

## 論文の内容の要旨

氏名：早川 麻美子

博士の専攻分野の名称：博士（理学）

論文題名：Study on the environmentally-benign organic synthetic reactions using sunlight

（太陽光を利用した環境調和型有機合成反応に関する研究）

従来の有機化学反応では熱エネルギーが一般的に用いられている。しかし、熱エネルギーは化石燃料の燃焼により得られることが多いため、燃焼に伴い温室効果ガスである二酸化炭素が発生して環境汚染や地球温暖化の原因となっている。そのため、温室効果ガスの発生を避けるためには「グリーン&サステナブルケミストリー」と呼ばれる新しい方法論の開発が必要となる。

有機化合物の合成には熱エネルギーのほかに光エネルギーを利用することができる。有機光化学反応は古くから研究されてきたが、一般的には電気エネルギーで作動する人工光源を用いて行われてきた。しかし、発電の多くは化石燃料の燃焼により行われているので温室効果ガスの発生を避けることはできない。そこで、環境負荷が無く無限のエネルギー源である太陽光が光源として利用できればこの問題は解決できる。しかし、太陽光を利用した合成的に有用な光化学反応は今までに少数しか報告されておらず、しかも適用範囲が狭いものが多い。また、反応の効率も悪く、10時間から数日の長い照射時間を必要とする。そのため、有機化合物や材料の製造過程における環境負荷を低減するためには、従来用いられている熱反応を置き換えることのできる、適用範囲が広く、高効率の太陽光反応を開発する必要がある。

光化学反応は、(i)有機化合物の直接励起による反応と、(ii)励起された分子からのエネルギー移動による反応の二つに分類できる。(i)の反応では、光子が化合物に吸収され、それが反応して最終生成物が得られる。(i)の光化学反応は、化合物の基底状態から励起一重項状態になり、そこから反応が起こる場合と、励起一重項状態から項間交差により三重項励起状態になってから反応が起こる場合とがある。このように、励起一重項状態と三重項励起状態との二つの状態から反応が進行して異なる生成物が生成することが考えられ、その割合は項間交差の効率に依存する。しかし三重項消光剤を加えて(i)の反応を行えば、励起一重項状態からの反応を選択的に起こすことができる。一方(ii)の反応では、光子は化合物（増感剤）に吸収され、光子のエネルギーが増感剤から有機分子に伝達されて反応が起こり生成物となる。この増感剤を用いた反応(ii)では、三重項増感剤からのエネルギー移動を用いると、化合物の直接励起では得られない励起状態からの反応を選択的に起こすことができる。

本論文では、適用範囲が広く高効率の、太陽光による有機合成反応の開発を目的に、これら二つの型の反応を取り上げ、第1部では(i)の反応について、有機化合物の直接励起によるラジカル経由の炭素-炭素結合形成反応の開発を行った。第2部では(ii)の反応について、励起された分子からのエネルギー移動を介した有機光化学反応として、三重項増感剤を使用した三重項酸素から一重項酸素を生成する効率を明らかにした。

本論文は全6章より構成されている。以下に各章の概要を記す。

第1章から第4章を第1部とし、第1章では、研究背景を踏まえた上で問題点を明らかにし、研究の目的と意義について述べた。

第2章では、汎用性が高く効率的な新規炭素-炭素結合形成反応の開発を、安定な光源であるキセノンランプを用いて行った。この反応では、ジ-*tert*-ブチルペルオキシドの光分解により酸素ラジカルを生成し、その酸素ラジカルを用いて酸素原子に隣接する炭素から水素を引き抜いて炭素ラジカルを生成する。そして、この炭素ラジカルをオレフィンに付加反応させて新たな炭素-炭素結合を形成した。反応条件の最適化と、反応の適用範囲の明確化を行った結果、2-置換環状エーテルと2-または4-置換環状アセタールを容易に得ることができた。この反応は室温で進行し、多くの場合目的生成物が高収率(>95%)で得られ、反応は30分以内に完了した。環状エーテルを用いた場合は収率と照射時間は環の大きさに大きく依存し、5員環が最適であることがわかった。また、環状アセタールの2-

アルキル置換基の大きさも収率に影響を与えた。これらの結果は、それぞれの立体効果に起因することが判った。また、得られた 2-または 4-置換環状アセタールの加水分解により、アシル/ホルミル基またはジオールをそれぞれ得ることができた。

第 3 章では、マレイン酸ジアルキルへのテトラヒドロフランラジカルの付加におけるジアステレオ選択性と、その原因を明らかにした。第 2 章でアキラルなオレフィンであるマレイン酸ジメチルへのテトラヒドロフランラジカルの付加反応において、アンチ型異性体よりもシン型異性体の生成が優勢となるジアステレオ選択性が確認された。しかし、テトラヒドロフランラジカルのマレイン酸ジアルキルへの付加反応におけるジアステレオ選択性、すなわち、新たに形成される炭素-炭素結合の両側の炭素原子の立体化学の制御に関する知見はいまだに確立されておらず、先行研究ではジアステレオ選択性が有る場合と無い場合が共に報告されており、有る場合もその起源については議論されていない。そこで、アルキル基に関する系統的な研究を行い、アルキル基の嵩高さが増すにつれてジアステレオ選択性が増加することを明らかにした。また、各種マレイン酸エステル の DFT 計算により、アルキル基の嵩高さに応じて一つまたは二つの安定なコンフォメーションが存在することを明らかにした。

第 4 章では、太陽光を光源とするジ-*tert*-ブチルペルオキシドを用いた、アルコール/環状エーテル/環状アセタールとオレフィンとの間の効率的な光化学的炭素-炭素結合形成反応の開発を行った。太陽光照射は特別な装置を使わず、反応容器も一般的なパイレックスフラスコを使って行うことができた。この反応は、これまでに報告されている多くの太陽光や従来の光源を用いた光反応よりも速く進行し、殆どの場合に 3~4 時間の太陽光照射で反応が完了した。電子吸引性基 (EWG) を 2 つ持つオレフィンを用いた場合の収率は高く (>95%), EWG を 1 つ持つオレフィンを用いた場合にもほぼ良好な収率を得ることができた。キセノンランプを光源とする反応よりも約 20% 高い収率で生成物が得られる場合があり、これは光強度の効果によることを明らかにした。この反応は、従来報告された太陽光や人工光源を用いた多くの光反応よりも速く進行し、生成物の収率も同等またはそれ以上であった。グラムスケールの実験でも小規模の実験と同等の収率が得られた。

第 5 章を第 2 部とし、第 5 章では、一重項酸素 ( $^1\text{O}_2$ ) の生成によく用いられる増感剤の相対的な効率を明らかにした。 $^1\text{O}_2$  は酸素を含む官能基を導入するために有機合成に広く用いられているが、通常は様々な有機色素を用いた三重項増感反応により基底状態の酸素から生成される。しかし、一般的に用いられている三重項増感剤 (メチレンブルー、ローズベンガル、エオシン Y、テトラフェニルポルフィリン,  $\text{C}_{60}$ ) の  $^1\text{O}_2$  の生成効率は系統的には報告されていなかった。そこで、395 nm と 525 nm の可視光 LED を用いた 2,3-ジメチル-2-ブテンのエン反応からそれぞれの増感剤の  $^1\text{O}_2$  生成速度定数を系統的に求めた。そしてその生成速度は、 $^1\text{O}_2$  の生成の量子収率が大きい場合、照射波長が長い場合、入射光強度が大きい場合、および  $\epsilon\lambda$  (照射波長  $\lambda$  と、 $\lambda$  でのモル吸光係数  $\epsilon$  の積) の値が大きい場合に速くなることを明らかにした。

第 6 章では本論文の総括を行った。

本論文では、太陽光を利用する効率的で適用範囲の広い有機化学反応を開発するためのいくつかの方法論とその反応の開発について報告した。これらの方法論や反応は、有機化合物や有機材料の製造時における環境負荷を最小限に抑えることで、持続的社会的構築に資する化学技術の確立に貢献できることが期待される。