



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Studies on Supramolecular Photoisomerization and Photocyclodimerization Mediated by Cyclic Oligosaccharides                                                                                                                                                          |
| Author(s)    | 梁, 文婷                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Citation     | 大阪大学, 2012, 博士論文                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Version Type |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/59967">https://hdl.handle.net/11094/59967</a>                                                                                                                                                                                  |
| 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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"&gt;https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> >大阪大学の博士論文について</a>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

|               |                                                                                                                                                        |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 梁 文 婷 (Liang Wenting)                                                                                                                                  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工学)                                                                                                                                               |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 5 6 2 5 号                                                                                                                                          |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 24 年 9 月 25 日                                                                                                                                      |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>工学研究科応用化学専攻                                                                                                                            |
| 学 位 論 文 名     | Studies on Supramolecular Photoisomerization and Photocyclodimerization Mediated by Cyclic Oligosaccharides<br>(環状オリゴ糖を用いる超分子不斉光異性化ならびに光環化二量化反応に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 井 上 佳 久<br>(副査)<br>教 授 真 嶋 哲 朗 教 授 関 修 平 教 授 三 浦 雅 博<br>教 授 茶 谷 直 人 教 授 明 石 満 教 授 生 越 専 介<br>教 授 安 蘇 芳 雄 教 授 芝 田 育 也                       |

## 論 文 内 容 の 要 旨

Stereochemical control of chiral photoreactions is one of the most challenging targets in current photochemistry. The short-lived, weakly interacting excited-state species involved in photoreactions are the major difficulties commonly encountered in chiral photochemistry. In this thesis, the author has succeeded to efficiently manipulate the stereochemical outcomes of chiral photoreactions through the supramolecular approach to gain the following achievements:

1. Enantiodifferentiating photoisomerization of cyclooctenes sensitized by cyclodextrin-based supramolecular sensitizers  
Enantiodifferentiating photoisomerizations of (*Z*)-cyclooctene (**1Z**) and (*Z,Z*)-1,3-cyclooctadiene (**2ZZ**) to chiral (*E*)-isomers (**1E** and **2EZ**) included and sensitized by a series of chromophore-appended  $\beta$ -cyclodextrins (CDs) were found to be strongly affected by gaseous additives to give the highest enantiomeric excesses (ee) of up to 80%.  
Pyromellitate-bridged CD “nanosponges” (CDNSs) evolve multiple phases varying from sol to gel by increasing their concentrations in water. The ee values of **1E** and **2EZ** obtained upon CDNS-sensitized photoisomerization of **1Z** and **2ZZ** were revealed to be a critical dependence on the phase evolution, affording much higher ee’s in the gel state.
2. Enantiodifferentiating photoisomerization of cyclooctenes sensitized by cyclic tetrasaccharide-based supramolecular sensitizers

It was revealed that the photoisomerization of **1Z** sensitized by isophthalic and terephthalic acid monoesters of cyclic nigerosylnigerose (CNN), a cyclic tetrasaccharide composed of four D-glucopyranosyl residues connected by alternating  $\alpha$ -1,3- and  $\alpha$ -1,6-linkages, gives **1E** in ee’s much higher than those obtained with an  $\alpha$ -CD analog and comparable to those obtained with a  $\beta$ -CD analog. The ee value obtained was shown to be a critical function of temperature and solvent, causing an inversion of the chiral sense of product by changing the

environmental variants.

### 3. Supramolecular photocyclodimerization of naphthalene and anthracene derivatives mediated by $\gamma$ -cyclodextrin and cucurbit[8]uril

In the photocyclodimerization of methyl 3-methoxy-2-naphthoate with modified  $\gamma$ -CDs, the binding affinity and the enantioselectivity were demonstrated to be critically controlled by chemically modifying  $\gamma$ -CD hosts.

A “dual chiral, dual supramolecular” approach applied to the photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylate tethered to  $\alpha$ -CD scaffold enabled the author to obtain a single enantiomeric cyclodimer in up to 98% chemical and 99% optical yield.

In conclusion, the author has demonstrated that the supramolecular photochirogenesis, securing more intimate, long-lasting interactions in both ground and excited states, provides a unique, efficient, yet convenient tool for manipulating chiral photoreactions to enhance the optical yields, and is therefore promising and expandable to a variety of photochirogenic reaction systems.

## 論文審査の結果の要旨

光化学反応の精密な立体制御は、現在の光化学研究の中でも最も挑戦的な課題の一つである。それは、光化学反応に関与する電子的励起状態が短寿命であるうえ、励起状態での分子間相互作用が一般に弱いことに一因がある。

本論文では、様々な環状オリゴ糖ならびに新たに合成したそれらの誘導体をキラル超分子ホストとして用い、反応基質との基底・励起両状態での超分子相互作用を利用して、不斉光化学反応の高度な立体制御を達成している。主要な成果を要約すると以下の通りである。

- 1) 様々な光増感剤を結合した  $\beta$ -シクロデキストリン(CD) 誘導体を合成し、(Z)-シクロオクテンならびに (Z,Z)-1,3-シクロオクタジエンのキラルな(*E*)-または(*E,Z*)-体へのエナンチオ区別光異性化反応の超分子光増感剤として用いることにより、生成物のエナンチオマー過剰率 (ee) の飛躍的な向上を実現している。
- 2) さらに、 $\beta$ -または $\gamma$ -CD をピロメリト酸で架橋した光増感性を有する超分子ポリマー「CD ナノスポンジ」を合成し、それを光増感性超分子ホストとして上記反応を行い、生成物 ee が反応系の相に大きく依存し、溶液状態では低いものの、ゲル状態では大きく向上することを見いだしている。
- 3) CD よりもさらに空孔系の小さな環状四糖の一種である cyclic nigerosylnigerose (CNN)に光増感性の側鎖を導入し、(Z)-シクロオクテンのエナンチオ区別光異性化反応の超分子光増感剤として用い、得られる ee が用いる溶媒や温度により制御可能であるだけでなく、より大きな空孔を有する  $\alpha$ -CD を用いた系で報告されていた ee を大きく凌駕する立体選択性を実現できることを示している。
- 4) ナフタレン誘導体の不斉環化二量化反応を様々な $\gamma$ -CD 誘導体を用いて行い、ホストの化学修飾により基底状態における錯形成のみならず、生成物の ee を広範に制御可能であることを明らかにしている。
- 5) アントラセン誘導体の不斉環化二量化反応においては、 $\alpha$ -CD をキラル超分子足場とし、 $\gamma$ -CD あるいはキューカーピチュリル[8]を第2の超分子ホストとする新たな二元超分子系を提案し、それを用いることにより、不斉反応としては究極とも言える 99%の光学収率、98%の化学収率で生成物を得ている。

以上のように、本論文はキラル超分子を用いる不斉光化学の新領域を開拓し、生成物の光学収率向上のための様々な新手法を提案・実行するとともに、最終的に極めて高い実用レベルの化学収率と光学収率の同時達成を成し遂げている。これらの成果は、今後不斉光化学研究を他の反応系に展開する際の指針ともなる重要なものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。