



Title	Studies on Control of Asymmetric Photoreactions by Entropy-Related External Factors
Author(s)	金田, 真幸
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44897">https://hdl.handle.net/11094/44897</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	かね だ まさ ゆき
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 18663 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科分子化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Control of Asymmetric Photoreactions by Entropy-Related External Factors (エントロピー関連外部因子による光不斉反応の制御に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 井上 佳久 (副査) 教 授 野村 正勝 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 黒澤 英夫 教 授 松林 玄悦 教 授 真嶋 哲朗 教 授 安蘇 芳雄 教 授 田中 稔

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、光不斉反応において、従来の不斉合成にはないエントロピー関連外部因子による生成物キラリティー制御という新たな方法論を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、シクロオクтенの光増感エナンチオ区別異性化反応における溶媒効果について検討し、溶媒和が生成物キラリティーを制御するエントロピー関連因子として機能することを明らかにしている。

第 2 章では、超臨界二酸化炭素を反応媒体とするシクロオクтенの光増感エナンチオ区別異性化反応について初めて検討し、超臨界流体中ではエナンチオマー過剰率 (ee) が顕著な圧力依存性を示すことを明らかにしている。また、クラスタリングの効果が顕著である換算密度 1 付近での ee の変化が劇的であり、わずか 2-3 MPa の圧力範囲で生成物キラリティーが反転する系も見出されている。

第 3 章では、シクロオクтенの光増感エナンチオ区別異性化反応における圧力効果について検討し、圧力による生成物キラリティー制御が可能であることを明らかにしている。また、高圧 CD スペクトル測定により高圧下での増感剤構造について検討を行い、圧力による増感剤コンフォーメーションの変化が起きることを見出し、これが ee の圧力依存性を変化させる原因であることを明らかにしている。

第 4 章では、基質・励起増感剤・求核剤の三分子相互作用制御を必要とする二分子系反応の 1,1-ジフェニルプロパンへの光増感エナンチオ区別アルコール極性付加反応について、圧力、溶媒和、反応温度のエントロピー関連外部因子による生成物の光学收率ならびにキラリティー制御が可能であることを明らかにしている。さらに、これらを単独で用いるのではなく、協同的に利用することでより簡便で効果的な反応制御を行う、複数のエントロピー関連外部因子による多次元的制御という新たな方法論を提案している。

結論では、得られた主要な結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、エントロピー関連外部因子による光不斉反応制御という、二分子反応系ではこれまでにほとんど例を見ない方法論を提供するものである。本論文では、光増感反応のように励起状態における弱い分子間相互作用によってキラル認識と反応制御を行う系では、立体区別過程におけるエントロピー項の寄与が極めて大きいことに着目し、反応温度のみならず、溶媒極性や溶媒和ならびにクラスタリング、圧力などのエントロピー関連外部因子による光不斉反応制御法について述べている。さらに、上述のエントロピー関連外部因子を単独に用いるのではなく、協同的に利用することで、より簡便で効果的な反応制御を行う多次元的制御という方法論を提案している。得られた成果を要約すると次の通りである。

- (1) 溶媒和が光不斉反応を制御するエントロピー関連外部因子として機能し、反応温度を協同的に用いることで、低温ではキラルな光反応生成物の両鏡像体の作りわけが可能であることを明らかにしている。自然界においては一方の鏡像異性体しか存在しないが、光増感反応における生成物キラリティー制御は、その一方の鏡像体のみから光反応生成物の両方の鏡像体が得られることを示しており、極めて有効な不斉合成法を見出している。
- (2) 光不斉反応制御を行う新しい反応媒体として超臨界流体に着目し、超臨界二酸化炭素中でシクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応を検討した結果をまとめている。換算密度 1 近傍では、ee の圧力変化は極めて大きく、糖誘導体を増感剤のキラル補助基に有する場合では、わずか 2-3 MPa の圧力変化で生成物キラリティーの反転が起こることから、超臨界流体を反応媒体とする効果的な生成物キラリティー制御が可能であることを明らかにしている。
- (3) シクロオクテン誘導体の光増感エナンチオ区別異性化反応に対する圧力効果について、高圧下での分光学的測定と併せて詳細に検討を行っている。200 MPa までの比較的低压領域では、ジアステレオマー遷移状態間の活性化体積差に基づく ee、さらにはキラリティー制御さえも可能であることを明らかにしている。また、従来困難であった高圧 CD スペクトル測定を行うことにより、200 MPa 以上ではオルト置換された増感剤のみが圧力によるコンフォメーション変化を受け、それに伴い ee の圧力依存性も 200 MPa で不連続に変化するという興味深い現象も見出している。
- (4) 圧力、溶媒極性、温度による二分子系光増感不斉反応の制御について検討を行っている。1,1-ジフェニルプロパンへの光増感エナンチオ区別メタノール付加反応においては、ee の圧力依存性にはキラル補助基および溶媒の極性が大きな寄与を果たし、増感剤のキラル補助基と溶媒の組み合わせによって、活性化体積差の符号が反転することを明らかにしている。さらに、高圧下での温度依存性についても検討を行った結果、圧力、反応温度、溶媒和という複数のエントロピー関連外部因子を協同的に用いることで、生成物キラリティーのより簡便で効果的な多次元的制御が可能あることを明らかにしている。

以上のように、本論文は反応温度以外にも反応媒体の極性や圧力などの外部因子による光不斉反応への影響について詳細を明らかにするとともに、これらエントロピー関連外部因子を協同的に利用した生成物キラリティーの多次元的制御という新たな方法論を提案し、具体例を示してこれが実行可能であることを証明している。この方法論は、光不斉反応に限らず、励起状態・基底状態を問わず、弱い相互作用によって認識を行う他の様々な系にも展開可能と考えられ、今後のさらなる発展が期待される。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。