

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	イソプロピルアルコールを水素原子供与体に用いたチタン触媒によるベンジルアルコール類の光脱ヒドロキシ二重化反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	住山 恵一
Author(English)	Keiichi Sumiyama
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12055号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岩澤 伸治,鷹谷 絢,石谷 治,豊田 真司,小野 公輔
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12055号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)
(Dissertation Doctorate)

論文要旨

(和文2000字程度)

Dissertation Summary (approx. 2000 characters in Japanese)

報告番号 For administrative use only	乙 第 号	氏 名 Name	住山 恵一
---	-------	-------------	-------

(要 旨)

(Summary)

3価のチタン種は、古くから炭素-酸素結合などを切断するユニークな1電子還元剤として、様々な有機合成反応に用いられてきた。しかし、3価のチタン種の発生法としては、4価のチタン種に対し化学量論量のマンガンや亜鉛などの金属還元剤を作用させる手法が多く、多量の金属還元剤の利用は、廃棄物の処理など環境面で好ましくないという問題点がある。最近になって、化学量論量の金属還元剤を用いずに3価のチタン種を発生させ利用した触媒反応がいくつか報告されているが、高い還元力を有する有機還元剤の使用や、限定された基質での反応など、未だ課題が残されている。このような背景のもと、筆者は博士研究において、金属還元剤に代え入手容易なアルコール存在下、光エネルギーを利用して4価のチタン種から3価のチタン種を発生させ、生じた3価のチタン種を利用した還元的な反応を触媒的に行なうことを目指し、未だに金属還元剤を用いずに達成されていない触媒的なベンジルアルコール類からの還元的ラジカル生成反応の開発についての検討を行い、本論文にまとめた。そして、本論文は序論、本論、総括からなり、本論は以下に示す2章から構成されている。

第1章第1節では、触媒として10 mol%の $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 存在下、20 mol%の酢酸と5倍モル量のイソプロピルアルコールを添加し、クロロベンゼン中90 °CでLEDを用いて365 nmの波長の光を8時間照射することで、様々な官能基を有するベンズヒドロールに対して脱ヒドロキシ二量化反応が進行することを見出した。2020年になってチタノセン触媒を直接励起することで3価のチタン種を発生させる形式の反応が報告されたが、この報告では電子源としてアミンを用いて励起状態のチタン種を1電子還元することで3価のチタン種を発生させている。一方、今回筆者が報告した反応は、光照射によるチタン-酸素結合のホモリティックな結合開裂により3価のチタン種を発生させている点で反応形式が異なるものである。さらに、本反応の特徴である、光照射による $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ のチタン-酸素結合のホモリティックな結合開裂により生じるアルコキシラジカルやカルボキシラジカルを利用することで、 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 結合を持つ基質の電子不足アルケンへの付加反応や、カルボン酸の脱炭酸により生じたアルキルラジカルの電子不足アルケンへの付加反応などに利用可能であることも明らかとした。

第1章第2節では、本反応の反応機構の解明を目的に行った検討結果を述べた。すなわち、光照射により発生する3価のチタン種の阻害実験、アルコキシラジカルによる水素引き抜きの確認やアルコキシラジカルが β -脱離を起こすことを示す実験を行い、本反応において光照射によるチタン-酸素結合のホモリティックな結合開裂を経由した3価のチタン種の発生が確かに起こっていることを確認した。また、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ のUVスペクトルと、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ と酢酸を混合した際のUVスペクトルを比較することで、酢酸添加時にチタン錯体が365 nmの波長の光をより強く吸収できるようになることが明らかとなった。さら

に、NMR実験により反応終了後に、目的の二量化体とほぼ等モル量のアセトンが生成していることを明らかにし、イソプロピルアルコールが水素原子供与体として働いていることを提唱した。このように本反応は、イソプロピルアルコールが水素原子供与体として働く、新しい形式の触媒的な3価のチタン種の発生活である。金属還元剤を用いずにチタン触媒によるベンジルアルコールの還元的な反応は未だ達成されておらず、金属還元剤に代えイソプロピルアルコールを水素原子供与体に用いることができることを示した本反応は、低原子価チタンを利用する有機合成反応に新たな可能性を示したものとして意義深い。

第2章では、チオグリコール酸を配位子として添加することで、第一章で見出した、光照射によるチタン-配位子結合のホモリティックな結合開裂を利用したベンジルアルコール類の脱ヒドロキシ二量化反応を可視光照射下で行うことに成功した。すなわち、ベンズヒドロール誘導体に対して、20 mol%のTi(OⁱPr)₄存在下、20 mol%のチオグリコール酸と10倍モル量のイソプロピルアルコールを添加し、クロロベンゼン中120 °CでLEDを用いて425 nmの波長の光を12時間照射し反応を行なうことで、様々な官能基を有するベンズヒドロールに対して脱ヒドロキシ二量化反応が進行することを見出した。チオグリコール酸の添加効果として、理論化学計算より、チオグリコール酸が配位子としてチタン上に配位することで、アルコキシチタン錯体に比べ、チタン上の電子密度を下げることでLUMOのエネルギーを低下させ、一方硫黄原子にHOMOの軌道が広がることで、HOMOのエネルギーを上昇させることでHOMO-LUMOギャップを小さくし、錯体が可視光を吸収出来るようになったと考察した。このように、反応系中にチオグリコール酸を添加するのみで、光エネルギーによるTi(OⁱPr)₄のチタン-配位子結合のホモリティックな結合開裂を利用した3価のチタン種の生成と、それを利用したベンズヒドロールの脱ヒドロキシ二量化反応が可視光反応へと展開できたことは大変興味深い。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（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。

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.

(論文博士)
(Dissertation Doctorate)

論文要旨 (英文)

(300語

程度)

Dissertation Summary (approx. 300 words in English)

報告番号 For administrative use only	乙 第	号	氏 名 Name	住山 恵一
(要 旨) (Summary) Generation of carbon-centered radicals using trivalent titanium species (Ti(III)) has been studied by the combined use of a strong metallic reductant such as Zn and Mn. Although the new catalytic reaction utilized Ti(III) without a stoichiometric metallic reductant has also been developed by use of a unique dihydropyrazine type organic reductant or photoredox catalysts with amines as an electron donor, utilization of easily available and less toxic, non-metallic reductants still remains to be realized due to their low reducing ability. In this thesis, new catalytic system utilized UV light photolysis for Ti-O bond of tetraisopropyl titanate ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) was introduced as the efficient method for the generation of benzyl radicals from benzyl alcohols. In this new system, IPA works not as a single electron donor as in photo-redox catalyzed reactions but as H atom donor for the generated alkoxy radicals from photolysis of Ti-O bond. As a result, the catalytic generation of benzyl radicals from benzyl alcohols was developed without stoichiometric amount of metallic reductants, which was needed for previous reductive reactions of benzyl alcohols utilized trivalent titanium complexes. On the other hand, to utilize hydrocarbons containing $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ bond as an H atom donor for alkoxy radicals generated from photolysis of Ti-O bond, the hetero-coupling of benzyl alcohols with hydrocarbons was also developed. Although primitive, this reaction would afford a new possibility for the cross coupling between benzylic alcohols and hydrocarbons containing reactive $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ bonds. Moreover, this reaction can also proceed under visible-light irradiation by carrying out the reaction in the presence of tioglycolic acid as a ligand. Under these conditions, the yields of the products were improved in most case.				

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (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。

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.