

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) | 論文要旨 |
| Type(English) | Summary |

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

| | | | |
|-------------------------|-------|----|-----------------------|
| 専攻： Department of | 化学環境学 | 専攻 | 申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) |
| 学生氏名： Student's Name | 安 祐輔 | | 指導教員 (主)： 穂田 宗隆 |
| | | | 指導教員 (副)： |
| | | | Academic Advisor(sub) |

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、フォトドックス触媒と呼ばれるルテニウムトリスピリジル錯体 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) や関連したイリジウムシクロメタレート錯体を用いた可視光反応場におけるオレフィン類のラジカル官能基化法について記述したものである。

第 1 章では、本研究に至る背景と研究目的について説明した。はじめに、炭素ラジカル種の性質と、それらを用いた特徴的な反応、典型的な発生法について述べた。次に、古典的な炭素ラジカル発生法の問題点をあげ、本論文研究の主題であるフォトドックス触媒による炭素ラジカルの発生法を開発する意義を述べた。本研究で用いる Ru 錯体や Ir 錯体は、可視光領域に強い吸収帯を有しており、可視光によって容易に励起され、高エネルギーの励起種を形成する。この励起種は、自身のドックスポテンシャルに基づき有機分子の一電子酸化剤および還元剤として機能する。この性質を利用した過去の研究例を、無機小分子の活性化と合成反応へ応用した二つに分け解説した。また、本論文の中心となるトリフルオロメチル化反応の代表的な反応例を概説した。これらを踏まえ、本研究では、(1) フォト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と、(2) それ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した。

第 2 章では、エナミンとシリルエノールエーテルの酸化的カップリング反応について述べた。触媒量の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体と二電子アクセプターであるテトラメチル-1,4-ベンゾキノン (tetramethyl-1,4-benzoquinone) 存在下、エナミンとシリルエノールエーテルのカップリング反応が、Ru 光触媒の二電子ドックスサイクルを経て円滑に進行することを見出した。本反応は、一般的に実験室で可視光源として用いられるキセノンランプだけでなく太陽光を光源として利用することができる。

第 3 章では、有機ボレート塩と電子不足オレフィン類のカップリング反応について記述した。有機ボレート塩がフォトドックス触媒の電子ドナーとして働き、有用な炭素ラジカル源となることを見出した。また、入手容易な blue LED ランプや太陽光を可視光源として、電子不足オレフィン類との C-C 結合形成反応を開発した。

第 4-7 章では、求電子的トリフルオロメチル化試薬 ($^+\text{CF}_3$) を用いたアルケン類のラジカルトリフルオロメチル化反応について述べた。取り扱い容易な求電子的トリフルオロメチル化試薬がフォトドックス触媒の電子アクセプターとして働き、 CF_3 ラジカル前駆体となることを見出した。光触媒の CF_3 ラジカルの発生を鍵とする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を開発した。具体的には、アルケンのオキシトリフルオロメチル化反応 (第 4、5 章) やアミノトリフルオロメチル化反応 (第 6 章)、アルケニルトリフルオロメチル化反応 (第 7 章) をそれぞれ開発した。本手法は、シンプルなアルケン類から、トリフルオロメチルアルコールやエーテル、エステル、ラクトン、アミンといった様々な CF_3 基含有化合物を、温和な条件下、一段階で合成できる画期的な光触媒的分子変換プロセスである。

第 8 章では、本研究成果を総括し、今後の展望について記述した。

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 : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 化学環境学 専攻
Department of
学生氏名： 安 祐輔
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 穂田 宗隆
Academic Advisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Advisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes study on new synthetic methodology for highly efficient and selective radical functionalization of olefins using photoredox catalysts. Photoredox catalysts such as tris(bipyridyl)ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) and relevant iridium(III) complexes can induce single-electron-transfer (SET) under visible light irradiation, generating radical species from organic electron donors and electron acceptors. The author has developed various photocatalytic reactions with enamines, organoborates, and electrophilic trifluoromethylating reagents as carbon-centered radical precursors.

In Chapter 2, the author found that oxidative coupling reaction of enamines with silyl enol ethers using photoredox catalyst, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. In the presence of duroquinone as a 2e-acceptor, the C-C bond formation reaction proceeded efficiently under visible light irradiation to produce the corresponding γ -diketones.

In Chapter 3, the author developed that radical C-O and C-C coupling of organoborates with TEMPO and electron-deficient alkenes by photoredox catalysis. The choice of organoborates is a key for efficient generation of radicals. Cyclic organo(triol)borates turn out to be useful precursors of primary and secondary alkyl radicals.

In Chapter 4 and 5, the author developed highly efficient and regioselective oxytrifluoromethylation of alkenes with catalytic amount of photoredox catalyst in the presence of a variety of oxygen nucleophiles such as water, alcohols, and carboxylic acids.

In Chapter 6, the author found that novel intermolecular aminotrifluoromethylation of alkenes. This protocol achieves facile one-step access to a variety of 1,1,1-trifluoro-3-acetylamino propane derivatives, which are important structural motifs in CF_3 -containing biologically active compounds.

In Chapter 7, the author developed a facile and stereoselective radical trifluoromethylation of alkenyltrifluoroborates. This mean is applicable to a wide variety of alkenylborates containing electronically diverse substituents and hetero-aromatics.

Finally, summary and outlook are shown in chapter 8.

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: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).