous studies on copper-catalyzed C-H amination, nitrogen radicals were generated as key active species. Based on this finding, we focused on the photoredox-catalyzed reaction to develop new catalytic reaction. In designing the reaction system, we focused on investigation of oxidative reaction conditions using simple sulfonimide. As a result of study, we found ruthenium-catalyzed C-H imidation with simple sulfonimides under irradiation of blue light. The scope of this reaction is wide and various polycyclic aromatic hydrocarbons and heteroaromatics can be functionalized with high regioselectivity. Furthermore, introduction of various sulfonimide groups were possible. The aromatic sulfonimide thus obtained can be derivatized into sulfonamide by reacting with 1,2-ethylenediamine.