

論文内容の要旨

博士論文題目

ターアリーレンの光閉環反応を基盤とした光ルイス酸発生剤

Photo Lewis acid generators based on the photocyclization reaction of terarylene

氏 名 水 津 了

(論文内容の要旨) 本論文では光ルイス酸発生剤の開発を目的とし、重合反応および不斉向山アルドール反応の光誘起を目指した。本論文は六章から構成されており、第一章ではこれまでに報告されてきた光酸発生剤および光酸発生反応機構に関するこれまでの研究の状況について概観を示すとともに、ジアリールエテン系を中心とするフォトクロミック分子に関する研究について述べることで、本研究の目的とその意義を明らかにしている。第二章では、フォトクロミックターアリーレンの閉環反応後に伴う脱離反応を利用した安定カルボカチオン形成について述べられている。量子力学計算による最適化構造の予想や紫外光照射による光吸収スペクトル変化、NMR スペクトル変化の解析を行い、単一生成物としてカルボカチオンの形成を明らかにしている。第三章では、第二章で合成した光ルイス酸発生剤を利用したエポキシモノマーの開環重合反応や向山アルドール反応の光誘起について述べられている。第四章では、第二章で合成した光ルイス酸発生剤の基本骨格とし、あらゆる芳香環を導入した4つの分子の合成を行い、光反応性や重合開始反応性に関する研究成果について述べられている。第五章では、不斉向山アルドール反応の光誘起の達成を目的に設定し、キラリティを有する PLAGs を光学分割し、CD スペクトルや単結晶構造の解析を行った研究成果について議論している。さらに、向山アルドール反応における触媒反応性についても述べている。第六章では本論文の成果の総括を行い、その意義及び今後の展望について述べている。

(論文審査結果の要旨)

光酸発生剤は光照射により酸を放出する化合物であり、フォトポリマーや光レジスト材料などの産業分野に応用されており我々の生活の重要基盤として機能している。しかし、このような光酸発生剤から放出される酸はブレンステッド酸に限られ、その利用方法も単純な酸による反応のみに限定されている。一方、ルイス酸はエポキシポリマーなどの重合開始剤としてはもちろん、向山アルドール反応などの広範な有機化学反応を触媒することが可能であり、光によるルイス酸発生は有機化学分野においても高いインパクトを与えられ考えられるが、1980年代に光酸発生剤が登場して以来、ルイス酸の光発生は達成されていなかった。

本論文では、フォトクロミックターアリーレン分子の基本骨格を用いた光ルイス酸発生剤の創出と重合反応や触媒反応における有効性の実証を行い、工業的応用が可能な実用的光ルイス酸発生剤の開発を目的として遂行された博士研究の成果をまとめている。第一章では、本論文に関連する光酸発生剤およびジアリールエテン類縁体を中心としたフォトクロミック分子に関するこれまでの研究状況についてまとめたうえで、本論文における研究目的と意義が明らかにされている。第二章ではルイス酸として機能するカルボカチオンを形成する光ルイス酸発生剤の開発について述べている。フォトクロミックターアリーレン分子の光閉環反応後に、安定カルボカチオンを形成する反応を見出している。本章では脱離しないメトキシ基、脱離可能なトリフラート基を導入した二種類の分子を合成し、カルボカチオン形成の反応機構を明らかにしている。第三章ではこの光ルイス酸発生剤を利用したエポキシモノマーの重合反応や向山アルドール反応を達成し、その有効性を明らかにしている。向山アルドール反応は今日までに 5,000 件以上の関連論文が報告されているが、光により誘起した例は本論文が初めてである。第四章では第二章で合成した光ルイス酸発生剤の基本骨格のナフタレン部位をベンゼンやアクセプター性ピリジンに置き換えた分子の合成とその光学特性や触媒反応性が議論されている。さらにフェニル基置換化合物において 62%の光反応量子収率を記録している。第五章では不斉向山アルドール反応の達成を目指してキラル光ルイス酸発生剤を開発した。光ルイス酸発生剤をキラル HPLC で光学分割を行い、CD スペクトルや結晶構造の解析を行うことでそのキラル構造の解明を行っている。

以上より、本論文では光ルイス酸発生剤を開発し、重合反応や向山アルドール反応を通じてその有用性を示した。本研究で得られた知見は産業分野で広く利用されている光酸発生剤の概念を拡大するものであり、審査委員一同は、本論文が博士（工学）の学位論文として価値があるものと認めた。