Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Entropy-Controlled Supramolecular Photochirogenesis with Synthetic and Modified Chiral Hosts
Author(s)	福原, 学
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48468
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

【31】

氏　　名	福　原　　学（ふく はら がく）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２１１４２　号
学位授与年月日	平成 19 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 Entropy-Controlled Supramolecular Photochirogenesis with Synthetic and Modified Chiral Hosts （合成および修飾キラルホストを用いる超分子不斉光化学反応のエントロピー制御に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　井上　佳久 （副査） 教　授　明石　　満　　教　授　安蘇　芳雄　　教　授　三浦　雅博 教　授　茶谷　直人　　教　授　馬場　章夫　　教　授　神戸　宣明 教　授　真嶋　哲朗　　教　授　芝田　育也

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、従来エントロピー項の寄与が極めて小さいと考えられていた超分子不斉光化学反応において、ある種の条件を満たせば、エントロピー関連因子による反応制御が可能となり、基底ならびに励起状態における積極的なキラル光反応のエントロピー制御が実現できると考え検討を行ったものであり、緒論、本論３章、結論から構成されている。

緒論では、本研究の背景、目的と意義、および研究内容の概略について述べた。

第１章では、ホスト骨格自身を柔軟にした完全メチル化β-シクロデキストリン（CDx）の１級側の６位水酸基を芳香族カルボン酸エステル類で修飾した誘導体を合成し、これらを光増感キラルホストとする（*Z*)-シクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応に対する外部エントロピー因子である温度ならびに溶媒効果を検討し、同様に修飾した天然β-CDx を光増感ホストとする系で得られた結果と比較検討することにより、CDx の完全メチル化が基底状態ならびに励起状態相互作用におよぼす影響について詳細に述べた。

第２章では、修飾β-CDx を光増感ホストとする超分子不斉光化学反応の適用範囲の拡大を目指し、5-シアノナフタレンカルボン酸を天然β-CDx の６位にアミド結合により導入した CDx 誘導体を合成し、この誘導体を光増感キラルホストとする水およびメタノールの 1,1-ジフェニルプロペンへの光増感 *anti*-マルコフニコフ型極性付加反応について検討した。その結果、比較的柔軟な錯体構造であったため、ゲスト分子がホスト分子に包接されているにも関わらず、基底状態においてもある程度の自由度が維持されるため、励起状態におけるエナンチオ区別過程におけるエントロピー項の寄与が確認され、その効果について詳細に述べた。

第３章では、１、２章とは対照的に比較的剛直な場を有する新規キラル分子クリップを合成し、基底状態における分光特性ならびにゲスト分子に対するキラル識別能を明らかにするとともに、超分子光化学へ応用展開の可能性ならびに光反応基質との励起状態相互作用について詳細に述べた。

結論では、得られた主要な成果とその意義をまとめるとともに今後の超分子キラル光化学に対する展望についても述べた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超分子不斉光化学反応のエントロピー制御という、従来ほとんど検討されることのなかった分野に新たな方法論を提供するものである。本論文では、従来エントロピー項の寄与が極めて小さいと考えられていた超分子不斉光化学反応において、ある種の条件を満たせば、エントロピー関連因子による反応制御が可能となり、基底ならびに励起状態における積極的なキラル光反応のエントロピー制御が実現できると考え、検討を行ったものであり、得られた主な成果を要約すると次の通りである。

⑴ ホスト骨格自身を柔軟にした完全メチル化β-シクロデキストリン（CDx）の１級側の６位水酸基を芳香族カルボン酸エステル類で修飾した誘導体を合成し、これらを光増感キラルホストとする（*Z*)-シクロオクテンの光増感エナンチオ区別異性化反応に対する外部エントロピー因子である温度ならびに溶媒効果を検討している。その結果を、同様に修飾した天然β-CDx を光増感ホストとする系で得られた結果と比較検討することにより、CDx の完全メチル化が基底状態ならびに励起状態相互作用におよぼす影響について明らかにしている。

⑵ 修飾β-CDx を光増感ホストとする超分子不斉光化学反応の適用範囲の拡大を目指し、5-シアノナフタレンカルボン酸を天然β-CDx の６位にアミド結合により導入した CDx 誘導体を合成し、この誘導体を光増感キラルホストとする水およびメタノールの 1,1-ジフェニルプロペンへの光増感 *anti*-マルコフニコフ型極性付加反応について検討している。その結果、比較的柔軟な錯体構造を有するため、ゲスト分子がホスト分子に包接されているにも関わらず、基底状態においても自由度が確保され、励起状態におけるエナンチオ区別過程において溶液系に匹敵するエントロピー項の寄与があることを確認している。その効果を多次元的に制御することでこれまでの超分子光増感系では最高のエナンチオマー過剰率 26.4%を達成している。

⑶ 上記の系とは対照的に、比較的剛直なホスト分子である、新規な面不斉を有するキラル分子クリップを合成し、基底状態における分光特性ならびにゲスト分子に対するキラル識別能を明らかにしている。さらに、超分子光化学へ応用展開の可能性を探るべく、1,1-ジフェニルプロペンへの光増感不斉極性付加反応ならびにシクロオクタジエンの光増感エナンチオ区別異性化反応について詳細に検討し、ホスト骨格の面不斉は少なくともシクロオクタジエンのような小さな基質の超分子不斉光化学反応においてはあまり有効には機能しないことが示され、今後キラル光増感ホストの設計・合成を行う上で重要な指針を得ている。

以上のように、本論文はこれまで未開拓の分野であった超分子系におけるエントロピーによる動的制御が、ホスト分子ならびに超分子錯体の基底・励起両状態にある程度の自由度を導入することによって可能になることを初めて明らかにしている。本研究で得られた成果は、キラル超分子光化学の新たな地平を切り開くものであり、今後当該分野の発展に貢献するばかりでなく、関連分野への波及効果も大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。