

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	フォトレドックス触媒作用による窒素及び酸素含有反応性ラジカル種の発生とその合成化学的利用
Title(English)	Generation of reactive nitrogen- and oxygen-containing radical species by photoredox catalysis and their synthetic applications
著者(和文)	宮澤和己
Author(English)	Kazuki Miyazawa
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10531号, 授与年月日:2017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,稲木 信介
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10531号, Conferred date:2017/3/26, 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	宮澤 和己	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	穂田宗隆		教授	稲木信介	准教授
	審査員	吉沢道人		准教授		
		小坂田耕太郎		教授		
中村浩之			教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Generation of reactive nitrogen- and oxygen-containing radical species by photoredox catalysis and their synthetic applications (フォトレドックス触媒作用による窒素及び酸素含有反応性ラジカル種の発生とその合成化学的利用)」と題して、フォトレドックス触媒を用いた窒素および酸素官能基を含む炭素ラジカル種および窒素や酸素中心ラジカル種の発生とその有機合成化学的利用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、5章より構成されている。

第1章「General Introduction」では、フォトレドックス触媒作用とラジカル反応による窒素および酸素官能基導入法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。フォトレドックス触媒作用によりアニオン性ならびにカチオン性前駆体をそれぞれ一電子酸化ならびに還元してラジカル種を発生させる原理について概説した後、本研究では、この原理に基づいて窒素及び酸素官能基をラジカル種によって効率的に導入して有機合成反応に応用することを目的とすることが記されている。

第2章「Hydro-aminomethylation and -alkoxymethylation of Olefins with Organotrifluoroborates by Photoredox Catalysis」では、フォトレドックス触媒による有機トリフルオロボレート塩からの窒素および酸素原子が隣接する炭素ラジカル種の発生と電子不足オレフィン類とのカップリング反応について述べられている。窒素及び酸素原子に隣接する炭素ラジカル種が通常炭素ラジカル種より安定化されているため、官能基許容性が高く電子不足オレフィン類に対して選択的に反応することが見出され、反応基質として豊富に存在するオレフィン類を一炭素鎖伸長を伴ってアミンやエーテル類に転換する方法が開発されている。また、本手法が生物活性物質であるバクロフェンの短段階合成に適用できることも示されている。

第3章「Regiospecific Intermolecular Aminohydroxylation of Olefins by Photoredox Catalysis」では、本章の研究により新規に開発されたアミノピリジニウム試薬を用いて窒素中心ラジカル種を発生させ、そのオレフィン類への付加を鍵とするオレフィン類の位置選択的アミノヒドロキシ化反応について述べられている。アミノピリジニウム試薬はピリジニウム部位が優れた電子受容性を有し、フォトレドックス触媒による一電子還元反応によって効率的にピリジニウム部位の脱離をともなって対応する窒素中心ラジカル種を発生すること、また本試薬は水や空気にも安定であるために、フォトレドックス触媒と組み合わせることにより簡便な窒素中心ラジカル種発生を経るオレフィン類の官能基化が達成されることが明らかにされている。さらに、アミノピリジニウム試薬はイミノピリジニウムイリド試薬がプロトン付加により活性化されたものとみることができ、イミノピリジニウムイリド試薬をルイス酸で活性化できることを想定して実験を行った結果、スカンジウムトリフラートが期待した機能を果たすことが明らかにされている。このルイス酸触媒とフォトレドックス触媒を組み合わせた二元触媒システムを利用することにより、アミノピリジニウム試薬では反応性が低かった様々な窒素保護基に適用可能となり、適用範囲が飛躍的に広がることが明らかにされている。

第4章「Direct Aroyloxylation of Arenes with Aroyloxypryridinium Salts by Photoredox Catalysis」では、第3章で見出されたピリジニウム試薬の設計概念を基に、アロイルオキシルチジニウム試薬を開発し、フォトレドックス触媒作用を適用することで酸素中心ラジカルであるアロイルオキシラジカル種 ( $\text{ArCOO}\cdot$ ) の発生を鍵とした芳香族化合物 ( $\text{Ar}'\text{-H}$ ) のアロイルオキシ化反応について述べられている。酸素中心ラジカル種は通常反応性が高く、溶媒からの水素引き抜き反応等が競合するためにその反応の制御は困難であるが、本反応ではアロイルオキシラジカル種に着目して、その芳香族環上の置換基によって反応性を制御することで、芳香族化合物へのラジカル的な酸素官能基の導入に成功し、アロイルエステル類 ( $\text{ArCOOAr}'$ ) が得られることが述べられている。

第5章「Summary and Outlook」では、本研究成果の総括と展望が述べられている。

これを要するに、本論文では、グリーンなフォトレドックス触媒系を用いて、窒素および酸素官能基を導入する反応の開発に成功しており、特にピリジニウム部位を脱離基とするラジカル種発生前駆体の概念設計と機能発現に成功している点で画期的であり、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。