



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | STUDIES ON PHOTSENSITIZED ENANTIODIFFERENTIATING BIMOLECULAR REACTIONS          |
| Author(s)    | 浅岡, 定幸  |
| Citation     | 大阪大学, 2000, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.11501/3169350">https://doi.org/10.11501/3169350</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|            |   |
|------------|---|
| 氏名         | 浅岡定幸  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学)  |
| 学位記番号      | 第15387号   |
| 学位授与年月日    | 平成12年3月24日  |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科分子化学専攻   |
| 学位論文名      | STUDIES ON PHOTSENSITIZED ENANTIODIFFERENTIATING BIMOLECULAR REACTIONS<br>(光増感エナンチオ区別光付加反応に関する研究) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 井上 佳久  |
|            | (副査)  |
|            | 教授 村井 眞二    教授 馬場 章夫    教授 黒澤 英夫  |
|            | 教授 真嶋 哲朗    教授 田中 稔    教授 野村 正勝   |
|            | 教授 池田 功    教授 神戸 宣明    教授 松林 玄悦   |
|            | 教授 坂田 祥光  |

### 論文内容の要旨

本論文は、二分子系光反応における新たな不斉誘導の方法論、ならびにエントロピー項による生成物キラリティーの制御についてまとめたものであり、緒論、本論4章、結論から構成されている。

緒論では、本研究の背景、目的と意義、および研究内容の概略について述べている。

第1章では、光学活性なエステル残基を有するナフタレン(ジ)カルボン酸エステルをキラル増感剤として芳香族アルケンへのアルコールの光増感エナンチオ区別極性付加反応について検討し、基質およびアルコールの構造を最適化することにより、得られる反マルコフニコフ型付加体の光学収率が最高33%まで向上することを明らかにしている。また、従来困難とされてきた電子移動系の光反応においても、増感剤周りの局所的な極性の制御により不斉誘導が可能であることを明らかにしている。

第2章では、第1章で得られた知見を元に、光学活性なエステル残基を有するベンゼン(ポリ)カルボン酸エステルおよびナフタレン(ジ)カルボン酸エステルをキラル増感剤として1,3-シクロヘキサジエンの光増感エナンチオ区別環化二量化反応について検討し、得られる四種の環化二量体のうち *endo*-[4+2]付加体で最高8%の光学収率を得ている。

第3章では、光学活性なエステル残基を有するベンゼン(ポリ)カルボン酸エステルをキラル増感剤としてシクロヘキサンの光増感エナンチオ区別環化二量化反応について検討し、得られる三種の環化二量体のうち *trans-anti-trans* 体で最高68%の光学収率を達成している。さらに本反応のエナンチオ区別は一分子的なシクロヘキサンの *Z-E* 異性化によることを明らかにしている。

第4章では、シクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応および芳香族アルケンへのアルコールの光増感エナンチオ区別極性付加反応について、その温度効果について検討することにより、エントロピー項による生成物キラリティーの制御という概念の普遍性を示している。さらにシクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応において、光学収率に圧力効果があることを見出し、温度や圧力等の外部因子により多次元的な制御が可能であることを明らかにしている。

結論では、得られた主要な成果とその意義をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、従来報告例も少なく、光学収率が極めて低い値に留まっていた光増感エナンチオ区別光付加反応に新たな不斉誘導の方法論を提供するものである。本論文では、増感剤近傍の局所的な極性を制御するという新たな方法論を開発し、従来困難とされてきた電子移動系の光反応系における不斉誘導の可能性を検討した結果について述べている。さらに、いくつかの反応系において光学収率の温度依存性を検討した結果から、エントロピー項による生成物キラリティーの制御という概念の普遍性を示し、温度や圧力等の外部因子による生成物キラリティーの多次元的な制御という新しい方法論を提案している。得られた主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 光学活性なエステル残基を有するナフタレン(ジ)カルボン酸エステルをキラル増感剤として、芳香族アルケンへのアルコールの光増感エナンチオ区別極性付加反応について検討した結果をまとめている。基質およびアルコールの構造を最適化することにより、得られる反マルコフニコフ型付加体の光学収率が最高33%まで向上することを示している。また詳細な分光学的検討により、本反応のエナンチオ区別機構を明らかにし、増感剤のキラル置換基として糖誘導体のような極性基を導入することにより増感剤周りの局所的な極性を高めれば、従来困難とされてきた電子移動系の光反応においても十分な不斉誘導が可能であることを示している。
- (2) 光学活性なエステル基を有するベンゼン(ポリ)カルボン酸エステルおよびナフタレン(ジ)カルボン酸エステルをキラル増感剤として、1,3-シクロヘキサジエンの光増感エナンチオ区別環化二量化反応について検討した結果をまとめている。増感剤周りの局所的な極性を制御することにより、エネルギー移動と電子移動の混在する本反応において、低極性溶媒中においても電子移動経由の生成物比を高めることができることを明らかにし、得られる四種の環化二量体のうち *endo*-[4+2]付加体で最高8%の光学収率を達成している。
- (3) 光学活性なエステル残基を有するベンゼン(ポリ)カルボン酸エステルをキラル増感剤としてシクロヘキサセンの光増感エナンチオ区別環化二量化反応について検討した結果をまとめている。増感剤のキラル置換基の構造に関して種々の糖誘導体を用いて詳細に検討した結果、得られる三種の環化二量体のうち *trans-anti-trans* 体で-78℃において最高68%の光学収率を達成している。さらに得られる環化二量体の異性体比および光学収率の温度依存性について詳細な検討を行い、本反応のエナンチオ区別が一分子的なシクロヘキサセンの *Z-E* 異性化によることを明らかにしている。
- (4) シクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応および芳香族アルケンへのアルコールの光増感エナンチオ区別極性付加反応について、光学収率の温度依存性について検討した結果についてまとめている。いずれの場合にも温度によるキラリティーの反転が認められ、普遍的な現象であることを明らかにし、エントロピー項による生成物キラリティーの制御という概念がより一般的に適用できることを示している。
- (5) シクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応において、増感剤のキラル置換基の構造について系統的に検討し、生成物のキラリティーは増感剤のエステル酸素に直接繋がる不斉炭素上の立体化学により決定されていることを明らかにしている。
- (6) 外部因子による生成物キラリティーの制御という観点から、シクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応について、光学収率の圧力依存性について検討した結果についてまとめている。圧力によっても生成物キラリティーの制御が可能であることを示し、温度や圧力等の外部因子により多次元的な制御が可能であることを明らかにしている。

以上のように、本論文はこれまで困難とされてきた二分子系光反応および光誘起電子移動反応における不斉誘導の新しい方法論を提供するものであり、いくつかの具体例でその有効性を実証している。また、光学収率の温度ならびに圧力依存性を検討することにより、エントロピー項による生成物キラリティーの制御という概念の普遍性を示し、外部因子による生成物キラリティーの多次元的な制御という新たな方法論を提案している。これらの方法は一般性を有し、他の系へも応用可能であり、今後さらなる発展が期待できるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。