

Title	STUDIES ON ENANTIOMERIC ENRICHMENT IN ABSOLUTE ASYMMETRIC SYNTHESIS USING CIRCULARLY POLARIZED LIGHT
Author(s)	西野, 英雄
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/44543">http://hdl.handle.net/11094/44543</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

氏名	にし の ひで お 雄
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17390 号
学位授与年月日	平成15年1月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	STUDIES ON ENANTIOMERIC ENRICHMENT IN ABSOLUTE ASYMMETRIC SYNTHESIS USING CIRCULARLY POLARIZED LIGHT (円偏光照射を用いた絶対不斉合成におけるエナンチオマー富化に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 井上 佳久  (副査) 教授 野村 正勝    教授 馬場 章夫    教授 黒沢 英夫 教授 松林 玄悦    教授 神戸 宣明    教授 真嶋 哲朗 教授 田中 稔

## 論文内容の要旨

本論文は、第1章～第7章および総括で構成されている。

第1章では、ラセミ混合物の一方のエナンチオマーを円偏光照射により優先的に励起させ、エナンチオマー富化を進める絶対不斉合成の問題点とその打開策など本研究の背景、目的および意義について述べた。

第2章では、出発物と生成物が光照射により相互に変換できる光可逆反応を利用した新規な絶対不斉合成(可逆反応型絶対不斉合成)を提案した。出発物から生成物への反応のみを起こさせ(一方向タイプ)、出発物と生成物と同時にエナンチオマー富化を初めて達成した。光分解型で出発物のエナンチオマー富化を記述した式(Kaganの式)から生成物のエナンチオマー富化を記述した式を導出した。出発物では、分解型と挙動が同じで、異方性因子( $g = \Delta \epsilon / \epsilon$ 、円偏光による優先的励起が起こる度合いを示す尺度)の大きさに応じて反応の進行に伴い ee (enantiomeric excess) が大きくなり、反応終点付近で 100% ee となるのに対し、生成物では、反応初期に出発物の  $g$  の半分に相当する ee を示し、反応終点で 0 となった。実験的にも、キラルなノルボルナジエン (**1a**) からクワドリシ克蘭 (**1b**) への片道異性化反応を用い証明した。

第3章では、照射光量と反応速度が1次の関係を満たさない場合でも、Kaganの式を導く事が出来ることを初めて示し、吸光度に関係なく、Lambert-Beer則を満たせば、Kaganの式が成立することを証明した。

第4章では、出発物と生成物がともに光励起される可逆反応型絶対不斉合成(双方向タイプ)の ee を記述する式を導いた。ee は、異方性因子、光定常状態を表す  $K$  と反応率を変数としていた。出発物と生成物の異方性因子の符号が異なり、反応が出発物に片寄った時点で平衡になる ( $K$  が 1 以下) 系であれば、出発物・生成物双方において、反応の進行により ee を大きくすることが可能であることを初めて証明した。**1a** と **1b** を用いて、実験的に実証し、一方向タイプは双方向タイプの  $K$  が生成物へ傾いた極限の場合であり、光分解型はさらに生成物がアキラルな場合であることを示した。

第5章では、様々なキラルなノルボルナジエン(N)・クワドリシ克蘭(Q)の誘導体を利用して、可逆反応型絶対不斉合成を行えることを明らかにした。**1a** と **1b** 等芳香族置換基を持たない N・Q では、大きな  $g$  を持っていた。

第6章では、脂肪族アミノ酸(ロイシン等)の異方性因子を決める主遷移はカルボキシル基の  $n, \pi^*$  遷移であり、

アミノ酸のカルボキシル基がカルボン酸型となる酸性で異方性因子は大きな値を示すことを明らかにした。

第7章では、不明点が多い脂肪族アミノ酸の光分解機構を解明し、脂肪族アミノ酸の絶対不斉合成が pH に関係なく進行することを初めて明らかにした。アミノ酸の絶対不斉合成では、ee が小さく、ガスクロマトグラフィーによる検出が不可能なため CD スペクトルから求めた光学純度をエナンチオマー富化の尺度とした。光学純度と pH は関係が深く、pH 1 では、異方性因子に応じたエナンチオマー富化が得られたが、pH が中性・アルカリ性では、ほぼ 0 であった。pH 1 では、励起されたカルボキシル基のカルボニル酸素が  $\gamma$ -位の水素を引き抜く Norrish type II 反応が進行することを初めて明らかにした。pH 7 では光脱アミノ化により、立体選択的にアミノ酸の構造に対応するキラルなヒドロキシカルボン酸が生成することを解明した。円偏光照射によるアミノ酸のエナンチオマー富化の結果観測されるはずの CD 吸収が、逆符号の CD 吸収を示すヒドロキシカルボン酸の生成により相殺され、見かけの光学純度を小さくしていたことを解明した。

総括では、本研究で得られた成果をまとめ、可逆反応型絶対不斉合成が光メモリー・スイッチなどへの展開が可能であること、アミノ酸の絶対不斉合成や光分解機構の解明が光化学のみならず有機分子のホモキラリティー起源の研究への寄与など学術的意義有することを述べた。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、第1章で、円偏光照射による絶対不斉合成におけるエナンチオマー富化の問題点とアミノ酸の絶対不斉合成を解明することの必要性など研究に取り組んだ背景を説明している。第2章では、片道光異性化を利用した絶対不斉合成で、出発物、生成物双方での同時エナンチオマー富化を初めて達成している。第3章では、Lambert-Beer 則を満たせば、溶液の吸光度に関係なく、ee を記述する式が導出可能なことを立証している。第4章では、従来不可能と思われていた反応物、生成物双方でのエナンチオマー富化が、可逆型絶対不斉合成において光定常状態での出発物と生成物の比を 1 より小さくすることにより可能なことを証明している。第5章では、一連のキラルなノルボルナジエン-クワドリシクランで、可逆型絶対不斉合成が実現できることを示している。第6章では、脂肪族アミノ酸の異方性因子が酸性溶液中で大きくなることを初めて報告し、酸性、中性ではアミノ酸のカルボキシル基の  $n, \pi^*$  遷移が  $g$  因子を支配していることを明らかにしている。第7章では、不明点の多かったアミノ酸の光分解機構を詳細に解明し、脂肪族アミノ酸の絶対不斉合成は、pH に関係なく進行することを初めて立証している。

以上のように、本論文は円偏光照射による絶対不斉合成におけるエナンチオマー富化に関して、出発物と生成物における同時エナンチオマー富化が可能な可逆型絶対不斉合成を新規に提案し、さらに、未解明であったアミノ酸の光分解機構を系統的に解明し、地球上の生体関連分子のホモキラリティーの起源と関わりが深く、重要でありながら不明点の多かったアミノ酸の絶対不斉合成の詳細を明らかにしている。本研究の成果は、円偏光を用いた光記録材料などへの展開など工業的応用が期待出来るだけでなく、生体関連分子のホモキラリティーの起源解明やアミノ酸の光化学への寄与など学術的にも意義が大きいと判断される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。