HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Dynamic Induction of Enantiomeric Excess from a Prochiral Azobenzene Dimer under Circularly Polarized Light [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Kizhakidathazhath, Rijeesh
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(生命科学)
Dissertation Number	甲第11836号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58742
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Rijeesh_Kizhakidathazhath_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（**生命科学**）　　氏　名　　リゼーシュ　キヤキダターヤット
Rijeesh Kizhakidathazhath

審査担当者
主　査　　教　授　　玉　置　信　之
副　査　　教　授　　門　出　健　次
副　査　　教　授　　小松崎　民　樹
副　査　　教　授　　鈴　木　孝　紀（総合化学院）

学 位 論 文 題 名

Dynamic Induction of Enantiomeric Excess from a Prochiral Azobenzene Dimer under Circularly Polarized Light
（円偏光によるプロキラルアゾベンゼン二量体からの鏡像異性体過剰の動的誘起）

博士学位論文審査等の結果について（報告）

タンパク質中のアミノ酸分子や、炭水化物中や核酸中の糖に代表されるように、自然界に存在する分子は一方の鏡像異性体からなっているものが多い。そのいわゆる“自然界のホモキラリティー”が如何に達成されたのかは依然不明のままである。近年、一方の鏡像異性体の過剰が、物理的なキラル場である円偏光によって達成されたという説が示され、その説を裏付けるための円偏光で誘起される鏡像異性体過剰化反応が活発に研究されている。しかし，その多くは、円偏光による光分解反応であり、光反応の最終段階では過剰率は０になるものである。また、光定常状態で、過剰率が残る光異性化反応による脱ラセミ化も検討されているが、本反応はキラル化合物のラセミ体から出発するもので、アキラル化合物から出発して鏡像異性過剰を達成するキラル化合物の合成である絶対不斉反応の例はこれまでに１例しか報告されていなかった。

本論文は，このような現況にある円偏光による絶対不斉反応について，キラリティーの有無を光で動的にスイッチできる新規化合物を開発し，それに円偏光を照射した時の生成物の鏡像異性過剰に関して円二色性分光で分光学的に研究し，全く新しい反応機構による絶対不斉反応の開発し、自然界のホモキラリティー達成の仕組みに関して円偏光説を裏付ける重要な根拠を提供することを目的としたものである。

本論文では、軸性不斉が、分子内のアゾベンゼン部位のシス-トランス光異性化反応によってスイッチされる新規化合物を合成し、全く不斉を有しない化合物から不斉を有する化合物に動的に変化することを明らかにした。さらに、アゾベンゼンがシス-トランス異性体間で繰り返し異性化反応を示す436nm の一方の円偏光を照射したところ、生成した不斉を有する化合物の一対の鏡像異性体間で量に差があることが円二色性スペクトルによって確認された。また、もう一方の円偏光を照射した時には別の鏡像異性体が過剰となることも確認された。これらの結果は、アキラル分子からの光異性化反応によって生じたキラル分子が円偏光によって脱ラセミ化反応を起こすという、これまでにない機構で鏡像異性体過剰が達成されているとして説明された。すなわち、全くの新規化合物の新規な反応機構によって新たな絶対不斉反応が示され、自然界のホモキラリティー達成に対する円偏光説に関して重要な示唆を与えた。

これを要するに，著者は，自然界のホモキラリティー達成の機構に関して円偏光説を裏付ける物質科学的新知見を得たものであり，生命科学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は，北海道大学博士（生命科学）の学位を授与される資格あるものと認める。