

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フォトレドックス触媒による炭素－炭素不飽和結合のトリフルオロメチル化反応に関する研究
Title(English)	Study on Trifluoromethylation of Carbon－Carbon Unsaturated Bonds by Photoredox Catalysis
著者(和文)	富田廉
Author(English)	Ren Tomita
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10213号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:穂田 宗隆,吉沢 道人,小坂田 耕太郎,中村 浩之,井上 宗宣,稲木 信介
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10213号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		富田 廉	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	穂田 宗隆	教授	審査員	稲木 信介	准教授	
	審査員	小坂田 耕太郎	教授		吉沢 道人	准教授	
		中村 浩之	教授				
		井上 宗宣	准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Study on Trifluoromethylation of Carbon-Carbon Unsaturated Bonds by Photoredox Catalysis (フォトレドックス触媒による炭素-炭素不飽和結合のトリフルオロメチル化反応に関する研究)」と題して、フォトレドックス触媒による可視光反応場における不飽和炭化水素類のトリフルオロメチル化をともなう二官能基化について行われた研究の結果が記されたものであり、英文で書かれ、6章より構成されている。

第1章「General Introduction」では、トリフルオロメチル化反応とフォトレドックス触媒という本研究のキーワードを中心に、本研究に至る背景と研究目的が述べられている。トリフルオロメチル基の性質、有機分子への導入の意義と反応例、さらに不飽和炭化水素類のトリフルオロメチル化反応の近年の発展とともに、フォトレドックス触媒について、その特徴的な酸化還元挙動と有機合成への利用例が概説されている。これらを踏まえて、本研究では、フォトレドックス触媒作用を活用した不飽和炭化水素類の官能基導入をともなうトリフルオロメチル化反応の開発を目的とすることが記されている。

第2章「Combining Photoredox-Catalyzed Trifluoromethylation and Oxidation with DMSO: Facile Synthesis of α -Trifluoromethylated Ketones from Aromatic Alkenes」では、フォトレドックス触媒によるアルケン類のケトトリフルオロメチル化反応について述べられている。フォトレドックス触媒と求電子的トリフルオロメチル化剤を用いたアルケンのトリフルオロメチル化反応をジメチルスルホキシド(DMSO)中で行うと、DMSOが酸素求核剤兼酸化剤として作用し、効率的に α -CF₃ 置換ケトンが生成することが見出されている。本反応は様々な官能基を有する芳香族アルケンに対し適用可能であり、またグラムスケールでの実施も可能であることが示されている。反応機構について詳細に調査された結果、フォトレドックス触媒による二官能基化を経て CF₃ 置換アルコキシスルホニウムイオン種が鍵中間体となっていること、これからの Kornblum 酸化型機構ないし基質によってはさらにフォトレドックス触媒作用を経て反応が進行することが明らかにされている。

第3章「Direct C-H Trifluoromethylation of Di- and Trisubstituted Alkenes by Photoredox Catalysis」では、フォトレドックス触媒によるアルケン類のトリフルオロメチル基の置換反応について述べられている。第2章で述べられている反応を検討中に、CF₃ 置換アルケンが副成したことに着目し、二、三置換アルケンからの直接的な CF₃ 置換アルケン合成反応として最適化されている。また非対称置換アルケンからは、導入される CF₃ 基の効果により立体選択的に反応が進行することが見出されている。

第4章「Oxytrifluoromethylation of Allenes by Photoredox Catalysis」では、フォトレドックス触媒によるアレン類のアセトキシトリフルオロメチル化反応について述べられている。クムレン型不飽和炭化水素であるアレンのアセトキシトリフルオロメチル化を酢酸存在下で行うと、CF₃ 基を持つ酢酸アリル類が位置および立体選択的に生成することが見出されている。生成物はエステル交換反応により対応するアリルアルコールへ容易に誘導でき、また Pd 触媒による官能基化も可能であり、本反応の合成化学的有用性が示されている。

第5章「Photoredox-Catalyzed Stereoselective Conversion of Alkynes into Tetrasubstituted Trifluoromethylated Alkenes」では、フォトレドックス触媒によるアルキンからの CF₃ 置換アルケニルトリフラートないしシラートの合成反応について述べられている。フォトレドックス触媒によるトリフルオロメチル化を内部アルキンに適用することで、上記の反応が進行することが見出されている。生成物は、ワンポットでトリフラートないしシラート部分の Pd 触媒によるクロスカップリング反応が可能なので、対応する四置換 CF₃ アルケン立配置が保持されたまま合成することが可能であり、二つの反応を組み合わせることにより、アルキンから CF₃ 基を含む四置換アルケンの短段階立体選択的合成法が確立されている。

第6章「Summary and Outlook」では、本研究の成果が総括され、将来展望が述べられている。

これを要するに、本論文では、フォトレドックス触媒反応系を用いて、不飽和炭化水素類から CF₃ 基を含む官能基化された化合物を、温和な可視光(太陽光)照射下、一段階で合成できる一連の画期的な光触媒的分子変換プロセスの開発に成功しており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。