

博 士 論 文 要 旨

博士論文 (本論文) 名 (注: 英文名、和文名の順で両方記入すること)

Study on Oxidation of α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds Using Organophotocatalysts

有機光触媒を用いた α, β -不飽和カルボニル化合物の酸化反応の研究

兵庫医科大学大学院薬学研究科

医療薬学専攻

医薬品化学 (研究指導教員 宮部 豪人)

氏 名 高橋 弘季

【背景・目的】有機化学において、酸化的ラジカル反応は重要な合成反応である。しかし、酸化的にラジカル種を発生させるには、酢酸マンガ(III)や硝酸セリウム(IV)アンモニウム (CAN) などの有毒な重金属酸化剤を化学量論量以上用いることが多い。そのため、穏やかで環境に優しい触媒的ラジカル酸化反応を開発することは、重要な研究課題である。著者の研究室では、酸化的ラジカルプロセスと還元的ラジカルプロセスを同一反応系内で融合できれば、ラジカル反応の触媒化が達成できると考え、酸化剤としても還元剤としても働き、繰り返し再生される光触媒を活用したラジカル反応の触媒化研究に取り組んでいる。

著者は、光触媒として、有機触媒である rhodamine 6G や eosin Y·Na に注目した。これらの有機光触媒も、Ir 光触媒や Ru 光触媒のような遷移金属触媒と同じように、光照射により励起種を発生し、酸化-還元反応を触媒すると考えられるが、有機合成への利用は大きく遅れている。

【方法・結果・考察】はじめに、有機光触媒として rhodamine 6G を使用し、可視光誘起光触媒条件下で α, β -不飽和ケトンの酸化的変換を検討した。最初に、鎖状の α, β -不飽和ケトンの酸化的変換を試みた結果、シナナムアルデヒド類の酸化的変換と同じように、メトキシヒドロキシ化反応が進行し、メトキシヒドロキシ化されたケタールが得られた。同時に、少量の α -臭素化ケトンが得られたことから、 BrCCl_3 からラジカル中間体への臭素原子移動を伴う臭素化が重要な反応経路であることが示唆された。次に、 α, β -不飽和ケトンの酸化的変換を試みたところ、目的のメトキシヒドロキシ化反応が進行したが、予想していた位置選択性で反応は進行せず、メトキシ化とヒドロキシ化が離れた場所で起こった。この反応の位置選択性を理解するために、エノラートとラジカルの安定性を計算した結果、安定なラジカルの臭素化を経由して、メトキシヒドロキシ化されたケタールが得られたことが示唆された。さらに、いくつかの α, β -不飽和ケトンの酸化的変換を試みたところ、メトキシヒドロキシ化体ではなく、ブロモメトキシ化体 that 得られる場合があることがわかった。

次に、NHC 触媒と eosin Y·Na 光触媒の協力作用に基づく α, β -不飽和アルデヒドの酸化的エステル化を検討した。特に、共酸化剤として、Breslow 中間体に対する酸化力を有するヘキサクロロエタン C_2Cl_6 に着目し、光触媒条件下での酸化的エステル化反応を検討した。その結果、 C_2Cl_6 を単独で使用する条件よりも、 C_2Cl_6 と eosin Y·Na を使用する光触媒条件の方が、酸化的エステル化反応に効果的であることがわかった。