

N-2

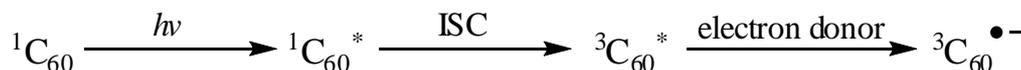
C₆₀ を光酸化還元触媒として用いる C-C 結合生成
C-C bond formation reaction using C₆₀ as a photoredox catalyst

○ 山崎雄太¹, 早川麻美子², 青山忠³, 大内秋比古³Yuta Yamazaki¹, Mamiko Hayakawa¹, Tadashi Aoyama³, Akihiko Ouchi³

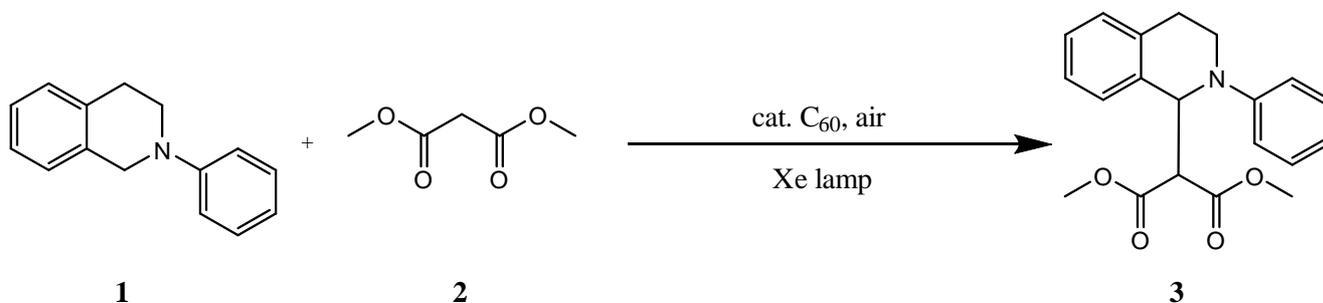
C₆₀ was used as a new photoredox catalyst for a C-C bond formation using visible light. The efficiency of the C-C bond formation between 2-aryl-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinoline (**1**) and dimethyl malonate (**2**) was optimized, which gave high selectivity in the reaction.

1. 緒言

近年、有毒なラジカル開始剤や紫外光を使用しないため、可視光を利用する光酸化還元触媒による新たな C-C 結合生成反応の研究が活発に行われている¹。そこで我々は従来は可視光酸化還元触媒としては用いられていない炭素のみから成る C₆₀ に着目した。C₆₀ は光照射すると三重項励起状態(³C₆₀^{*})となり、電子供与体により一電子還元されて ³C₆₀^{•-} が生成することが知られている²。

Figure 1. Single electron transfer to triplet C₆₀

我々は2-アリル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(**1**)とマロン酸ジメチル(**2**)の反応に 530 nm 以上の光を用いて C₆₀ が可視光酸化還元触媒として用いられることを見出した(Figure 2)。しかし、この反応は C₆₀ が空気中の酸素により酸化され、**3** を合成する反応性と C₆₀ の回収率が低いものであった。

Figure 2. Reaction of **1** and **2** using C₆₀ as a visible light photoredox catalyst

そこで本研究では反応性と C₆₀ の回収率の向上について検討した。

2. 実験操作

パイレックス製 20 ml ナスプラスチックに C₆₀、2-アリル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(1.25 mmol)、マロン酸ジメチル(6.25 mmol)、[酸化剤 (1.25 mmol)、塩基 (1.25 mmol)] を加えた。酸化剤を使用する際は、この溶液を氷水浴中で減圧・超音波処理(<0.02 MPa, 5 s) と窒素導入する操作を 10 回繰り返し、酸素を除去した。

この反応溶液に 500 W キセノンランプの光を 15 cm の水フィルター、および W-530 カットオフフィルターを通して照射した(カットオフフィルター未装着時光強度 30 mW/cm²)。反応後、および **2** をロータリエバポレーター(75 °C, 100 hPa, 15 min → 130 °C, 15 hPa, 15 min)で除去し、メチルナフタレン(1.25 mmol) を内部標準として ¹H-NMR により生成物の変換率、収率を求めた。

1 : 日大理工・院 (前)・応化 2 : 日大理工・研究員・応化 3 : 日大理工・教員・応化

3. 結果及び考察

まずマロン酸ジメチルの当量数を変えて反応性の検討を行った。マロン酸ジメチルの当量数を増やすほど反応性が下がったが、高い選択性が得られマロン酸ジメチル 6.25 mmol で変換率 9.1%, 収率 8.6%, 選択率 95%, C₆₀回収率 2% となった。しかし、マロン酸ジメチルの当量数を増やすと C₆₀ の回収量が増えた。これはマロン酸ジメチルの当量数を増やすと C₆₀ の溶解性が下がるためと考えられる。次に C₆₀ の当量数の検討を行った。トルエン溶媒中で C₆₀ の当量数を増やしたところ反応性の向上は見られなかったが、C₆₀ の回収量が向上した。これは溶解しなかった C₆₀ がそのまま残存したためと考えられる。次いで C₆₀ をより溶解する 1,2-ジクロロベンゼンと極性溶媒のジメチルホルムアミドを用いて反応を行った。1,2-ジクロロベンゼンを用いても、トルエンと反応性は変わらず、C₆₀ の当量数を増やすと変換率が向上したが選択性は低下した。ジメチルホルムアミドを使用した場合には C₆₀ の溶解性が低いため反応はあまり進行せず、C₆₀ の回収率が向上した(変換率 0.7%, 収率 0.7%, 選択率 100%, C₆₀回収率 36%)。そこで C₆₀ を溶解する二硫化炭素とジメチルホルムアミドの混合溶媒(1:1)を用いると反応性が向上したが C₆₀ の回収率は低下した(変換率 4.9%, 収率 4.5%, 選択率 92%, C₆₀回収率 0.1%)。以上のことより C₆₀ が溶解するほど反応性が向上するが、C₆₀ の回収率が低下することがわかった。

次いで、反応に影響を与えと考えられる塩基と、酸素の代わりとなる酸化剤の検討を行った。まず空气中で塩基としてトリエチルアミン、2,6-ルチジン、炭酸カリウムを用いて反応を行ったところ、炭酸カリウムを用いたとき反応性の向上が見られた(変換率 12.4%, 収率 11.1%, 選択率 90%, C₆₀回収率 44%)。窒素雰囲気下で酸化剤として *m*CPBA、ニトロベンゼン、*t*-BuOOH、*t*-Bu₂O₂ を用いて反応を行ったところ、ニトロベンゼン、*t*-BuOOH で高い選択性が見られ、C₆₀ の回収率は向上した。(ニトロベンゼン: 変換率 1.1%, 収率 0.9%, 選択率 82%, C₆₀回収率 78%, *t*-BuOOH: 変換率 2.8%, 収率 2.7%, 選択率 96%, C₆₀回収率 82%)。そこで、窒素雰囲気下で塩基として炭酸カリウム、酸化剤として *t*-BuOOH を用いて反応を行ったところ、反応性が向上し C₆₀ の回収率も高くなった(変換率 7.6%, 収率 6.9%, 選択率 91%, C₆₀回収率 81%)。また、光の強度を 2.5 倍にすると反応性が向上した(変換率 10.3%, 収率 9.4%, 選択率 91%, C₆₀回収率 77%) (Figure 3)。

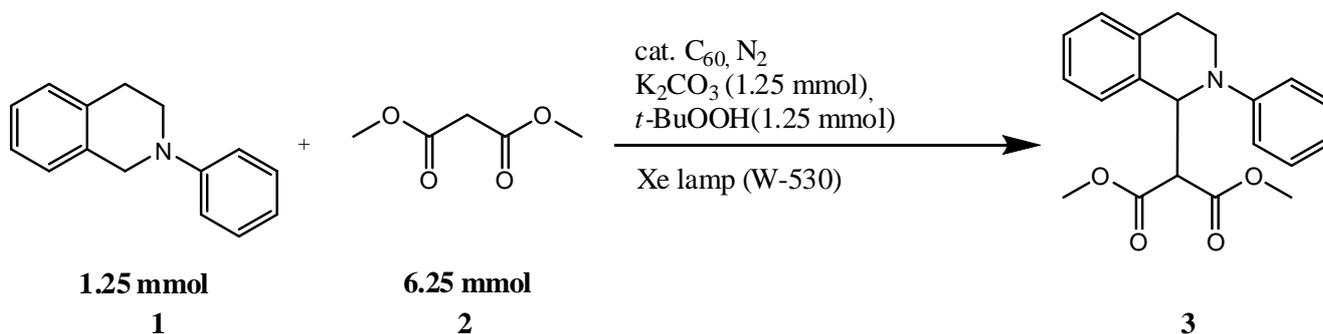


Figure 3. Reaction of **1** and **2** using C₆₀, K₂CO₃ and *t*-BuOOH

4. 結言

窒素雰囲気下で塩基として炭酸カリウム、酸化剤として *t*-BuOOH を用いると反応性と C₆₀ の回収率が向上した。

5. 参考文献

- [1] (a) P. H. Durga, K. Burkhard, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 3852-3855.
 (b) Q. Liu, Y. Li, H. Zhang, B. Chen, C. Tung, L. Wu, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 620-627.
 [2] J. W. Arbogast, C. S. Foote, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2277-2279.