

博士学位論文審査要旨

2024年1月27日

論文題目： Studies on Thioether Oxidation Under Light Irradiation and Electrochemical Transformation of Alkenes
(光照射下におけるチオエーテルの酸化とアルケンの電気化学的変換に関する研究)

学位申請者： ROY PIJUSH KANTI

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 人見 穰

副査： 東京農工大学大学院 工学府 教授 長澤 和夫

副査： 大阪大学 高等共創研究院 教授 大久保 敬

要 旨：

植物は光エネルギーを利用し水の酸化による酸素の発生、二酸化炭素の固定による糖合成を行う。光合成の例に見られる、このような光エネルギーの化学反応への利用は、化成品や医薬品などの精密有機合成の分野においても適用できる。特に適切な光触媒を用いることで、光エネルギーを巧みに化学反応に利用することができ、フラスコ内での水分子の酸素分子と水素分子への分解、有機汚染物質の分解、二酸化炭素の還元、複雑な有機合成などが達成可能である。分子に光を照射すると通常では生じない電荷分離状態が達成されるが、電極を用いた酸化還元反応によっても反応性の高い化学種を発生させることが可能であり、精密有機合成に利用できる。本研究では、光エネルギーあるいは電気エネルギーを用いた新しい物質変換反応を複数発見し、それらのメカニズムを詳細に明らかにした。序論では、光エネルギーを用いた含硫黄化合物の合成、電気エネルギーを用いたエポキシドの合成について、研究背景と原理が解説されている。第1部第1章では、電子豊富なチオアニソール誘導体と電子不足のアルケンが電荷移動錯体を形成することを見出している。電荷移動吸収帯のエネルギーを有する光を照射すると、電荷移動錯体を電荷分離状態へと導くことができ、後続するプロトン解離によって、チオアニソール誘導体に存在する硫黄原子の α 位のC-H結合が活性化され α -チオ炭素ラジカル種が生成し、アルケンとの付加体を形成することを見出している。本反応は、プロトン解離と逆電子移動が拮抗するため反応効率の面では優れていないが、電荷移動錯体を利用することによって触媒非存在下においても、硫黄原子に隣接するC-H結合を活性化し、炭素-炭素結合形成が可能であることを世界で初めて示している。第1部第2章では、電荷分離状態を達成する触媒として二酸化チタン粒子を用いた場合、チオアニソール誘導体から α -チオ炭素ラジカル種を可視光照射によって発生することが可能であることを見出している。通常、二酸化チタンは紫外光照射によって、伝導帯と価電子帯の間隙に電荷分離状態を与えるが、チオアニソール誘導体が存在する場合、チオアニソール誘導体から二酸化チタンの伝導帯への電荷移動が達成されるため、可視光照射によってチオアニソール誘導体の一電子酸化が達成される。また、チオアニソール誘導体とマレイミド誘導体のアセトニトリル溶液に、二酸化チタン粒子存在下、可視光を照射した場合、2つの炭素-炭素結合が連

続的に形成され、硫黄を含む6員環が形成されることを発見している。この手法は全く新しい含硫黄6員環化合物の合成法である。チオアニソール誘導体を光酸素酸化すると、スルフィドとスルホキシドの混合物が得られることが知られていた。第1部第3章では、溶媒効果を詳細に検討し、プロトン供与能が高いトリフルオロエタノールを溶媒に用いた場合、チオアニソール誘導体を光酸素酸化するとスルフィドのみが得られることを見出している。この手法はグラムスケールでも適用可能であり、また、抗生物質である Ricobendazole の合成にも適用可能である。第2部第1章では、スチレン誘導体の電気化学的エポキシ化について研究を進め、ホウ素ドーパダイヤモンド電極上で炭酸イオンから過炭酸イオンを生成することで、水分子を酸素源とするエポキシ化反応が達成できることを見出している。

以上のように、本研究では、光エネルギーあるいは電気エネルギーを用いた新しい物質変換反応や新手法を複数発見し、それらのメカニズムを詳細に明らかにしている。これらの成果はいずれも光と電気エネルギーを利用する有機合成反応に対して、重要な指針を与えるものであり、更なる応用展開が期待される。よって、本論文は、博士(理学)(同志社大学)の学位を授与するにふさわしいものであると認められる。

総合試験結果の要旨

2024年1月27日

論文題目： Studies on Thioether Oxidation Under Light Irradiation and Electrochemical Transformation of Alkenes
(光照射下におけるチオエーテルの酸化とアルケンの電気化学的変換に関する研究)

学位申請者： ROY PIJUSH KANTI

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 人見 穰

副査： 東京農工大学大学院 工学府 教授 長澤 和夫

副査： 大阪大学 高等共創研究院 教授 大久保 敬

要 旨：

本論文提出者は、University of Rajshahi の化学科修士課程を2010年3月に修了している。本論文の主たる内容は、有機化学系の学術誌 (Asian Journal of Organic Chemistry, Advanced Synthesis & Catalysis, Molecules) に掲載され、十分な評価を受けている。

2024年1月27日午後1時半から学術講演会が開かれ、1時間にわたって提出者の講演が英語で行われた。その後、審査委員を含む参加者から30分にわたって種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により、十分な理解が得られた。学術講演会の終了後、審査委員により、学位論文に関連した内容について諮問が行われたが、提出者の解答により十分な学力が確認できた。提出者は国際科学技術コースの学生である。また、博士論文を英語で執筆し、第一著者として英語による論文発表を行っており、国際会議における英語による口頭発表も行っている。そのため十分な語学能力を有すると認められる。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

Abstract of Doctoral Dissertation

論文題目: Studies on Thioether Oxidation Under Light Irradiation and
Title of Doctoral Electrochemical Transformation of Alkenes
Dissertation (光照射下におけるチオエーテルの酸化とアルケンの電気化学的変換に関する研究)

氏名: ROY PIJUSH KANTI

Name

要旨:
Abstract

Light energy is a renewable power source and a fundamental pillar in driving advancements across many scientific disciplines. Its critical role in photosynthesis extends beyond facilitating oxygen production to underpinning the sustenance of life. Beyond essential photosynthetic functions, the exploitation of light energy is pivotal at the vanguard of innovations in technology, pharmaceuticals, and a wide array of research endeavors, firmly establishing it as an unrivaled source of green energy.

In photocatalysis, photon energy is skillfully transformed into chemical energy, driving essential reactions such as water splitting, degradation of organic pollutants, carbon dioxide reduction, and complex organic syntheses. These applications underscore the integral role of light energy in the progression of green chemistry.

The domain of heterocyclic compounds, recognized for their significant biological activities, has witnessed the advent of novel and efficient synthetic methodologies. Radical addition and cyclization techniques have addressed the complexities inherent in constructing elaborate cyclic structures from more basic molecules. This strategy broadens the array of synthetic methods and enhances yield and selectivity, particularly in synthesizing tetrahydropyridines, thus presenting a formidable challenge to the traditionally preferred aza-Diels-Alder reaction.

The standard synthesis approach to address epoxides—key intermediates in producing diverse chemicals, including resins and pharmaceuticals—has been refined. By developing methods to produce active oxidants in situ, the risks associated with conventional peroxide use have been circumvented, and the formation of by-products has been curtailed, marking a significant advancement in green synthetic chemistry.

Investigations have also shed light on the functionalization of thioethers, which are pivotal in various applications. Photochemical strategies have been pioneered to forge carbon-carbon bonds, particularly in generating α -thioalkyl radical intermediates. These radicals, arising from novel one-electron oxidation pathways, exhibit pronounced nucleophilicity, which has been exploited to facilitate groundbreaking bond formations

crucial to the evolution of organic synthesis.

In an essential research segment presented in Part 1, innovative protocols for generating α -thioalkyl radicals have been set forth. Chapter 1 of Part 1 highlights the induction of such radicals through blue light irradiation of thioanisole within a charge transfer complex context, illustrating the delicate control achieved over radical generation and their utility in bond-forming reactions. Moreover, in Chapter 2 of Part 1, titanium dioxide significantly enhances these reactions, culminating in the rapid synthesis of intricate structures like thiochromenopyrrolediones. Chapter 3 of Part 1 focuses on delving into the highly selective aerobic oxidation of thioanisole derivatives facilitated by a 370 nm ultraviolet LED lamp.

Chapter 1 of Part 2 documents the research in the efficient electrochemical epoxidation of styrene derivatives, influenced by seminal efforts from pioneers such as Tanaka. Utilizing a manganese-salen catalyst within a biphasic system and producing percarbonate ions on a boron-doped diamond electrode not only reflects but also potentially exceeds previous approaches regarding efficiency and eco-friendliness, signifying a breakthrough in electrochemical synthesis.

The extensive body of research, encompassing the generation of radical species and their ensuing chemical transformations, evidences substantial contributions to photocatalysis and organic synthesis. These innovations underpin future progress in sustainable chemistry and materials science.