Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Enantioselective Complexation of Optically Active Phenolic Crown Ethers with Chiral Amines
Author(s)	小笠原, 和子
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41499
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。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

【76】

氏　　名	小笠原　和　子（おがさはら　かずこ）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　14742　号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on Enantioselective Complexation of Optically Active Phenolic Crown Ethers with Chiral Amines （光学活性フェノール性クラウンエーテルとキラルアミンとの鏡像体選択的錯形成に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　戸部　義人 （副査） 教　授　村橋　俊一　　教　授　谷　一英

論文内容の要旨

不斉認識はホストーゲスト化学の重要なテーマの一つとして，精力的な研究がなされている。本研究は，光学活性フェノール性クラウンエーテルとキラルアミンとの錯形成における高度な不斉選択性を実現するため，錯形成に及ぼすクラウンエーテルの立体構造と電子的性質の影響を明らかにすることを目的として行ったものである。本論文は，複数のキラルバリヤーをもつクラウンエーテルおよび電子的性質の異なるアリール基によってクラウン環のドナー酸素の塩基性を変化させたクラウンエーテルの合成と，それらと光学活性アミンとの鏡像体選択的錯形成に関してまとめたものである。

第一章では，本研究の目的および意義について述べている。

第二章では，光学活性フェノール性クラウンエーテルおよび光学活性フェニルグリシノール誘導体の合成について述べている。酵素を用いた光学分割や金属触媒による不斉酸化反応により合成したキラルなエチレングリコールユニットを用い，目的とする光学活性フェノール性クラウンエーテルを合成した。

第三章では，光学活性フェノール性クラウンエーテルとキラルアミンとのクロロホルム中25℃における鏡像体選択的錯形成について述べている。すなわち，キラルバリヤーの位置および立体化学と不斉選択性との関連について検討した。またドナー酸素の塩基性が変わることにより錯形成能が変化することを明らかにした。一方，ゲストの塩基性が錯形成能および不斉識別能に大きな影響を及ぼすことを見いだし，電子求引基をもつゲストとの錯形成では最高19倍という非常に高い不斉選択性を観測した。

第四章では，上記の錯安定度定数の温度依存性から算出した錯形成の熱力学的パラメーターに関して考察している。錯形成に伴うエンタルピー変化は，クラウンエーテルのドナー酸素の塩基性にはあまり影響されないのに対して，ゲストアミンの塩基性の影響を受けることを明らかにした。また互いに芳香環をもつクラウンエーテルとアミンの錯形成ではそれらの芳香族置換基どうしの間にエネルギー的に有利な相互作用が存在することがわかった。

論文審査の結果の要旨

不斉認識はホストーゲスト化学の重要なテーマの一つとして，精力的な研究がなされている。本論文は，複数のキ

ラルバリヤーをもつクラウンエーテル，および電子的性質の異なるアリール置換基によってクラウン環のドナー酸素の塩基性を変化させたクラウンエーテルの合成，ならびにそれらと光学活性アミンとの鏡像体選択的錯形成に関してまとめたもので，主な結果を要約すると次のとおりである。

(1)マンデル酸や乳酸エチルから誘導したキラルユニットや酵素を用いた光学分割や金属触媒による不斉酸化反応により合成したキラルなエチレングリコールユニットを用い，目的とする光学活性フェノール性クラウンエーテルを合成した。また，ゲストである光学活性フェニルグリシノール誘導体も合成した。

(2)光学活性フェノール性クラウンエーテルとキラルアミンとのクロロホルム中25℃における鏡像体選択的錯形成において，キラルバリアーの位置および立体化学と不斉選択性との関連について検討した。またドナー酸素の塩基性が変わることにより錯形成能が変化することを明らかにした。一方，ゲストの塩基性が錯形成能および不斉識別能に大きな影響を及ぼすことを見いだし，電子求引基をもつゲストとの錯形成では最高19倍という非常に高い不斉選択性を観測した。

(3)錯形成に伴うエンタルピー変化は，クラウンエーテルのドナー酸素の塩基性にはあまり影響されないのに対して，ゲストアミンの塩基性の影響を受けることを明らかにした。また互いに芳香環をもつクラウンエーテルとアミンの錯形成では，それらの芳香族置換基どうしの間にエネルギー的に有利な相互作用が存在することを見出した。

以上の様に，本研究は，光学活性クラウンエーテルとキラルアミンとの錯形成に及ぼす立体的，電子的効果について明らかにしたものであり，その成果は不斉認識化学の発展に寄与するところが大きい。よって，本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。