The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on supramolecular photochirogenesis using chiral biomolecules
Author(s)	菅原, 紀充
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42365
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【11】

氏　　名	菅原紀充（すがはらのりみつ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　16177　号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	STUDIES ON SUPRAMOLECULAR PHOTOCHIROGENESIS USING CHIRAL BIOMOLECULES （生体関連化合物を用いる超分子不斉光化学反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授　井上　佳久 （副査） 教授　野村　正勝　教授　村井　眞二　教授　池田　功 教授　馬場　章夫　教授　神戸　宣明　教授　黒澤　英夫 教授　松林　玄悦　教授　真嶋　哲朗　教授　坂田　祥光 教授　田中　稔

論文内容の要旨

本論文は、キラルな生体関連化合物を用いて得られた励起状態における超分子相互作用に関する知見、ならびにそれを用いた光化学的不斉合成の新しい方法論についてまとめたものであり、緒論、本論3章、結論からなっている。緒論では、本研究の目的と意義、およびその背景について述べ、さらに本研究の概略について示している。

第1章では、β－シクロデキストリン（CD）の芳香族カルボン酸エステル（mCD）を合成し、これを光増感性キラルホストとするシクロオクテンの超分子不斉光増感反応について検討している。その結果、mCDのキラルな空洞が有効な不斉光反応場として機能することを示し、無修飾のCDでは1％程度であった光学収率が、mCD増感では大きく向上し、フタル酸エステル化したものでは最高24％までエナンチオマー過剰率（ee）が向上することを明らかにしている。また、eeに溶媒および光照射時間依存性がみられ、mCDの基質に対する包接能がエナンチオ区別に影響を及ぼすことを明らかにしている。さらに、本系では温度効果がないことを見出し、均一溶液中での光反応とは対照的にエンタルピー項の寄与がほとんどないことを明らかにしている。

第2章では、DNAをキラル増感剤かつキラル反応場とする水溶液中でのシクロオクテンのエナンチオ区別光増感異性化反応について検討している。その結果、仔牛胸腺DNAをキラル増感剤とした場合に15％eeが得られ、DNAがキラル増感剤として有効に機能することを見出すとともに、DNAの二重らせん構造が不斉光反応場として利用できることを初めて明らかにしている。また、エナンチオ区別におけるDNAと基質の基底状態での弱い相互作用の重要性を明らかにしている。さらに、塩基組成ならびに塩基配列がエナンチオ区別性を決定する大きな要因であり、チミン塩基の連続配列が本反応のエナンチオ区別過程にとって非常に有効であることを明らかにし、最高で26％eeを得ている。

第3章では、生体内で疎水性化合物と積極的に会合し、これらを輸送するタンパクであるウシ血清アルブミン（BSA）を不斉光反応場として用い、2－アントラセンカルボン酸（AC）との基底状態における相互作用、ならびにエナンチオ区別光環化二量化反応について検討している。その結果、基底状態ではAC分子はBSAの少なくとも2種類の結合サイトに固定されていること、また不斉光反応が効率良く進行し、第2サイトに結合した基質のみが反応に関与していることを明らかにしている。さらに、かなり高い光学収率で［4＋4］環化二量体を与えることを見出し、最高で40％eeを得ている。

結論では、本研究で得られた主要な成果とその意義についてまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、励起状態における超分子相互作用に関する知見を得るとともに、それを用いた光化学的不斉合成の新しい方法論を提示することを目的として、いくつかのキラルな生体関連化合物を不斉光反応場とする溶液中での超分子不斉光化学反応について検討した結果について述べている。得られた成果の要約を以下に示す。

(1)β－シクロデキストリン（CD）の芳香族カルボン酸エステル（mCD）を合成し、これを光増感性キラルホストとするシクロオクテンの超分子不斉光増感反応について検討した結果をまとめている。CDを修飾することによりキラルな空洞が有効な不斉光反応場として機能することを示し、無修飾のCDでは1％であった光学収率を、フタル酸エステル化したCD誘導体を用いることによりeeを向上させている。また、eeに溶媒および光照射時間依存性がみられ、mCDの基質に対する包接能がエナンチオ区別に影響を及ぼすことを明らかにしている。さらに、本系では温度効果がないことから、均一溶液中での光反応とは対照的にエンタルピー項の寄与がほとんどないことを明らかにしている。

(2)DNAをキラル増感剤かつキラル反応場とする水溶液中でのシクロオクテンのエナンチオ区別光増感異性化反応について検討した結果をまとめている。仔牛胸腺DNAをキラル増感剤として15%eeを達成し、DNAがキラル増感剤として有効に機能することを見出すとともに、DNAの二重らせん構造が不斉光反応場として利用できることを初めて明らかにしている。また、エナンチオ区別におけるDNAと基質の基底状態での弱い相互作用の重要性を明らかにしている。さらに、塩基組成ならびに塩基配列がエナンチオ区別性を決定する大きな要因であり、チミン塩基の連続配列が本反応のエナンチオ区別過程にとって非常に有効であることを明らかにし、最高で26%eeが得られることを述べている。

(3)生体内で疎水性化合物と積極的に会合し、これらを輸送するタンパクであるウシ血清アルブミン（BSA）を不斉光反応場として用い、2－アントラセンカルボン酸（AC）との基底状態における相互作用、ならびにエナンチオ区別光環化二量化反応について検討した結果をまとめている。基底状態ではAC分子はBSAの少なくとも2種類の結合サイトに固定されていることを明らかにしている。また、不斉光反応が効率良く進行し、第2サイトに結合した基質のみが反応に関与していることを明らかにしている。さらに、かなり高い光学収率で［4＋4］環化二量体を与えることを見出しており、二分子系としてはこれまでで最高の40%eeを達成している。

以上のように、本論文はこれまで基底状態におけるゲストの分子認識を目的とすることがほとんどであった超分子化合物を光反応制御へ応用しており、光化学的不斉合成反応においても新しい方法論を提供するものである。この方法論の適用範囲は他の超分子系にも拡げることが可能であり、より高効率な不斉光化学反応へ発展する可能性を有している。また、用いられた生体関連化合物の工学的応用という面も含めて今後の発展が大いに期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。