

審査の結果の要旨

氏名 中島一成

本学位論文は、一電子移動過程の制御に基づく光触媒的分子変換反応の開発に関する研究を検討し、その研究成果についてまとめたものであり、全部で五章から構成されている。

第一章では、遷移金属ポリピリジル錯体の基本的な光物性および遷移金属ポリピリジル錯体を光電子移動触媒として用いた分子変換反応について概観し、本論文の研究背景について述べている。可視光により励起された遷移金属ポリピリジル錯体は、一電子移動過程を促進することが知られている。そのため、これらの錯体を光電子移動触媒として利用することにより、一電子移動に基づく分子変換反応が大きな注目を集めている。特に、人工光合成を目的に、可視光照射下で小分子の酸化、還元に関する研究が数多くなされてきた。一方、有機化学の分野において、可視光照射下での電子移動を鍵とする光触媒的な有機合成反応の開発が盛んに行なわれている。これまで、犠牲酸化剤や犠牲還元剤の存在下、酸化的または還元的な変換反応が報告されている。しかしながら、こうした反応は、本質的には酸化剤や還元剤を用いた熱的反応条件下で達成可能なものであった。これに対して、本研究においては、光誘起電子移動の他の側面として、ひとつの反応系中で、同時に酸化剤かつ還元剤として働くという点に着目した。すなわち、反応のある段階では基質の一電子酸化が進行し、別の段階では基質の一電子還元が進行するような反応系路を設計した。このような反応では、酸化剤や還元剤を用いる熱的反応条件では困難な分子変換が可能になると予想される。そこで、基質の一電子酸化・フラグメント化によって生成するラジカル種を基質の一電子還元過程に組み込むことによって進行する光触媒的な有機合成反応を設計した。具体的には、光誘起電子移動を用いたアミンからの α -アミノアルキルラジカルの生成と、アリアル酢酸からの脱炭酸によるベンジルラジカルの生成を鍵とする光触媒的分子変換反応の開発に取り組んだ。

第二章では、光触媒として遷移金属ポリピリジル錯体の存在下、アミンと電子不足アルケンの反応により、対応する α -アミノアルキルラジカルのアルケンへの付加生成物が得られるという研究成果について述べている。これまで、アミンの酸化に基づく分子変換反応は、イミニウムイオンを鍵中間体とする反応

が多数知られているものの、 α -アミノアルキルラジカルを鍵中間体として利用した例は非常に限られていた。そのため、 α -アミノアルキルラジカルを鍵中間体とする本反応は興味深い例であるといえる。また、詳細な反応機構に関する研究を行なった結果、基質の一電子酸化と一電子還元に基づく経路で反応が進行していることを明らかにしている。

第三章では、光電子移動触媒の存在下、アミンとアゾジカルボン酸エステルとの反応により、 α -アミノアルキルラジカルを鍵中間体とする炭素-窒素結合生成反応が進行するという研究成果について述べている。本反応で得られる *N,N'*-アセタールは更なる炭素求核剤を用いた求核置換反応へと利用可能であり、インドールや Grignard 試薬との反応が進行することを見出した。この光触媒的なアミノ化と求核置換反応を組み合わせた合成手法は、従来法では官能基化が困難であったベンゾ縮環環状アミンに対して特に有効であったことから、有用な合成手法であるといえる。

第四章では、アミノ基を有するフェニル酢酸を基質にすることによって、一電子酸化・脱炭酸により生成するベンジルラジカル電子不足アルケンへの付加反応が進行するという研究成果について述べている。検討の結果、本反応も α -アミノアルキルラジカルを用いた反応系と同様に、基質の連続的な一電子酸化、還元によって進行していることを明らかにした。これまで、様々な条件下での脱炭酸過程が知られていたものの、脱炭酸によって生成するベンジルラジカル種を効率的に有機合成に利用した例は限定的であった。また、通常、ベンジルラジカルの前駆体としてベンジルハライドが用いられるが、アミノ基を有するベンジルハライドの合成は困難であることが知られている。そのため、光化学的な脱炭酸過程を利用する本反応は、ベンジルラジカルを用いた含窒素化合物を合成する有用な手法であるといえる。

第五章では本論文の総括と今後の展望について述べている。

以上、本論文では、光誘起電子移動による基質の一電子酸化と一電子還元を同一反応系中で連続的に進行させることにより、熱的な反応条件では困難な一連の分子変換反応の開発に成功した。一電子移動を適切に制御することによって、従来、有機合成反応に用いられることのほとんどなかった、ラジカルカチオンのフラグメント化により生じるラジカル種を興味深い反応へと応用することができた。本研究は、光誘起電子移動によって効率的な反応を達成しただけでなく、これまで単なる酸化過程または還元過程として用いられることの多かった光誘起電子移動過程について、同一系中で酸化還元の一連の過程を適切に制御することに成功しているという点で、光誘起電子移動の新たな側面を提示したものであり、関連する研究分野の発展に大きく寄与する成果である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。