

様式 8

論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 364 号	氏 名	田上 拓磨
学位論文題目	フラビン分子の光触媒機能の開拓		

内容要旨

フラビン分子は紫外から可視領域の幅広い光を吸収して蛍光を発する無毒で安価な有機分子であり、光特性を損なうことなく容易に分子修飾できる。フラビン分子の光触媒機能は、増感反応や水素移動反応などに限られており、近年活発に研究されているフォトレドックス機能については詳細に検討されていない。本研究では、フラビン分子のフォトレドックス触媒機能を新たに開拓し、その特性を生かした研究に取り組んだ。

第二章では、フラビン分子が優れた可視光レドックス触媒であることを明らかにした。既知の可視光レドックス触媒反応をモデル反応としフラビン分子の触媒活性を評価したところ、従来の遷移金属錯体の触媒に比べて高い触媒活性を示すことが分かった。種々の対称実験からフラビン分子が可視光レドックス触媒として機能することを明らかにした。また、モデル反応の1つであるオキシアミノ化反応では、マイクロフロー反応やキラル第二級アミン触媒を用いる不斉反応への応用にも成功している。

第三章では、可視光レドックス触媒と第二級アミン触媒の機能を併せ持つフラビンーアミン複合触媒を開発した。この複合型触媒は可視光レドックス-エナミン共触媒反応において高い触媒活性を示し、各触媒を併用する従来法の課題である量子収率を大幅に改善した。複合型触媒の活性は各触媒を連結するリンカーの構造に大きく依存し、ターン構造を有するリンカー設計が効果的であることを見出した。

第四章では、可視光レドックス触媒により双極子を活性化できることを見出した。本研究では、フラビン可視光レドックス触媒によるスルホキシドの一電子酸化に着目し、環状ジチオアセタール S, S -ジオキシドからカルボニルへの直接変換を初めて達成した。