



Title	Studies on Photochirogenesis Controlled by Clustering Effect in Supercritical Carbon Dioxide
Author(s)	Nishiyama, Yasuhiro
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23436
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	西山 靖浩
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第21993号
学位授与年月日	平成20年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Photochirogenesis Controlled by Clustering Effect in Supercritical Carbon Dioxide (超臨界二酸化炭素中のクラスタリング効果による不斉光化学反応制御に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 井上 佳久 (副査) 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

論文内容の要旨

熱不斉反応と相補的な特徴をもつ光不斉反応は、温度や圧力、溶媒和などのエントロピー関連因子により選択性が制御されていることが知られている。また、超臨界二酸化炭素(scCO_2)は環境調和型の反応媒体特性が注目されているが、 scCO_2 特有であるクラスタリング効果が有機溶媒中とは異なる特異な反応結果を導くことも知られている。本論文ではこのクラスタリング効果が光不斉反応を制御する新たなエントロピー関連因子として利用可能であると考え、その効果について詳細な検討を行った。

第1章では、有機溶媒中で詳細な検討を行っていた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付加反応を scCO_2 中で行い、その圧力効果ならびに置換基効果を検討した。その結果、基質、アルコール、増感剤によらず、常に臨界点近傍(ncCO_2)と超臨界状態(scCO_2)の間の遷移領域において生成物の光学収率の劇的な変化が観測された。この特異な変化は、 ncCO_2 と scCO_2 との間のクラスタリング効果の差が重要な中間体である励起錯体周囲の微視的環境を大きく変化させたためであることを明らかにした。

第2章では、エントロピー関連因子としての温度に注目するとともに、温度と圧力による多次元制御を目指し、 scCO_2 中における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付加反応の温度効果と各温度での圧力効果を検討した。その結果、 scCO_2 中の光不斉反応は温度と圧力により多次元的に変化する媒体密度変化や密度と関係の深いクラスタリング効果により制御されていることが明らかとなった。さらに、試薬として用いたアルコールの濃度効果の検討により、 scCO_2 に特有なクラスタリング効果は通常の有機溶媒中での溶媒和と異なり、選択性の向上が達成可能であることも明らかにした。

第3章では、外部からアルコールを加える必要のない分子内に水酸基を導入した芳香族アルケノールを合成し、 scCO_2 中における光増感エナンチオ区別分子内環化反応を検討した。さらに、溶解度の向上と励起錯体周囲の極性を変化させることを目的として少量の有機溶媒をエントレーナーとして加えて光反応を検討した。その結果、純溶媒として用いた場合にラセミ体の生成物しか与えなかったアセトニトリルをエントレーナーとして用いた場合に最大

40%程度の選択性の向上が達成可能であることを明らかとした。

結論では、得られた主要な成果とその意義をまとめるとともに、今後の scCO₂ 中における光不斉化学に対する展望についても述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、環境調和型媒体である超臨界二酸化炭素 (scCO₂) を反応媒体とする不斉光化学という、これまでにはほとんど検討されることのなかった分野に新たな情報と方法論を提供するものである。本研究は、scCO₂ に特有であるクラスタリング効果を光不斉反応を制御する新たなエントロピー関連因子として利用することにより、通常の有機溶媒中とは異なる光不斉反応のエントロピー制御が実現可能であると考えて行ったものであり、得られた主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 有機溶媒中で詳細な検討が行われてきた芳香族アルケンへのアルコールの不斉光増感極性付加反応を scCO₂ 中で検討し、その圧力効果と置換基効果を検討すると、基質、アルコール、増感剤によらず、常に臨界点近傍 (ncCO₂) と超臨界状態 (scCO₂) の間の遷移領域で、劇的なエナンチオマー過剰率 (ee) 変化が観測されている。この劇的な変化は ncCO₂ と scCO₂ でクラスタリング効果が異なるために、励起錯体周囲の環境が異なることに基づいていることを示している。さらに、適切な基質と試薬を用いることにより、いかなる有機溶媒中よりも高い 42% というエナンチオマー過剰率を達成している。
- (2) scCO₂ 中におけるエントロピー関連因子による反応制御に関する更なる知見を得るために、エントロピー関連因子として温度にも注目し、scCO₂ 中における不斉光化学反応の温度効果と各温度における圧力効果を検討している。その結果、scCO₂ 中での不斉光反応は温度と圧力により多次元的に変化する媒体の密度や、密度と関係のあるクラスタリング効果の変化に敏感に応答していることを明らかにしている。さらに、試薬として用いているアルコールの濃度効果についても検討しており、ncCO₂、scCO₂ いずれにおいても、有機溶媒中における選択的溶媒和とは異なり、選択的クラスタリング効果がより高いエナンチオ選択性の達成を可能にしていることも明らかにしている。
- (3) さらに、外部からのアルコール添加が不要な、分子内に水酸基を導入した芳香族アルケノールの分子内不斉環化反応にも取り組み、反応には寄与しない有機溶媒をエントレーナー（補溶媒）として加えることにより、有機溶媒中や純 scCO₂ 中よりも高いエナンチオ選択性を達成している。これは、エナンチオ選択性を決定するジアステレオ異性の関係にある励起錯体対間の平衡を、エントレーナー添加によって制御できることを明らかにしたものである。

以上、本論文は、これまで未開拓であった scCO₂ 中における不斉光反応において、scCO₂ やエントレーナーのクラスタリング効果を利用することにより、生成物のエナンチオ選択性を制御できるだけでなく、有機溶媒よりも高いエナンチオ選択性が達成可能であることを初めて明らかにしている。本研究で得られた成果は、環境調和型化学の面が際立って注目されていた scCO₂ が反応効率面でも有効であることを示したものであり、今後当該分野の発展に貢献するばかりでなく、関連分野への波及効果も大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。