

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	高還元力を示す有機フォトレドックス触媒系の設計に関する研究
Title(English)	Study on design of Strongly Reducing Organic Photoredox Catalytic Systems
著者(和文)	納戸直木
Author(English)	Naoki Noto
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11474号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:穂田 宗隆,富田 育義,中村 浩之,稲木 信介,吉沢 道人
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11474号, Conferred date:2020/3/26, 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

(博士課程)

## 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	納戸 直木	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	穂田 宗隆	教授	吉沢 道人	准教授
	審査員	富田 育義	教授		
		中村 浩之	教授		
	稲木 信介	准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Study on Design of Strongly Reducing Organic Photoredox Catalytic Systems (高還元力を示す有機フォトレドックス触媒系の設計に関する研究)」と題し、官能基化およびカプセル化戦略によって高還元力を示す有機物フォトレドックス触媒の開発に関する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、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の原理および代表的な反応例について概説した後、旧来のルテニウムやイリジウムを含む貴金属触媒が、希少金属を含むために高価であること、また医薬においてはその残存量が ppb レベルの濃度に規制されていること、さらに電子材料などでは性能の顕著な劣化につながるために、金属を含まない触媒系が希求されていることが記されている。これらを踏まえ、本研究では、特に高還元力を示す金属を含まない有機物触媒を開発することを目的として、多環芳香族炭化水素(PAH)触媒の官能基化および超分子化学に基づいたカプセル化という二つの設計戦略に基づいて研究を展開することが記されている。

第2章「Metal-free di- and tri-fluoromethylation of alkenes realized by visible-light-induced perylene photoredox catalysis」では、安定で室温保存可能な新規スルホニウム塩型ジフルオロメチル化試薬の開発ならびにこれを用いたスチレン類のアミノジフルオロメチル化反応の結果が記されている。本反応系では、単純な PAH であるペリレンが、汎用金属触媒としては最も強い還元触媒力を示す fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>]を上回る高活性なフォトレドックス触媒として作用することが明らかにされている。

第3章「Strongly reducing (diarylamino)anthracene photoredox catalyst for metal-free visible-light photocatalytic fluoroalkylation」および第4章「Strongly reducing (diarylamino)naphthalene photoredox catalyst for metal-free monofluoromethylation」では、アントラセンおよびナフタレンに二つのジアーイルアミノ基が結合した触媒の開発とそれらをフルオロアルキル化反応に適用した結果が述べられている。第2章で使用したペリレンに比べて官能基化が容易なアントラセンは触媒活性を示すものの、劣化が著しいため、安定性および光特性を考慮して9,10位にジアーイルアミノ基を導入した結果、触媒性能が向上することが述べられている。さらに触媒の還元力を向上させるために、触媒の発光特性に着目して、その発光エネルギーを上昇させるために中央のアントラセン環をナフタレン環に置換した触媒を合成した結果、極めて高い還元力を示し、旧来の触媒では実現できなかったオレフィン類のモノフルオロメチル化が達成されている。さらに、この触媒は、銅触媒と組み合わせたデュアル触媒系に展開することで、通常ラジカル種とは反応しない酸素求核種(カルボン酸)のモノフルオロメチル化反応に適用可能であることも明らかにされている。

第5章「Transition metal-free supramolecular photoredox catalysis in water」では、超分子相互作用により生成するミセル様カプセルに有機フォトレドックス触媒を内包させた水溶性触媒の開発とそれをピナコールカップリングに適用した結果が記されている。水に難溶性フェノキサジン型有機物フォトレドックス触媒を、ペンタメチルフェニル基を有するV型両親媒性分子が水中で形成するミセル様カプセルの内部空間に取り込ませることによって、水媒体中で炭素中心ラジカルを発生させることができる超分子フォトレドックス触媒の開発に成功している。本触媒システムは、室温・水中・可視光照射・遷移金属フリーという温和な条件で有機ラジカル反応を促進し、かつ触媒の再利用が可能であるなど環境調和性の高い手法である上に、反応基質の分子認識能を示すなど、通常のフォトレドックス触媒にはない特異な反応特性を示すことが明らかにされている。

第6章「Summary and outlook」では、本研究で得られた成果ならびに将来展望について記されている。

これを要するに、本論文では、独自の設計指針に基づいて旧来の金属触媒を凌ぐ還元力を示す有機物フォトレドックス触媒系を開発するとともに、得られた触媒を用いて特にオレフィン類のさまざまなフルオロアルキル化反応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。