

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13582 号
------	---------------

氏 名 土屋 祐人

### 論 文 題 目

Reactivity Control of Open-Shell Species Based on the  
Comprehension of Single-Electron Transfer Process under  
Photocatalysis  
(光触媒条件下における一電子移動過程の理解に基づく開殻種  
の反応性制御)

### 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	山口 茂弘
委員	名古屋大学	客員教授	浦口 大輔

## 論文審査の結果の要旨

土屋祐人君提出の論文「Reactivity Control of Open-Shell Species Based on the Comprehension of Single-Electron Transfer Process under Photocatalysis (光触媒条件下における一電子移動過程の理解に基づく開殻種の反応性制御)」は、光触媒反応における一電子移動過程の理解という切り口から、光励起種やラジカル種を始めとする開殻種の反応性制御ならびにその有機合成戦略としての応用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、光触媒反応における一電子移動過程を励起状態分子が関与する場合と、基底状態分子のみが関与する場合の二通りに分類し体系的にまとめている。励起状態分子が関与する一電子移動過程に関しては、光励起後の光触媒が辿る光化学的過程や光触媒としての必要条件について述べた後、代表的な遷移金属光触媒および有機分子光触媒それぞれの特徴とそれらを活用した反応例を挙げている。一方、基底状態分子のみが関与する一電子移動過程に関しては、特にラジカル中間体からイオン性中間体への変換過程であるラジカル/ポーラークロスオーバーを取り上げ、その光触媒反応条件下での利用例についてまとめている。

第二章では、励起状態の寿命が極めて短いために従来まで光反応性をほとんど示さないとされてきたイミンに着目し、ドナー-アクセプター型構造の導入という戦略によって光励起イミンの長寿命化と光触媒としての機能創出に成功している。また、積極的に量子化学計算を活用し、ドナー-アクセプター型構造の導入により光励起イミンの無輻射失活が抑制され項間交差が促進されるということを強く示唆する結果を得ている。この理論的解析は、各種分光学的手法によって実験的に裏付けられており、光励起イミンの長寿命化を目指した本戦略の妥当性を示している。

第三章では、未だ報告例の少ない触媒的な経路分岐型ラジカル反応を実現するために一電子酸化/還元を利用した戦略を立案し、極めて珍しい経路分岐型光触媒反応の開発に成功している。モデルとした $\alpha$ -ブロモニトロアルカンとスチレン類を反応基質とする反応では、原子移動ラジカル付加体とイソオキサゾリン-N-オキシドの二種類の生成物が生成し、その生成比は用いる光触媒の酸化電位と強い相関を示す。種々の機構解析実験と量子化学計算の結果から本反応における生成物選択性は、ニトロキシル型ラジカル中間体が一電子酸化を受ける経路と不均化する経路が、光触媒の酸化電位によって区別された結果であることが示唆されている。

第四章では、光触媒条件下における酸化的ラジカル/ポーラークロスオーバーの合成戦略としての潜在的価値に着目し、立体選択的な多置換テトラヒドロフラン骨格の構築へと適用することで、高い合成化学的有用性を実証している。具体的には、 $\alpha,\beta$ -エポキシケトンとエナミドを基質とした[3+2]環化付加反応を設計し、所属研究室で開発されたP-スピロ型キラルイミノホスホラン触媒を用いることで多置換テトラヒドロフランが高いエナンチオ選択性で得られることを見出している。また、本手法を植物由来天然物であるHyperioneの触媒的不斉全合成へと応用することで、ラジカル/ポーラークロスオーバーに基づく本法の合成化学的価値を示している。

以上のように本論文では、光触媒反応における一電子移動過程の理解という切り口から開殻種の反応性制御に取り組み、学術的な新規性のみならず合成化学的価値も兼ね備えた多彩な化学を展開できることを示している。一電子移動過程という光物理化学的な過程そのものに着目した本論文は、光触媒反応開発の分野のみではなく純粋な光化学分野に対しても大きな波及効果をもたらし得ると考えられる。よって、本論文の提出者である土屋祐人君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。