

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13878 号
------	---------------

氏 名 加藤 康介

論 文 題 目

A Hydride-abstracton Catalysis of *o*-Hydroxytriarylmethane via Zwitterionic Reactive Species

(双性イオンを鍵活性種とする*o*-ヒドロキシトリアールメタンのヒドリド引き抜き触媒機能の創出)

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	山下 誠
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	北海道大学	触媒科学研究所	教授	浦口 大輔

論文審査の結果の要旨

加藤康介君の提出論文「A Hydride-abstraction Catalysis of *o*-Hydroxytriarylmethane via Zwitterionic Reactive Species (双性イオンを鍵活性種とする*o*-ヒドロキシトリアリールメタンのヒドリド引き抜き触媒機能の創出)」は、トリアリールメチリウムイオンのヒドリド引き抜き能とキノン型分子の酸化還元触媒能に着想を得た、ヒドリド引き抜き触媒の創製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、分子内イオン対型触媒の開発に至るイオン対触媒研究の歴史が、主にキラル四級アンモニウム塩を用いる代表的な反応例を示しながら俯瞰されている。次に、分子内イオン対型アンモニウム塩の触媒作用としてアニオン性反応中間体の制御に基づく不斉反応について述べられるとともに、一電子酸化能をもつカチオン性部位の採用によりラジカル性反応中間体を生成できる双性イオン触媒の開発への流れがまとめられている。最後に、ヒドリド引き抜き剤および触媒についての概説が加えられ、双性イオンを活性種とするヒドリド引き抜き触媒に関する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、*o*-キノンメチドに立体的制約を付与する適切な分子デザインを施すことで、これまで知られていなかったヒドリド引き抜き能が発現することが明らかにされている。具体的には、設計した*o*-キノンメチドが、触媒量の強酸の添加によって反応性の低い分子からもヒドリドを引き抜き得るという実験結果と別途調整した強酸塩の結晶構造から、トリアリールメチリウム型の極限構造が高いヒドリド引き抜き能をもつと想定されている。また、可視光照射によって*o*-キノンメチドを励起すると、トリアリールメチリウム部位をもつ双性イオン構造を取ることも見出された。この知見は、光照射下にて*o*-キノンメチドによる反応性の低い分子からのヒドリド引き抜きが進行するという事実と、反応過程に関する計算科学的な解析により裏付けられている。加えて、光照射条件の下では酸素の作用によって*o*-キノンメチドが還元体から再生することが実証され、開発された分子の触媒利用への可能性が示されている。

第三章では、ベンジルアルコールの脱ヒドリド型酸化反応をモデルとして、第二章で開発された*o*-キノンメチドのヒドリド引き抜き触媒としての機能が実証されている。第二級ベンジルアルコールを基質とした反応系では、既存触媒系では困難な電子求引性置換基を導入したアルコールの酸化に適用することで、本触媒の高いヒドリド引き抜き能を示すことに成功している。また、ヒドリド供与性がより低い第一級ベンジルアルコールの脱ヒドリド型酸化反応においても本触媒系が有効に働き、カルボン酸を高選択的に与えることが示されている。ここでは、選択性発現の起源についての機構解析により、本反応において一段階目のヒドリド引き抜き後に生じるアセタール中間体からの二段階目のヒドリド引き抜きが速やかに進行することの重要性が示唆されている。特に、双性イオン構造の触媒のナフトキシド部位と基質であるアルコールとの水素結合形成の意義が計算科学的に明らかにされたことは、開発された触媒分子の構造的特徴の価値を明確に示している。

以上のように本論文では、*o*-キノンメチドに光照射することで生じる双性イオン中間体を鍵活性種として、脱ヒドリド型分子変換を実現できる新たな有機分子触媒が創製された。量子化学計算や種々の機構解析実験によって反応系中における分子の振る舞いを理解し、その構造や光物性を分子設計へと結びつけることで機能発現と新規触媒系の構築に取り組んだ本博士論文研究は、有機分子触媒反応開発の分野のみならず構造化学分野に対しても大きな波及効果をもたらす得ると考えられる。よって本論文提出者、加藤康介君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。