OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Aluminum-Complex-Based Photoredox Catalysis and Photocatalytic Multi-Component Reactions
Author(s)	高橋, 亮太
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/107108
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　高橋　亮太　）	
論文題名	Studies on Aluminum-Complex-Based Photoredox Catalysis and Photocatalytic Multi-Component Reactions（アルミニウム錯体のフォトレドックス触媒作用および光触媒多成分反応に関する研究）

論文内容の要旨

光反応は分子の励起状態を利用することで、熱反応では実現困難な分子変換を可能とする有力な手法である。なかでもフォトレドックス触媒反応は、光励起された触媒による電子移動やエネルギー移動を利用する反応である。ラジカルイオン種や励起種などの高活性中間体を温和な条件下で発生させることができるため、近年盛んに研究されている。フォトレドックス触媒反応のさらなる発展には、触媒設計と反応設計の両側面からの研究が重要である。触媒設計の観点では、遷移金属錯体がフォトレドックス触媒として広く利用されてきたが、遷移金属は希少・高価であり資源供給や環境負荷の観点から課題がある。そのため、地殻中に豊富に存在する典型元素を基盤とした新たなフォトレドックス触媒の開発が重要な研究課題となっている。また反応設計の観点では、多成分反応は一挙に複数の結合形成を実現できる高効率な分子変換手法として魅力的である。一電子移動によって生成する高活性なラジカル種の反応性を精密に制御することで、新たな多成分反応の開発が期待される。本研究では、フォトレドックス触媒反応における触媒設計と反応設計の双方について研究を行った。

第一章　アルミニウム(III)-サレン錯体を基盤とする多様な光酸化還元触媒反応：アミンとの会合による触媒活性の向上の解明

遷移金属錯体や有機色素はフォトレドックス触媒として広く用いられている。一方、典型金属錯体を活用したフォトレドックス触媒の開発は依然として限定的である。典型金属の中でもアルミニウムは地殻中に豊富に存在し、低毒性かつ安価であることから、低環境負荷型の触媒として有用である。また、アルミニウムはルイス酸性を有しており、フォトレドックス触媒能を組み合わせることで、新たな触媒系の開発が期待される。本研究では、アルミニウムサレン錯体のフォトレドックス触媒能を見出し、様々な還元的変換反応へ展開した。また時間分解分光測定を用いて詳細な反応機構の解明を行った。

第二章　溶液中のアルミニウム錯体の分析を指向した軟X線吸収分光法

X線吸収分光法（XAS）は内殻軌道から空軌道への電子遷移を観測することで、元素選択的に電子状態や局所構造を解析できる強力な手法である。アルミニウム化合物のXAS測定においては、これまでは固体状態での報告に限定されており、溶液中の分子性アルミニウム錯体への適用例はない。本研究では、薄膜液体フローセルを用いることで溶液中アルミニウム錯体のAl-K端XAS測定を行い、溶液中におけるアルミニウム錯体の配位構造の解析を行った。

第三章　第一級アミン、第三級アミン、およびシアノアレーンを用いた光触媒酸化的ストレッカー型反応

α-アミノニトリルはα-アミノ酸や含窒素複素環化合物の前駆体として重要な化合物群である。その代表的な合成法として、アルデヒド、アミン、およびシアン化物塩からα-アミノニトリルを得るStrecker反応がある。しかし、不安定なアルデヒドや毒性の高いシアノ源の利用に課題が残されていた。本研究では、第三級アミンをアルデヒド等価体、シアノアレーンをシアノ源として利用した光触媒酸化的Strecker型反応を開発した。

第四章　光触媒とケイ素化合物を組み合わせたエステルの還元的変換反応

カルボニル化合物の一電子還元は、有用な活性化手法の一つである。アルデヒドやケトンと比較してエステルの一電子還元によって生成するラジカルアニオン種を利用した分子変換は限られている。近年ではフォトレドックス触媒を用いたエステルの変換も報告されているが、アルコールやアルデヒドへの還元に限られており、C-C結合形成反応への応用例はない。本研究では、ケイ素試薬によってエステルのラジカルアニオン種を捕捉し、安定なシリルアセタールラジカル種として利用することで、様々な還元的変換反応を可能にした。

本研究の成果は、フォトレドックス触媒化学における新たな典型金属触媒の設計指針を与えるとともに、さらなる多成分反応の開発に向けた有用な知見を与えるものと期待される。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　高橋　亮太　）

	(職)	氏　名
論文審査担当者	主 査　教授	安田　誠
	副 査　教授	鳶巣　守
	副 査　教授	平野　康次
	副 査　教授	劔　隼人
	副 査　教授	木田　敏之
	副 査　教授	松崎　典弥
	副 査　教授	正岡　重行
	副 査　教授	大橋　理人
	副 査　教授	菊地　和也
	副 査　教授	藤塚　守
	副 査　教授	家　裕隆
	副 査　教授	森　直

論文審査の結果の要旨

本論文で学位申請者は、典型金属フォトレドックス触媒を開発し、その触媒作用の解明および配位構造や電子状態の解析に取り組んでいる。またフォトレドックス触媒反応における新たな多成分反応の開発を行っている。

第一章では、アルミニウムサレン錯体のフォトレドックス触媒能を見出し、多様な還元的フォトレドックス触媒反応へ適用している。過渡吸収スペクトル測定による詳細な機構解明を通して、アミンがアルミニウム中心に配位することで触媒の還元力が向上することを明らかにしている。また本触媒系は還元的分子変換のみならず、アミンの酸化的な変換反応へ適用できることを見出している。

第二章では、溶液中におけるアルミニウム錯体のXAS測定に取り組んでいる。薄膜液体フローセルを用いることで従来困難であった溶液中におけるAl-K端XAS測定を確立している。種々の有機溶媒中における$Al(acac)_3$錯体とAl-salen錯体の配位構造と電子状態を解析し、ルイス酸部位と溶媒との相互作用を明らかにしている。また外部添加したルイス塩基との弱い相互作用を観測することにも成功している。

第三章では、第三級アミン、第一級アミン、シアノアレーンを用いた、光触媒酸化的ストレッカー型反応について述べている。光触媒を用いて第三級アミンを対応するイミニウムへ酸化することで、アルデヒド等価体として利用できることを見出している。また適切なシアノアレーンを用いて、そのラジカルアニオン種の反応性を制御することで、選択的な多成分反応を達成している。

第四章では、光触媒とケイ素試薬を用いたエステルの還元的変換反応を開発している。エステル由来のラジカルアニオン種をケイ素試薬で捕捉することで、シリルアセタールラジカル種として利用し、多様な還元的変換反応へ応用している。また安定化されたα-アミノアルキルラジカル種を反応相手とすることで、多成分反応が進行することを明らかにしている。

以上のように、本論文ではアルミニウム錯体のフォトレドックス触媒能を見出し、その配位構造や電子状態の解析を行っている。またラジカルイオン種の反応性を制御することで、フォトレドックス触媒反応における新たな多成分反応の開発を達成している。本研究の成果は、さらなる典型金属フォトレドックス触媒の開発および新規多成分反応の開発に有用な知見を与えるものと期待される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。