

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	可視光および非共有結合性相互作用を駆動力とする遷移金属触媒C-O, C-CおよびC-B結合形成反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	井上智仁
Author(English)	Tomonori Inoue
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第311号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,中島 裕美子,稲木 信介,伊藤 繁和,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第311号, Conferred date:2025/3/26, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	井上 智仁		審査員主査： Chief Examiner	田中 健

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「可視光および非共有結合性相互作用を駆動力とする遷移金属触媒 C-O, C-C, C-B 結合形成反応の開発」と題し、5 章から成り立っている。

第 1 章「序論」では、前半部にて遷移金属触媒を用いる光反応の反応機構や反応設計について概説し、従来の光反応では、光増感剤を併用する二元触媒系を用いる反応設計が古くから開発されてきたことを述べた。それに対して近年、光増感剤を用いない単一の遷移金属触媒による光反応が報告されはじめており、光エネルギーを高効率に分子変換へと活用できると期待されている。これらの触媒反応設計において、光吸収が基質に依存することや、遷移金属中心の電子的性質の制御が困難であるという課題が存在する。本研究にて可視光を吸収できる有機配位子を開発することで、光吸収が基質に依存せず、触媒の電子的性質を容易に制御できる新たな触媒反応系を開発できると着想した。後半部では、非共有結合性相互作用のなかで最も弱い相互作用である CH/ π 相互作用の概要と、遷移金属触媒を用いた触媒反応設計について説明した。近年、CH/ π 相互作用による C-H 官能基化反応が報告されはじめているが、自由度の大きなアルキル基の C(sp³)-H 官能基化反応は未達成である。本研究にてスピロ骨格を有する新たな遷移金属触媒を開発したところ、CH/ π 相互作用による高効率な C(sp³)-H 官能基化反応を開発することに成功した。

第 2 章「4-ホスフィノアクリジン配位子を有する Pd 触媒を用いたハロゲン化アリールとカルボン酸による可視光駆動型 C-O クロスカップリング反応の開発」では、単一遷移金属触媒による可視光駆動型反応の開発を目指し、可視光を吸収できる新規有機配位子の開発を行った。可視光吸収性および電子受容性に優れるアクリジン骨格の 4 位にホスフィノ基、9 位にアリール基を導入した 4-ホスフィノアクリジン配位子を開発した。4-ホスフィノアクリジン配位子を Pd 触媒とともに用い、青色光照射することでハロゲン化アリールとカルボン酸による C-O クロスカップリング反応の開発に成功した。種々のハロゲン化アリールおよびカルボン酸に対して適用可能であり、特に従来の触媒系では適用できなかった塩化アリールへと基質適用範囲を大幅に拡大できた。反応機構解析を行ったところ、三重項励起状態を経由する還元的脱離の遷移状態において Pd 中心からアクリジン骨格へ電荷遷移した MLCT (metal to ligand charge transfer) 状態を帯びることにより、本反応が促進されることが示唆された。

第 3 章「Spiro-fluorene-indenoindenyl (SFI) 配位子を有する Rh(I)触媒を用いる 1,7-ジインと内部アルキンの可視光駆動型 [2+2+2]付加環化反応の開発」では、単一遷移金属触媒による新規可視光駆動型反応の開発に成功した。所属研究室にて可視光吸収性に優れる SFI-Rh(cod)錯体が開発され、ジフェニルアセチレンの自己三量化反応に対して青色光照射下、高い触媒活性を示した。そこで、本触媒系の適用範囲を拡大すべく、従来の触媒系では適用困難なビフェニル架橋型 1,7-ジインとジアリールアルキンを用いた[2+2+2]付加環化反応の検討を行った。その結果、末端アリール基に電子供与基を導入したビフェニル架橋型 1,7-ジインおよび内部アルキンをを用い、青色光照射することで[2+2+2]付加環化反応が円滑に進行することを見出した。反応機構解析を行ったところ、Rh 中心に 1,7-ジインが配位した中間体が青色光を吸収することで Rh 中心から配位子へ電荷遷移し、MLCT 状態を形成するために酸化的環化が促進されることが示唆された。

第 4 章「Spiro-fluorene-indenoindenyl (SFI) 配位子を有する Ir(I)触媒の開発と非共有結合性相互作用を駆動力とする C-H 結合ホウ素化反応の開発」では、CH/ π 相互作用を駆動力とする初の C(sp³)-H 結合官能基化反応の開発に成功した。SFI-Ir(cod)触媒を開発し、従来の触媒系では高温条件を必要とする 2-アミノピリジン類の C(sp³)-H ホウ素化反応や、ベンジルアミン類の C(sp²)-H ホウ素化反応を極めて温和な反応条件で実現した。反応機構解析を行ったところ、C-H 活性化段階の中間体および遷移状態においてスピロ-フルオレン骨格と基質の π 共役系との間に CH/ π 相互作用が存在することが示唆された。

以上のように本論文では、可視光および非共有結合性相互作用を駆動力とする新たな触媒的分子変換反応を開発することに成功した。これらの成果は、 π 拡張配位子の高い可視光吸収能と剛直な 3 次元構造を最大限活用したものと考えている。そのため本研究は、 π 拡張配位子の光反応と CH/ π 相互作用を組み合わせることで、C-O, C-C, C-B 結合生成反応のみならず、さまざまな高難易度分子変換を実現する基盤研究となることが期待され、工学的にも価値のある論文である。したがって本論文は、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。

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).

注意：論文要旨は、東京科学大学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。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	井上 智仁		審査員主査： Chief Examiner	田中 健	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled "Visible light and non-covalent interaction-driven C–O, C–C, and C–B bond formation reactions catalyzed by transition metal catalysts" and consists of five chapters.

In Chapter 1, "Introduction", I first described the reaction mechanism and the strategy of catalyst system for the photoinduced reactions and non-covalent interaction-driven reactions. I explained that photoinduced reaction catalyzed by single transition metal catalysts and CH/ π interaction-driven catalyst system were very rare. On the basis of these backgrounds, I reviewed the purpose and results of this research, and summarized them.

In Chapter 2, "Visible light-induced C–O cross-coupling reactions of the aryl halides and the carboxylic acids catalyzed by the Pd-phosphinoacridine catalysts", I have designed and synthesized the visible light-absorbing 4-phosphinoacridine ligands. This reaction does not necessitate exogenous photosensitizers and is applicable to various aryl halides including aryl chlorides, whose coupling with carboxylic acids has not been reported. The experimental mechanistic investigation and theoretical calculation indicated that the transition state for the reductive elimination in the excited state is significantly stabilized by an MLCT character.

In Chapter 3, "[2+2+2] cycloaddition with biphenyl-linked 1,7-diynes and diarylalkynes catalyzed by Spiro-fluorene-indenoindanyl (SFI)-Rh(cod) catalyst", I have developed a novel visible light-induced reaction with the single transition metal catalyst. This catalyst system is applicable to the biphenyl-linked 1,7-diynes whose cyclization reaction with diarylalkynes has not been reported. The theoretical calculation indicated that the transition state for the oxidative cyclization in the excited state was stabilized by an MLCT character.

In Chapter 4, "Development of SFI-Ir(cod) complex and the CH/ π interaction mediated C–H borylation", I have developed a novel C–H functionalization. This catalyst system was applicable to the nitrogen-directed C–H borylation under near room temperature. The experimental mechanistic investigation and theoretical calculation indicated that the transition state for the C–H activation was stabilized by a CH/ π interaction between CH (spiro-fluorene moiety) and π (substrates).

Chapter 4, "Conclusion", summarizes the results obtained in this study.

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).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).