

絶対不斉合成

グループリーダー 内藤 幸人

本グループは円偏光のみを物理的不斉源とする「絶対不斉合成」をテーマに研究を行ってきた。まずキラルな新規化合物やアミノ酸のキロプティカル特性を明らかにし、その励起状態ダイナミクスを検討した。さらに近年の分析技術の向上によって従来よりも絶対不斉合成反応の結果の分析・評価の信頼性・再現性を格段に高め、より定量的な解析を可能にした。これらを基盤として新規な絶対不斉合成研究を行った。

アミノ酸の絶対不斉合成は、地球上における生体関連物質のホモキラリティーの起源を説明する Bonner 仮説の検証として行われ、酸性溶液条件下で反応が進むことを見出した。この反応機構が脱炭酸ではなく Norrish type II であることも明らかにした。他の 1 光子絶対不斉合成の研究では、従来の分解型反応が起きる系ではなく、可逆的光異性化を利用した新しい絶対不斉合成系を提案し、異方性因子と原系・生成系双方の鏡像体過剰率の関係の定式化を行い、新しい光記録材料として展開できる反応系を見出した。

最後に、これまでの絶対不斉合成が専ら基底状態からの光吸収のみによって行われてきたのに対し励起状態からの光吸収を利用した 2 光子励起絶対不斉合成を試み、光異性化反応系で成功した。

研究項目

A. キラルな化合物の光学特性の検討

1. ノルボルナジエン-クワドリシクラン誘導体
2. シクロオクテン誘導体
3. 各種アミノ酸のキロプティカル特性と溶液 pH の関係

B. キラルな化合物の励起状態ダイナミクス

4. 1-フェニルシクロオクテン、4-シクロオクテノンの時間分解分光
5. ノルボルナジエン誘導体の時間分解分光
6. ポルフィリン 2 量体の励起ダイナミクス

C. 1 光子絶対不斉合成

7. (E)-シクロオクテンの絶対不斉合成
8. 絶対不斉合成における鏡像体過剰率の反応率依存性の理論的研究
9. ノルボルナジエン-クワドリシクラン誘導体間の光異性化を利用した絶対不斉合成
10. 4-シクロオクテノンの絶対不斉合成
11. ヘリカルアンジュレータからの真空紫外円偏光によるアミノ酸の絶対不斉合成

D. 2 光子絶対不斉合成

12. 共鳴、非共鳴 2 光子励起過程を利用した絶対不斉合成
13. トリス(アセチルアセトナト)クロム錯体の 2 光子絶対不斉合成
14. ノルボルナジエン-クワドリシクラン誘導体の 2 光子絶対不斉合成