

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オレフィン類の新規なラジカルの官能基化法に関する研究
Title(English)	Study on New Methodology for Radical Functionalization of Olefins by Photoredox Catalysis
著者(和文)	安祐輔
Author(English)	Yusuke Yasu
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9528号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:穂田 宗隆,小坂田 耕太郎,富田 育義,岩本 正和,吉沢 道人, , 淵上 壽雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9528号, Conferred date:2014/3/26, 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	安 祐輔	
		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	富田 育義	教授
	審査員	淵上 壽雄	教授		吉沢 道人	准教授
		岩本 正和	教授			
		小坂田 耕太郎	教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Study on New Methodology for Radical Functionalization of Olefins by Photoredox Catalysis (フォトレドックス触媒によるオレフィン類の新規なラジカル的官能基化法に関する研究)」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オレフィン類の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、8章より構成されている。

第1章「General Introduction」では、本研究に至る背景と研究目的が述べられている。炭素ラジカル種の発生法、性質ならびに特徴的な反応に関する概説の後、問題点があげられ、本研究の主題であるフォトレドックス触媒による炭素ラジカル種の発生法を開発する意義が述べられている。可視光照射によって生じる[Ru(bipy)₃]²⁺錯体や類縁 Ir 錯体の高エネルギー状態の励起種は、一触媒サイクル内で有機分子の一電子酸化および還元する redox-neutral な触媒として機能することが期待される。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新しい炭素ラジカル前駆体の探索、ならびに、それをを用いた温和な条件下での新奇な炭素-炭素結合形成反応の開発を目的とすることが記されている。

第2章「Visible-Light-Driven Synthesis of γ -Diketones via Oxidative Coupling of Enamines with Silyl Enol Ethers Catalyzed by [Ru(bipy)₃]²⁺」では、触媒量の Ru 錯体と二電子アクセプターであるデュロキノン存在下、エナミン類とシリルエノールエーテル類がカップリングして γ -ジケトンが生成する反応が、Ru 光触媒の二電子酸化還元サイクルを経て円滑に進行することが記されている。本反応が太陽光照射によっても進行することが明らかにされている。

第3章「Visible-Light-Induced Selective Generation of Radicals from Organoborates by Photoredox Catalysis」では、有機ボレート塩がフォトレドックス触媒によって酸化されることにより、有機部分由来の炭素ラジカル種が発生し、電子不足オレフィン類とカップリング反応することが記されている。また、青色 LED ランプや太陽光を可視光源として利用可能であることが明らかにされている。

第4-7章では、梅本試薬や Togni 試薬などの求電子的トリフルオロメチル化試薬を用いたアルケン類のラジカル的トリフルオロメチル化反応について述べられている。求電子的トリフルオロメチル化試薬はフォトレドックス触媒の電子アクセプターとして働き、CF₃ ラジカル前駆体となることが明らかにされ、これを鍵とする新奇なアルケン類の高効率、高選択的なトリフルオロメチル化反応について記されている。

第4章「Three-Component Oxytrifluoromethylation of Alkenes: Highly Efficient and Regioselective Difunctionalization of C=C Bonds Mediated by Photoredox Catalysis」では、アルケン、梅本試薬、酸素求核剤のフォトレドックス触媒反応による三成分連結オキシトリフルオロメチル化反応が進行して、高効率かつ位置選択的な C=C 結合の二官能基化を経て 3,3,3-トリフルオロメチルプロパノール誘導体が生成することが記されている。

第5章「Highly Regio- and Diastereo-Selective Synthesis of CF₃-Substituted Lactones via Photoredox-Catalyzed Carbolactonization of Alkenoic Acids」では、第4章で述べた反応を分子内反応に展開することによりアルケン酸類の C=C 部分のカルボラクトン化を経る CF₃ 置換ラクトン類の高位置およびジアステレオ選択的な合成反応を開発した結果が記されている。

第6章「Intermolecular Aminotrifluoromethylation of Alkenes by Visible-Light-Driven Photoredox Catalysis」では、第4章で述べた反応をニトリル共存下で行うと、ニトリルが窒素求核剤として作用して、3,3,3-トリフルオロプロピルアミン誘導体が生成することが記されている。

第7章「Visible-Light-Induced Synthesis of a Variety of (*E*)-Trifluoromethylated Alkenes from Potassium Alkenyltrifluoroborates by Photoredox Catalysis」では、フォトレドックス触媒によりアルケニルボレート塩から効率的に有機ラジカルが発生し、これをトリフルオロメチル化できることが記されている。

第8章では、本研究の成果が総括されている。

これを要するに、本論文では、フォトレドックス触媒系を用いて、単純なアルケン類から官能基化された化合物(特に CF₃ 基含有化合物)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。