

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12813 号
------	---------------

氏 名 大谷 毅

### 論 文 題 目

Research on Radical Reactions via Single-Electron Redox Process  
Triggered by Photoexcited Organic Molecular Catalysts  
(光励起された有機分子を触媒とする一電子酸化・還元過程を経  
るラジカル反応の講究)

### 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	准教授	浦口 大輔

## 論文審査の結果の要旨

大谷毅君の提出論文「Research on Radical Reactions via Single-Electron Redox Process Triggered by Photoexcited Organic Molecular Catalysts (光励起された有機分子を触媒とする一電子酸化・還元過程を経るラジカル反応の講究)」は、ラジカル種を活性種とする光触媒反応化学において重要となる定性的・定量的な議論に対する方法論として、反応結果・物性測定の情報と相補的に利用するアプローチを基盤とし、新規光触媒分子開発、及び新規光触媒反応開発に関する研究をまとめ、全四章で構成されている。

第一章では、古典的な光反応に対して分子が固有に有する反応性や物性といった観点から紐解くとともに、より合成化学的に普遍的な方法論である増感剤を利用した光反応へと遷移した歴史について俯瞰することで、光触媒反応に対する多角的な視点をもたらす情報について概説している。その中で、現状では触媒分子構造や反応機構解析方法、中間体であるラジカル活性種までもが画一的になりつつある点に言及すると共に、反応結果だけではなく分光測定や電気化学測定、量子化学計算を用いる反応活性種の予測や反応開発が重要であることを開発した新反応の背景や意義を踏まえて要約し、本論文の構成を示している。

第二章では、古くから増感剤として利用されているカルボニル基を有する分子による電子移動に基づく触媒作用を引き出し、チオキサントン誘導体を触媒とする芳香族化合物に対する直接的C-Hイミド化反応の開発に成功している。さらに、多様な物性測定の利用が反応機構を明らかにするだけでなく、置換基の導入により触媒分子の一電子還元力が向上した理由や、基質分子における構造要件といった反応結果だけでは得難い情報の獲得に繋がることを実証している。

第三章では、1,3-ジオキソラン分子から生じる $sp^3$ 性の炭素ラジカル的一种である $\alpha, \alpha$ -ジオキソメチルラジカルの発生過程に対して、触媒分子の光励起プロセスの違いに基づく特性の違いを念頭に置いた反応機構解析を行い、一電子移動プロセスを経て発生し得ることを明らかにしている。本研究において、開核種であるラジカルカチオン中間体の $pK_a$ を推定したことは、脱プロトン化によるフリーラジカルの生成といった実験科学的には判断し難いプロセスをも量子化学計算により定量的に議論できることを実証するものと言える。

第四章では、合成化学的な利用が少なかった $\alpha$ -ボリルアルキルラジカルが本質的に有している求核的・求電子的な二面性を、ホウ素の混成軌道の違いによる電子状態の変化を巧みに利用することで引き出し、合成化学的に価値ある分子であるシクロプロパン誘導体の合成素子になり得るジボリルシクロプロパンを生成する反応の開発に成功している。特に、量子計算化学と電気化学測定の併用が、炭素ラジカルへの隣接するホウ素原子の効果という観点に対して大きな知見を与えており、さらに、反応の各素過程において適切な実験的考察を行うことで反応機構を裏付けている。加えて、生成物に対する $sp^2$ 性ホウ素選択的な酸化反応によりホウ素を含むシクロプロパノールへの誘導化を行い、反応の合成化学的価値を明確にしている。

以上のように本論文では、反応結果・物性測定の情報と巧みに利用し、新たな光酸化還元触媒としてのケトン分子の開発に加えて、未知の活性種を含む新規反応開発を達成している。近年になりその合成化学的な色合いが強まった光触媒反応化学において、多角的な視点による考察が有効な戦略だと実証したことで、今後の光触媒反応化学に新たな方向性を与える成果と位置付けられる。よって本論文提出者、大谷毅君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。