OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Supramolecular Photochirogenesis Mediated by Chiral Hydrogen-Bonding Templates
Author(s)	川浪, 悠子
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34476
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　川浪　悠子　）	
論文題名	Studies on Supramolecular Photochirogenesis Mediated by Chiral Hydrogen-Bonding Templates (水素結合性キラルテンプレートを用いた超分子不斉光化学に関する研究)

論文内容の要旨

光学活性物質の需要の高まりを受け、光化学的不斉合成法の積極的な探索が行われている。最近、励起状態のみならず基底状態におけるキラル相互作用も期待できる超分子不斉光化学が提唱され、プロキラルな反応基質のエナンチオ面の一方を遮蔽するキラルテンプレートを用いる方法が注目されている。本論文では水素結合性キラルテンプレートを用いた系における光不斉誘起機構の解明と新規手法の開拓を目的に研究を行い、以下の成果を得た。

第１章では、光照射によりキラルな環化二量体を与える2-アントラセンカルボン酸(AC)を反応基質、4-アミノプロリノール誘導体TKSをキラルテンプレートとする超分子不斉光環化二量化反応系において、ACとTKSの錯形成挙動ならびに生成したAC･TKSジアステレオマー錯体対の励起状態挙動を詳細に解析し、キラルテンプレート法における光不斉誘起機構の全貌を解明した。

第２章では、TKSを用いるACと無置換アントラセン(AN)の交差光環化二量化反応を初めて行い、新規なキラル交差二量体の高選択的合成に成功した。さらに、光環化二量化速度はAC-AC間よりもAC-AN間の方が速いが、ジアステレオマー錯体対間で速度差が減少し、立体選択性はむしろ低下したことから、基質のかさ高さと反応の立体選択性の関係を明らかにするとともに、立体選択性向上への指針を得た。

第３章では、ACとTKSが新規2:1錯体を形成し、高効率で錯体内光環化二量化することを見いだした。系中の2:1錯体の存在量はわずかであるが、２分子のACが錯体内の近傍に存在することにより光環化二量化効率が大きく向上し、錯体間反応に匹敵する量の生成物を与えることを明らかとした。

第４章では、TKSのキラル骨格であるL-プロリノールが、ACとより高次の錯体を形成することを見いだし、それらの構造を分光学的ならびに理論化学的研究により明らかにした。さらに、高次錯体では光環化二量化が大きく加速され、最高98%の選択性でhead-to-head(HH)二量体を与え、キラルHH二量体の光学収率はTKSの系を上回る65%に達した。プロリノールは従来のキラルテンプレートとは異なり基質のエナンチオ面の一方を覆う遮蔽部がないにもかかわらず、高次錯体形成により同時に二分子の反応基質の立体配置を制御する新たなタイプのキラルテンプレートとして機能していることを明らかにした。

以上、本研究はキラルテンプレートを用いる超分子光不斉反応の基底および励起状態挙動解明のための一連の手法を確立し、反応機構の全貌を明らかにしただけでなく、遮蔽部を持たないテンプレートとの高次錯体を経由する全く新規な超分子不斉光反応系を開拓した。これらの成果は、立ち後れていた超分子光不斉反応の解析方法の基盤確立に貢献するとともに、今後の本分野の展開のための指導指針を与え、新たな発展方向を指し示すものであり、基礎・応用両面で大きな波及効果を持つと考えられる。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　川浪　悠子　）		
論文審査担当者		(職)	氏　名
	主 査	教授	井上　佳久
	副 査	教授	明石　満
	副 査	教授	真嶋　哲朗
	副 査	教授	三浦　雅博
	副 査	教授	茶谷　直人
	副 査	教授	神戸　宣明
	副 査	教授	生越　専介
	副 査	教授	関　修平
	副 査	教授	安蘇　芳雄
	副 査	教授	芝田　育也

論文審査の結果の要旨

光学活性物質の需要の高まりを受け、光化学的不斉合成法についても積極的な探索が行われている。最近、励起状態のみならず基底状態におけるキラル相互作用をも利用する超分子不斉光化学が提案され、中でもプロキラルな反応基質のエナンチオ面の一方を遮蔽するキラルテンプレート法が注目されている。本論文では水素結合性キラルテンプレートを用いた光不斉誘起反応の機構解明と新手法の開拓を目的に研究を行い、以下に述べる成果を得ている。

第１章では、光照射によりキラルな環化二量体を与える 2-アントラセンカルボン酸(AC)を反応基質、4-アミノプロリノール誘導体 TKS をキラルテンプレートとする超分子不斉光環化二量化反応系において、AC と TKS の錯形成挙動ならびに生成した AC･TKS ジアステレオマー錯体対の励起状態挙動を詳細に解析し、キラルテンプレート法における光不斉誘起機構の全貌を解明している。

第２章では、TKS を用いる AC と無置換アントラセン(AN)の交差光環化二量化反応を初めて行い、新規なキラル交差二量体の高選択的合成に成功するとともに、AC-AC 間と AC-AN 間の光環化二量化速度と環化二量体の立体選択性の関係に着目し、基質のかさ高さと反応の立体選択性の関係を明らかにすることで、立体選択性向上への指針を得ている。

第３章では、AC と TKS が新規 2:1 錯体を形成し、高効率で錯体内光環化二量化することを見いだし、系中の 2:1 錯体の存在量はわずかであるが、２分子の AC が錯体内の近傍に存在することにより光環化二量化効率が大きく向上し、錯体間反応に匹敵する量の生成物を与えることを明らかとしている。

第４章では、TKS のキラル骨格である L-プロリノールが AC と高次錯体を形成することを見いだし、その構造を分光学的ならびに理論化学的研究により明らかにするとともに、高次錯体では光環化二量化が大きく加速され、head-to-head(HH)二量体を最高 98%の選択性で、キラル HH 二量体を 65%の光学収率で得ることに成功している。これより、プロリノールは従来のキラルテンプレートとは異なり、基質のエナンチオ面の一方を覆う遮蔽部がないにも関わらず、高次錯体形成により同時に二分子の反応基質の立体配置を制御する新たな方式のキラルテンプレートとして機能することを明らかにしている。

以上、本論文はキラルテンプレートを用いる超分子光不斉反応の基底および励起状態挙動解明のための一連の手法を確立し、反応機構の全貌を明らかにしただけでなく、遮蔽部を持たないテンプレートとの高次錯体を経由する全く新規な超分子不斉光反応系を開拓している。これらの成果は、立ち後れていた超分子光不斉反応の解析方法の基盤確立に貢献するとともに、今後の本分野の展開のための指導指針を与え、新たな発展方向を示すものであり、基礎・応用両面で大きな波及効果を持つと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。