

## 論文審査の結果の要旨および担当者

|      |               |
|------|---------------|
| 報告番号 | ※ 甲 第 14039 号 |
|------|---------------|

氏 名 南 廣大

### 論 文 題 目

Catalytic Acceptorless Dehydrogenative Transformations Opened Up by the Merger of Photosensitizers and Small Organic

Molecules

(光増感剤と有機小分子の協奏が拓くアクセプターレス脱水素型分子変換)

### 論文審査担当者

|    |       |                    |       |       |
|----|-------|--------------------|-------|-------|
| 主査 | 名古屋大学 | トランスフォーマティブ生命分子研究所 | 教授    | 大井 貴史 |
| 委員 | 名古屋大学 | 工学研究科              | 教授    | 忍久保 洋 |
| 委員 | 名古屋大学 | 物質科学国際研究センター       | 教授    | 斎藤 進  |
| 委員 | 名古屋大学 | トランスフォーマティブ生命分子研究所 | 特任准教授 | 大松 亨介 |

## 論文審査の結果の要旨

南廣大君の提出論文「Catalytic Acceptorless Dehydrogenative Transformations Opened Up by the Merger of Photosensitizers and Small Organic Molecules (光増感剤と有機小分子の協奏が拓くアクセプターレス脱水素型分子変換)」は、酸化剤を必要とせずに異なる二分子のC-H結合を直接切断して触媒的にC-C結合へ変換するクロスカップリング反応、すなわちアクセプターレス脱水素型クロスカップリング (ADC) 反応の実現に資する触媒システムの開発に関する研究をまとめたものであり、全五章で構成されている。

第一章では、脱水素型クロスカップリング反応に内在する本質的な問題を示すとともに、当量の酸化剤を利用する反応、遷移金属触媒によるADC反応、光酸化還元/水素発生触媒によるADC反応、そして水素原子移動 (HAT) 反応を応用したADC反応について、その発展の歴史と代表的な反応例を概説している。その後、多様性と基質適用範囲に乏しいADC反応の現状と課題について言及したうえで、今回新たに開発した触媒システム及び反応の設計指針について要約し、本論文の構成を示している。

第二章では、ADC反応の多様性拡張に適したC-H結合の切断手法としてHAT反応に着目し、触媒的なHATを起点としたADC反応を実現し得る触媒システムの開発について述べている。具体的には、まず双性イオン型トリアゾリウムアミデートに対して様々な条件での電気化学測定を実施し、共役酸であるアミドトリアゾリウムの一電子還元過程によって酸化還元触媒サイクルを完結できるという知見を得ている。そして、これを踏まえた合理的な反応設計により、光増感剤とトリアゾリウムアミデートの協働触媒システムが、ヘテロ原子を有する種々の反応基質のC-H結合を切断し、末端アルケンとのADC反応を効率的に進行させることを発見している。

第三章では、第二章で開発したADC反応におけるコリジン塩基触媒の効果から、コリジニウムイオンの一電子還元も酸化還元触媒サイクル完結の鍵過程になり得ると考え、HAT機能を持たないコリジンと光増感剤のみを用いたADC反応のモデルシステムとして、チオアミドと電子不足オレフィンを基質とした脱水素型環化付加反応を設計している。そして、適切な酸化還元電位を持つ光増感剤とルイス酸触媒、コリジンの存在下、青色LEDの照射によって目的反応が円滑に進行することを見出している。

第四章では、第三章で実証されたコリジニウムイオンの一電子還元による脱水素化を、プロトン化された各種ヘテロアレーンに適用し、多種多様な炭素ラジカル前駆体とのMinisci型クロスカップリング反応を達成している。また、イリジウム/キラルリン酸協働触媒システムを用いることで、アミノ酸誘導体を炭素ラジカル前駆体とするエナンチオ選択的な反応への展開にも成功している。

第五章では、ADC反応の開拓に資するC-H結合切断法として、マルチサイト-プロトン共役電子移動 (MS-PCET) に着目し、チオアミドイオンとイリジウム光増感剤との協働触媒システムによるC-Hアルキル化反応を達成している。

以上のように本論文では、光増感剤と有機小分子の協働作用、特にプロトン性有機小分子の一電子還元過程による酸化還元触媒サイクルの完結に光が当てられ、ADC反応の実現に資する新奇触媒システム及び反応が開発された。これらの手法を用いて得られた生成物は、種々の変換反応によって多様な有用化合物へと誘導化できることから、本博士論文研究は学術的新規性のみならず合成化学的な実用性という観点でも高い価値を有し、持続可能な社会の実現に寄与する環境調和型分子変換プロセスの基盤となり得るものと言える。よって本論文提出者、南廣大君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。