

## 論文内容要旨

報告番号	甲 先 第 <b>339</b> 号	氏 名	大西 崇裕
学位論文題目	N5位置換型フラビンの実用的合成と触媒作用に関する研究		
<p>内容要旨</p> <p>2000年代初頭から、有機分子を触媒として利用する反応系に注目が集まり、これまでに結合形成反応や酸化反応などにおいて特徴的な触媒活性を有する有機分子触媒が数多く報告されてきた。一方で、これらの触媒を実験室スケールに限らず、工業化スケールで実用化することを視野に入れた場合、高活性な有機分子触媒を安全、簡便かつ収率良く得られる触媒調製法の開発は重要な研究主題である。筆者は、様々な酸化反応を促進することができるN5位置換型フラビン触媒に注目し、この有機分子触媒の新しい調製法を開発した。N5位置換型フラビン、なかでもN5位エチル化フラビニウム過塩素酸塩は触媒として広く用いられ、20年以上前に調製法が確立された有機分子である。しかしながら、従来の調製法では毒性の試薬や爆発性の試薬を過剰量使用し、実験操作に熟練を要するなどの問題があった。そのため、N5位置換型フラビンが有機合成における触媒として実用化された例は殆どない。本博士論文では、N5位置換型フラビン触媒の実用性を、触媒調製の観点から向上させることを目的とし取り組んできた研究成果をまとめた。例えば、従来用いられてきた危険な試薬の代わりに、空気中の酸素と水、市販の陽イオン交換樹脂を用いることで、従来型のN5位エチル化フラビニウム過塩素酸塩よりも、安全、安価かつ簡便に得られる樹脂担持型N5位エチル化フラビニウム塩（フラビニウムレジンを）開発した。フラビニウムレジンは、様々なフラビン分子を原料として調製可能であり、なかでも特筆すべき例として、これまで報告例のなかつ、市販のリボフラビン（ビタミンB2）を原料とする触媒調製が可能になった。フラビニウムレジンは、スルフィド、アミンの酸素酸化、Baeyer-Villiger酸素酸化、Dakin酸素酸化反応において、従来のN5位エチル化フラビニウム過塩素酸塩と遜色ない触媒活性を有していることを明らかにした。また、フラビニウムレジンの調製法を応用し、誘導体であるN5位エチル化ヒドロキシフラビンを容易に得る方法を開発した。このN5位エチル化ヒドロキシフラビンは、触媒として活性を有するN5位エチル化フラビニウム過塩素酸塩を原料として調製されることから、触媒としての機能はほとんど注目されてこなかった。そこで、筆者が開発した手法によって、容易に得られることが可能になったN5位エチル化ヒドロキシフラビンの触媒機能を検討したところ、長期保存が可能であり、酸素酸化反応における触媒として非常に高い活性を有することを見出した。</p>			