

論文の要約

報告番号	第 269 号 乙	氏名	金井 逸人
学位論文題目	様々なアントラセン類縁体の光二量化反応を制御するためのキラル反応場		
<p>論文の要約</p> <p>※「目的・問題提起・考察・まとめ」のように論文の構成に沿ったかたちでまとめられたもので、論文の中身が分かるもの</p> <p>2-アントラセンカルボン酸誘導体の光二量化反応は、不斉光化学反応の研究において最も重要な反応の一つとなっている。2-アントラセンカルボン酸とその誘導体の光二量化反応は、以下(1)–(4)に示すような特徴を有しているため、広く研究されてきた。(1) 副生成物がほとんど生成せず、高い量子収率で光二量化反応が進行する。(2) キラル反応場によりその光二量化反応を制御する際、カルボン酸部位における共有結合または非共有結合を通じ、キラル反応場と相互作用できる。(3) その非対称的な分子構造のために、光二量化反応は二種類のキラルな異性体を含む四種類の位置異性体を与え得る。この生成物多様性は、反応場の立体制御能力を評価する上で有用である。(4) 生成した二量体の異性体の組成は、HPLCによって容易に決定することができる。2-アントラセンカルボン酸はこれらの要件(1)–(4)を満たす稀有な基質であるために、その光二量化反応は不斉光化学反応の分野におけるベンチマーク反応としてこれまで広く研究されてきた。</p> <p>2-アントラセンカルボン酸の光二量化反応の選択性については、様々なキラル環境下での研究が報告されている。しかしながら、光不斉合成という研究分野に残る重要な課題として、ごく一部の例外を除き、ほとんどの研究が2-アントラセンカルボン酸およびその単純な誘導体のみを基質として扱っており、基質一般性に関する探求が全く行われていない。光不斉合成のこのような現状は、より広範囲な基質に対し有用に働くキラル源が追求されている、通常の不斉合成の状況とは対照的である。</p> <p>そこで、本博士論文の目的は、両親媒性のキラルアミノアルコールが形成するキラル反応場が様々な2-アントラセンカルボン酸類縁体の光二量化反応の立体制御に対して有効であることを示すことである。</p> <p>この目的のために、両親媒性のキラルアミノアルコールが形成するキラル反応場の有用性を調査するための新たな反応基質として上記の四つの条件を満たす稀有な基質である2-アントラセンカルボン酸を母骨格とし、これに様々な置換基を導入した反応基質群を開発した。</p> <p>第二章では、新たに開発した反応基質群の光二量化反応を等方性溶液で、同じ条件で行うことによって、以下のことを明らかにした。(1) 新たに開発した反応基質群の二量体反応について、生じうる位置異性体を全て同定した。(2) 位置異性体の生成比を見積もる方法、キラルな位置異性体についてはそのエナンチオ異性体の生成比を見積もる方法が確立された。(3) 反応基質群の光二量化反応について、光反応基質間の相互作用、光反応基質と外部環境との相互作用が少ない状況における反応性および立体選択性を明らかとした。</p> <p>第三、四章では、これまで当研究室で研究してきたキラル反応場である両親媒性のキラルアミノアルコールが作る超分子反応場における反応基質群の光反応の反応性および位置、エナンチオ選択性について調査し、その立体制御能を評価した。第三章では、無溶媒状態での、第四章では、超分子ポリマー中での自己光二量化反応について検討した。反応基質</p>			

群の自己光二量化反応を、両親媒性のキラルアミノアルコールが構成するキラル環境で行うと、適切な超分子集合体(無溶媒状態の液晶相あるいは超分子ポリマー)を選択する必要があるが、全ての分子において高い位置及びエナンチオ選択性で反応が進行した。このように、両親媒性のキラルアミノアルコールのキラル環境の適用反応の広さが新たに開発した反応基質群を用いることによって証明された。さらに、溶液状態の超分子ポリマーを不斉光反応の立体を制御するための場として用いた初めての例である。

第三章と第四章の結果を併せ、本博士論文で用いた全ての基質において、超分子構造を適切に選択(無溶媒状態の超分子液晶あるいは溶液状態の超分子ポリマー)することにより、優れた位置選択性およびエナンチオ選択性で反応を進行させることができた。この成果は、一種類のキラル源が複数の基質の二量化反応の立体を高度に制御することに成功した初めての例である。

第五章では、第三、四章で新たに開発した反応基質群の自己光二量化反応が確立されたことにより、交差光二量化反応について検討した。二種類の基質を用いた交差光二量化反応では、理論的には 20 種類の生成物(位置異性体、立体異性体を含む)が生成し得るため、その化学種、位置、立体選択性の全ての選択性を制御することは、困難であり有機合成化学的に極めて価値が高い。交差光二量化において生成する交差光二量体の位置異性体を全て同定し、それらの生成比とエナンチオ異性体の生成比を見積もる方法を確立した。また、両親媒性アミノアルコールが形成する超分子構造を用いることで、交差光二量化の位置選択性とエナンチオ選択性の制御も達成された。これは、交差光二量化反応に対しても両親媒性アミノアルコールの超分子構造は機能することを示しており、これは理論的に 20 種類の光二量体を与えうる交差光二量化反応に成功した最初の例である。

第六章では、両親媒性のキラルアミノアルコールおよびその類縁体の合成法について検討した。前章までの結果は、不斉光反応を立体制御するためのキラル反応媒体を構築する上でこれらの化合物が非常に有用であることを示している。しかしながら、これらを合成する従来法の効率が極めて低いことが、重要な問題点として残っていた。そこで、不斉炭素の立体制御法の選択(従来法ではジアステレオマー塩法または隣接基関与の不斉還元反応)から見直し、分取キラル HPLC によるエナンチオマー・ジアステレオマー分離を経る、新たな合成スキームを設計したところ、これらの化合物の合成におけるステップ数と全収率を著しく改善することに成功した。

これら一連の研究結果により、キラル反応場としての両親媒性のキラルアミノアルコールの有用性が証明された。本博士論文で検討した全ての基質の二量化反応が優れた選択性で進行し、交差光二量化反応の立体制御に対しても有効であった。さらに、不斉光化学の分野で重要性が指摘されながらも、研究の難しさゆえに手付かずにいた基質一般性の課題に対する解決の方向性を示すものであり、当分野の今後の発展に貢献すると考えられる。