

不 斉 光 増 感 反 応

グループリーダー 石田 齊

不斉光増感反応グループでは、「光により不斉を誘起する」手段としてキラルな光触媒あるいは光増感剤を用いた新規な光不斉触媒反応系を構築し、分子キラリティーの高効率増殖を達成することを目指して研究を行ってきた。

このため、既に比較的高い光学収率の得られることが知られている環状オレフィンの不斉光異性化反応をベンチマークとして、新規な光増感剤あるいは反応条件の及ぼす影響を検討した。特に、不斉光増感反応の制御因子として、温度以外に圧力、さらに溶媒や基質濃度も極めて有効であることを見出し、これらの協同効果、すなわち「光不斉反応の多次元制御」により励起状態における立体区別過程を多元的にコントロールし、光学収率100%を達成するとともに、「光不斉反応のエントロピー制御」という新概念を確立した。

また、新規な不斉光増感剤の開発を目指して、遷移金属錯体とくにキラルなルテニウム錯体の合成とその光化学的性質について検討した。特に、八面体構造を有する遷移金属錯体のキラリティー ($\Delta \cdot \Lambda$) を創出する、分子内の弱い結合ネットワークを利用した新規な不斉合成法を開発し、不斉光反応触媒やフォトクロミック材料への応用が期待されるキラルなルテニウム錯体を多数合成した。

本講演では研究成果の概要を、以下の項目にしたがって報告する。

1. C_2 -対称キラル補助基を有する光増感剤によるシクロオクテンの不斉光異性化反応
2. キラル光増感剤によるシクロヘプテンの不斉光異性化反応—温度ならびに溶媒効果
3. キラル光増感剤による1,3-シクロオクタジエンの不斉光異性化反応
4. 3-ベンゾイロキシシクロオクテンの *Z-E* 光異性化反応—濃度変化によるジアステレオ選択性の反転
5. シクロオクテンの不斉光異性化反応における温度と圧力の協同効果
6. 超臨界二酸化炭素中におけるシクロオクテンの不斉光異性化反応
7. ジフェニルプロペンへのアルコールの光増感エナンチオ区別極性付加
8. 新規なルテニウム ビス (ビピリジン) (スルフォキシド) 錯体の合成とその立体化学
9. キラルスルフォキシドを用いた光学活性ルテニウム ビス (ビピリジン) 錯体の新規不斉合成反応
10. 光学活性ルテニウム ビス (ビピリジン) (スルフォキシド) 錯体からトリス (ビピリジン) 錯体への立体保持変換反応：新規な光学活性ルテニウム錯体の合成方法
11. 複数の光学活性ルテニウム錯体を導入したキラルカリックス[6]アレンの設計・合成
12. 3つの異なる二座配位子を有するルテニウムトリス (ビピリジン) 錯体の新規合成法
13. ルテニウム ビス (ビピリジン) ホスフォナイト錯体によるフォトクロミック現象
14. ペプチド鎖を接続したルテニウム錯体の合成と光誘起電子移動反応