

Title	Control of Diastereodifferentiating Photoreactions through Manipulation of Ground- and Excited-States Interactions
Author(s)	齋藤, 秀明
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48434
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	さい とう ひで あき 齋 藤 秀 明
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 1 1 3 5 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 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	Control of Diastereodifferentiating Photoreactions through Manipulation of Ground- and Excited-States Interactions (基底状態ならびに励起状態相互作用を用いたジアステレオ区別光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 明石 満 教授 安蘇 芳雄 教授 三浦 雅博 教授 茶谷 直人 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 真嶋 哲郎 教授 芝田 育也

論 文 内 容 の 要 旨

光不斉反応によるキラリティーの発現と制御は、一般的な熱的不斉合成と相補的な特徴を持つユニークな分子キラリティー創成制御手段として近年精力的に研究され、さらなる発展が期待されるトピックスの一つである。本研究では、光不斉反応において、特に基底状態と励起状態における分子間相互作用の差異に着目し、それぞれのジアステレオ区別段階での不斉認識機構について、キラルプローブを用いて詳細に比較検討を行った。

第一章では、代表的な光環化付加反応の一つであるスチルベンとフマル酸エステルの [2+2] 光環化付加反応において、ジアステレオ選択過程をプローブとして導入することで、基底状態構造を反映した励起電荷移動 (CT) 錯体と励起錯体 (エキシプレックス) の分光学的性質・反応性の違いについて検討した。その結果、これらの励起種は全く別個のものであり、さらに励起モード (励起波長) や反応体の幾何構造を変えるだけで、新たな、あるいは逆の絶対配置を有する不斉源を導入することなく生成物の立体選択性を制御 (反転) できることを明らかにした。

第二章では、オキサゾリジノン骨格を有するエンカルバメートの酸化反応における基底状態オゾンと一重項酸素の反応性の差異を、キラルプローブを導入して生成物の立体選択性を比較することによって検討した。両者は共に同様の生成物を与えるにも関わらず、それらの電子構造の違い (基底・励起状態) によって、得られる生成物の立体選択性が大きく変わることが明らかとなった。一重項酸素による酸化反応においては、基質の C-H 伸縮による励起エネルギーの振動失活を通常の立体選択性決定因子と共同的に作用させることで、より高い立体選択性を達成可能であることが示された。

第三章では、上記エンカルバメートのジアステレオ選択的光異性化反応について、励起状態相互作用を駆動力とした場合と、キラルホスト分子である γ -シクロデキストリン空孔内での基底状態における疎水性相互作用を用いた場合とにおける立体選択性の差異について詳細に検討した。様々なキラル置換基を導入しても、均一溶媒中における光増感反応においては非常に低い生成物立体選択性しか得られなかったのに対して、疎水相互作用による反応空間規制によって、静的な不斉認識環境を導入することが可能となり立体選択性は大きく改善された。

各章で取り上げた全く異なる反応系（環化・酸化・異性化反応）は、いずれも代表的な光反応例となるため、得られた結果からより普遍的な解釈を導けると期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、光不斉反応において、特に基底状態と励起状態における分子間相互作用の差異に着目し、それぞれのジアステレオ区別段階での不斉認識機構について、キラルプローブを用いて詳細に比較検討を行いその差異を初めて明らかにするものである。以下に、得られた成果の要約を示す。

第一章では、代表的な光環化付加反応の一つであるスチルベンとフマル酸エステルの[2+2]光環化付加反応において、ジアステレオ選択過程をプローブとして導入することで、基底状態構造を反映した励起電荷移動（CT）錯体と励起錯体（エキシプレックス）の違いを、分光学的性質・反応性の両観点から初めて明らかにしている。さらに励起モード（励起波長）や反応体の幾何構造を変えるだけで、新たな、あるいは逆の絶対配置を有する不斉源を導入することなく生成物の立体選択性を制御（反転）できることを証明している。

第二章では、エンカルバメートの酸化反応における基底状態オゾンと一重項酸素の反応性の差異を検討し、両者は共に同様の生成物を与えるにも関わらず、それらの電子構造の違いによって得られる生成物の立体選択性が大きく変わることを明らかにしている。

第三章では、上記エンカルバメートのジアステレオ選択的光異性化反応について、励起状態相互作用を駆動力とした場合と、キラルホスト分子である γ -シクロデキストリン空孔内での基底状態における疎水性相互作用を用いた場合とにおける立体選択性の差異について検討し、疎水相互作用による反応空間規制を導入する事によって、静的な不斉認識環境を導入することが可能となり立体選択性は大きく改善されることを証明している。

以上のように、本論文は、基底状態または励起状態における様々な分子間相互作用が生成物の立体選択性に与える影響について、初めて系統的に検証するものである。得られた結果は、いずれも新規で有意義なものであり、今後新たな光不斉合成法を開発するための有用な指針となるものである。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。