

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13580 号
------	---------------

氏 名 木村 悠人

論 文 題 目

Control of Distonic Radical Cations by a Chiral Borate Ion under Asymmetric Photocatalytic Conditions
(不斉光触媒反応条件下でのキラルボラートイオンによるディストニックラジカルカチオンの制御)

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	石原 一彰
委員	名古屋大学	教授	斎藤 進
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

木村悠人君提出の論文「Control of Distonic Radical Cations by a Chiral Borate Ion under Asymmetric Photocatalytic Conditions (不斉光触媒反応条件下でのキラルボラートイオンによるディストニックラジカルカチオンの制御)」は、ラジカルイオン種のイオン性に着目し、光触媒反応条件下で生成するラジカルカチオン中間体のキラルなイオン対形成を伴った触媒的制御の実現を目的に、所属研究室で開発された非配位性アニオンである光学活性ボラートイオンを利用した不斉ラジカル反応の開発に関する研究をまとめたものであり、全三章で構成されている。

第一章では、まず触媒的不斉ラジカル反応の発展の歴史を、非光照射条件における代表的な反応例を示しながら俯瞰している。また、近年研究の進展が著しい光触媒条件下での立体選択的ラジカル反応に関して、研究領域の現状を整理すると共に自身の成果を客観的に位置づけることで、本博士研究の価値を明確にしている。

第二章では、ラジカル中間体の反応経路や立体化学を規定する手段としてほとんど用いられてこなかった配向基を巧みに利用した立体選択的光ラジカル反応について述べられている。具体的には、キラルアニオン性触媒とアニオン認識型配向基を導入した基質との間に働く水素結合を介した分子集合体を事前に構築し、その中で反応性ラジカルイオン対中間体を生成させるという戦略を取っている。これを基に、カチオン性イリジウム錯体と所属研究室で開発されたキラルボラートイオンを組み合わせた独自のキラルイオン対型光触媒によって、酸化還元活性のある配向基として尿素官能基をもつアリアルシクロプロピル尿素とスチレン類の[3+2]ラジカル付加環化反応を、可視光照射条件下で高ジアステレオおよびエナンチオ選択的に実現している。また、ディストニックラジカルカチオン中間体を経る本反応ではイオン対型光触媒のアニオン性部位の特性が反応効率と密接に関連していることを明らかにし、得られた知見に基づくキラルボラートイオンの適切な構造修飾を経て高い収率および立体選択性で付加環化体が得られる条件が見出されている。加えて、ジエチレントリアミン処理によって付加環化体のカルバモイル基部分を除去すると第一級アミンが立体化学を保持したまま高い収率で得られることを確認し、本反応が不斉第4級炭素を有する光学活性環状アミンの有用な合成手段になり得ることを示している。

第三章では、第二章で開発した本光触媒環化反応における中間体であるシクロプロピル尿素由来のディストニックラジカルカチオンが求核性末端アルキルラジカルとして振る舞うことに着目し、求核的ラジカルとの相性が良い電子不足アルケンである α -置換アクリル酸エステルが本触媒系に適用できることを見出している。またこのとき、反応生成物が5員環型 α -4級 β -アミノ酸誘導体となることから、本反応系を脂環式 β -アミノ酸類の触媒的不斉合成の新たな手法として提案した。実際、反応生成物である付加環化体から対応する α -4級脂環式 β -アミノ酸が光学純度の損失なく得られる条件を確立している。

以上のように本論文では、ラジカルカチオン種のイオン性とアニオン認識型配向基の利用によって、独自のキラルイオン対型光触媒を用いたディストニックラジカルカチオン中間体の触媒的な高度立体制御を達成している。スチレン類を電子受容体とした場合の生成物は第4級炭素を有する光学活性アミノシクロペンタン、アクリル酸エステル類との反応生成物は α -4級脂環式 β -アミノ酸へとそれぞれ導くことができることから、本博士論文研究はラジカル反応における触媒的立体制御法に新たな指針を示すに止まらず、合成化学的な観点からも非常に価値の高い触媒反応の提供につながっている点において重要な成果である。よって、本論文の提出者である木村悠人君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。