

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		光誘起電子移動による反応性中間体の制御に基づく含窒素化合物の変換反応の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of Photocatalytic Transformation of Nitrogen-Containing Compounds Based on Control of Single Electron Transfer Process			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)ミヤケ	名)ヨシヒロ	研究期間 B	2013 ~ 2015 年
	漢字 CB	三宅	由寛	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Miyake	Yoshihiro	研究機関名	名古屋大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		名古屋大学大学院工学研究科・准教授			
概要 EA (600 字～800 字程度にまとめて下さい。) 含窒素化合物は機能性材料や生理活性物質に広く用いられる骨格であるため、その選択的な官能基化や骨格変換反応の開発は新しい合成経路の構築につながるため重要である。最近、我々は光誘起電子移動によるアミンの一電子酸化過程に着目し、含窒素化合物の炭素-水素結合、炭素-ケイ素結合、炭素-炭素結合の選択的切断を伴う官能基化法の開発を行っている。本研究ではそれを利用した含窒素複素環のワンポット合成を行った。 これまで、二級アミンの一電子酸化を行った場合アミニウムラジカル生成後、窒素上の水素が脱離しアミニルラジカル生成が優先し、付加反応が進行する事が知られている。また、熱的条件下では二級アミンが求核剤として働き、アザ Michael 付加反応が進行するため、同様の生成物のみが得られる。我々はα-シリルアミンを用いる事でα-アミノアルキルラジカルが選択的に生成し、付加反応が進行すると考えた。得られた付加体は反応活性は N-H 結合を持つため更なる変換が可能になる。 実際、二級のα-シリルアミンとマロン酸エステル由来の電子不足アルケンとを光電子移動触媒存在下で反応させ、ワンポットで塩基を作用させたところ、分子内環化が進行し、期待通りピロリドン誘導体が良好な収率かつ高いジアステレオ選択性で得られた。本反応はケトエステルに適用でき、ワンポットで四置換ピロールの合成も可能であった。					
キーワード FA	含窒素化合物	光誘起電子移動	光電子移動触媒		

(以下は記入しないで下さい。)

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下さい。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	～	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
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}

Recently, we have developed visible-light-mediated functionalization of nitrogen-containing organic compounds. These reactions include photoinduced electron transfer as a key step, where the fragmentation of aminium radicals generated from one electron oxidation of amines provides the corresponding α -aminoalkyl radicals and aminobenzyl radicals and they work as reactive intermediates. Here, we have succeeded in the synthetic use of α -aminoalkyl radicals derived from α -silyl secondary-amines toward addition to α,β -unsaturated carbonyl compounds under photoinduced electron transfer conditions. The resulting γ -aminocarbonyl compounds are readily converted into the corresponding nitrogen heterocycles such as γ -lactams and pyrroles in one-pot process.