

論文審査の結果の要旨

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）

審査委員：（主査） 教授 青山 忠

（副査） 教授 大月 穰 特任教授 大内 秋比古

本論文は有機化学反応のエネルギー源として太陽光を用い、汎用性の高い高効率の反応を実現したものである。有機化学反応は様々な物質や材料の合成に必須であるが、現在は環境負荷の高い試薬の利用や、高温や低温など多量のエネルギーを消費する反応が多く用いられている。しかし現在さまざまな分野で環境負荷の低減が求められていることから、有機化学反応もそれに対応した方法に変えていく必要がある。本論文は有機化学反応に必要なエネルギーを直接太陽光から得ることにより、現在エネルギー源として用いられている化石燃料を基とする環境負荷型エネルギーや、電気などの輸送ロスの大きなエネルギーの使用を無くすことを目指している。

太陽光を有機化学反応のエネルギー源として用いる研究は19世紀末から行われてきたが、その後の光化学反応機構等の研究による多くの知見の蓄積にも関わらず、合成的利用に耐える汎用性の高い有機光化学反応の報告は非常に少なく、太陽光反応に関しては殆ど無いと言ってよい。その大きな原因は、太陽光は人工光源と比べてその強度が桁違いに低く、しかも有機光化学反応で通常用いられる高エネルギー波長領域の紫外線が殆ど含まれていないために、人工光源を用いる反応と比べて格段に難しい点にある。従って太陽光反応では人工光源を太陽光に変えるだけでなく、反応効率を高めるための新たな方法論が必要となる。

本論文では光化学反応をその反応機構上、(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基質へのエネルギー移動による間接励起による反応の二つに分類し、それぞれの分類における有機光化学反応への太陽光の利用について検討している。上記(i)に関する研究を第1部とし、太陽光を有機化学反応に用いるための新たな方法論を提案し、それを用いて合成的に汎用性の高い炭素-炭素結合反応を高効率で行うことを実現した。また、上記(ii)に関する研究を第2部とし、有機合成的に利用価値の高い三重項酸素の発生に関わる三重項増感剤から基質へのエネルギー移動の効率が明らかにされた。現在までにさまざまな三重項増感剤が用いられてきたがそれらの系統的な比較は行われてこなかったため、従来広く用いられてきた三重項増感剤のエネルギー移動効率に関する系統的に行われた初めての報告となっている。

本論文は第1章の序論から第6章の結論までの全6章より構成されており、その内の第2章から第4章が第1部の有機化合物の直接励起による反応、第5章が第2部のエネルギー移動による反応に関するものとなっている。

第1章では、本研究の背景と目的、および太陽光を用いた従来の光反応とその問題点について説明されている。また、本章では本論文の全体構成について、第1部と第2部とから成ることと、その区分が上記(i)と(ii)の反応機構によることが説明されている。

第2章では、第1部の最初の章として、太陽光を用いる従来の有機化合物の直接励起による反応の効率の低さの原因について考察し、その効率の向上についての方法論を提案している。この方法論は、量子収率が1に近い高効率の光反応により活性中間体を発生し、その中間体を起点とする数段の熱反応を組み合わせることを特徴としている。そして、その方法論を有機合成において重要な炭素-炭素結合形成反応に適用し、安定な光源であるキセノンランプの高エネルギー波長領域の紫外線を除いた光を疑似太陽光とする光反応を行い、この反応の支配因子と基質適用範囲、および高い反応効率を得られることを明らかにし

ている。本章は、太陽光を用いる直接励起による光化学反応の効率を向上させるために提案した方法論が有効であることを実験的に明らかにした点で高く評価できる。

第3章では、第2章で行った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について検討している。従来この反応のジアステレオ選択性の有無については、有る場合と無い場合について、結果が相反する論文が共に報告されてきたが、本章ではジアステレオ選択性が有ることと、ジアステレオ選択性が二つのアルキル基の立体効果により発現することを実験的に明らかにすることにより、従来の報告に見られた矛盾を解消した点で高く評価できる。

第4章では、第2章で提案した方法論が有効であることを実証した炭素-炭素結合形成反応が、太陽光を光源としても高い効率で進行することを明らかにし、この太陽光反応をスケールアップすることにより実際の有機合成にも適用できることを明らかにしている。本章は、有機合成において汎用性の高い炭素-炭素結合形成反応が、太陽光反応により高い効率（短い反応時間、高い変換率と収率）で実際の有機合成にも適用できるスケールで行えることを初めて系統的に明らかにした点で高く評価できる。

第5章では、第2部の章として、広く用いられている三重項増感剤のエネルギー移動効率を明らかにしている。光化学反応には第1部で用いたような直接励起では起こせないものも多く、その場合にはエネルギー移動により間接的に基質を励起させる三重項増感剤が用いられることが多い。しかし、従来広く用いられてきた三重項増感剤のエネルギー移動効率を同じ条件で系統的に比較した研究は無かった。本章では有機合成的に有用で広く用いられている一重項酸素の発生についての速度論的解析を行い、従来広く用いられてきた三重項増感剤の可視光領域のエネルギー移動効率を同じ条件で系統的に求めている。これにより、太陽光を用いるエネルギー移動による一重項酸素の反応を行う際の最適三重項増感剤を明らかにした点が評価できる。

第6章では、申請者が行った研究成果のまとめと、今後の研究の展望について述べられている。

申請者の研究は、第1部においては従来の太陽光反応では得られなかった高い効率を得るための方法論を提案し、それを実証した点で高く評価できる。また従来のジアステレオ選択的反応に見られた矛盾を解消し、その支配因子を明らかにした点も高く評価できる。第2部においては、従来エネルギー移動効率について系統的な研究が行われて来なかった三重項増感剤について、それぞれのエネルギー移動効率を求めることにより、高効率で太陽光反応を行うために最適な三重項増感剤を明らかにした点が評価できる。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（理学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

令和3年9月16日