

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13586 号
------	---------------

氏 名 中島 翼

論 文 題 目

Photoredox-Catalyzed Direct Allylic C-H Functionalization of
Enol Silyl Ethers
(光レドックス触媒を用いたシリルエノールエーテルの直截的アリル
位C-H変換反応)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	大井 貴史
委員	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	教授	斎藤 進
委員	名古屋大学	特任准教授	大松 亨介

論文審査の結果の要旨

中島翼君の提出論文「Photoredox-Catalyzed Direct Allylic C-H Functionalization of Enol Silyl Ethers (光レドックス触媒を用いたシリルエノールエーテルの直截的アリル位C-H変換反応)」は、有機合成化学の分野において重要な反応剤として古くから利用されてきたシリルエノールエーテルの斬新な官能基化法の開発と複雑なカルボニル化合物の効率的合成への展開を志向し、光レドックス触媒による一電子酸化-脱プロトン化または水素原子移動触媒による不均等開裂を起点とするアリル位C-H結合の直截的変換反応に関する研究をまとめたものであり、全四章で構成されている。

第一章では、一般的なC(sp³)-H結合の変換法である酸塩基反応、ラジカル反応に加え、近年主流となっている触媒的な変換法として遷移金属触媒反応、ラジカル種の発生を伴う水素原子移動反応、そして一電子酸化による結合活性化と脱プロトン化反応に焦点を当て、その背景や近年の報告例を概説し、C(sp³)-H結合変換法の有機合成化学における有用性について言及している。その後、本研究で取り扱うシリルエノールエーテルの既存のアリル位変換法や、一電子酸化により生じるラジカルカチオン種の反応性について言及し、本質的に脱シリル化反応が進行しやすいことを踏まえ、今回新たに開発した反応の設計指針について要約し、本論文の構成を示している。

第二章では、シリルエノールエーテルの一電子酸化により生じるラジカルカチオン種のpKaを計算化学的に算出した上で、種々の電気化学測定により得られた知見を踏まえた合理的な反応設計により、適切な光レドックス触媒とBrønsted塩基触媒を選択することで求核的なアリルラジカルを発生させ、電子欠損オレフィンを用いたシリルエノールエーテルのアリル位C-Hアルキル化反応を達成している。また、本手法により得られた生成物が反応性のエノール部位を残したままであることを活かし、従来の極性反応を用いて多様な誘導化を行うことで、 α 位と β 位が高度に官能基化された複雑なカルボニル化合物へと変換することに成功している。

第三章では、シアノピリジン類を基質として用いることで、シリルエノールエーテルのアリル位C-Hヘテロアリール化反応を達成している。第二章において、シリルエノールエーテルの一電子酸化により生じるラジカルカチオンがスルホン酸と同程度の強酸性を示すことを明らかにしているが、ラジカルカチオンを求核的なラジカルの前駆体としてだけではなく、系内で触媒的に発生するBrønsted酸として捉えることで、結合形成反応の進行に不可欠なシアノピリジン類の活性化に繋げている。

第四章では、水素原子移動触媒をシリルエノールエーテルのアリル位C-Hの活性化に利用することで、イミンを基質としたアミノアルキル化反応を達成している。さらに生成物の誘導化を通じて、多様なカルボニル化合物へと変換可能であることを実証した。

以上のように本論文では、光レドックス触媒反応を利用した一電子酸化-脱プロトン化および水素原子移動触媒を用いたシリルエノールエーテルのアリル位C-Hの活性化により求核的なアリルラジカルを発生させることで、アリル位が官能基化された多様なシリルエノールエーテルの合成法の開発に成功している。これらの手法を用いて得られた生成物は、多様な誘導化を経てさらに複雑な構造を有するカルボニル化合物の合成を可能にするものであり、学術的新規性に加えて合成化学的な実用性という観点でも高い価値を有する。特に、従来合成が困難であった化合物を効率的に合成し供給を可能にしたことは、創薬化学や材料科学の分野にも大きな波及効果をもたらす得る。よって、本論文の提出者である中島翼君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。