

# 超分子不斉光化学

グループリーダー 中村朝夫

超分子不斉光化学グループでは、ホスト-ゲスト系や分子集合体・分子組織体などに不斉要素を導入することによりキラルな超分子系を構築し、それをキラルな反応場として利用する不斉光化学反応を探索し、反応場の不斉を生成物の不斉へ転写することを目指して研究を行ってきた。

超分子系の構成ユニットとしては、まず、光触媒としての潜在的能力に優れているポルフィリンを選び、キラルな構造体の設計を行った。そして、キラルなポルフィリン構造体を光触媒とする光不斉酸化反応系の構築をすすめた。

また、天然のキラルホストであるシクロデキストリンも研究対象として選んだ。シクロデキストリンの不斉な空洞は、シクロオクテンの *Z-E* 異性化やアントラセン誘導体の光環化二量化において、生成物に不斉を誘起する反応場として有効であることを見いだした。

さらに、生物由来の天然高分子のもつ不斉場を、不斉光化学反応に利用することも試みた。ウシおよびヒト由来の血清アルブミンは、アントラセン誘導体の光環化二量化反応において、エナンチオ選択性を示した。一方、DNA は不斉反応場を提供するばかりでなく、不斉光増感剤としても機能し、シクロオクテンのエナンチオ区別 *Z-E* 光異性化を光増感することを見いだした。

以上のように、超分子系をテンプレートとする光不斉合成は、きわめて大きな可能性を持つことが明らかになった。

講演では、以下の項目に沿って、研究成果を概説する。

1. キラルな配位子によるアキラルな亜鉛ポルフィリン二量体への不斉の誘起
2. 穏和な条件下でのポルフィリンへの金属の挿入とそのポルフィリン超分子合成への応用
3. 光不斉酸化触媒としてのルテニウムトリスピリジン錯体-ポルフィリン連結化合物の合成
4. ベンゾエート基で修飾したシクロデキストリンによるシクロオクテンのエナンチオ区別光異性化
5. シクロデキストリン空洞内でのアントラセン誘導体のエナンチオ区別光環化二量化
6. シクロデキストリンビス(ナフタレンスルホン酸) エステルの励起状態における構造のねじれ
7. 微少熱量測定によるシクロデキストリンの不斉ゲスト分子識別機構の解明
8. シクロデキストリンによるアミノ酸誘導体の鏡像体識別と包接錯体の構造の関係
9. 血清アルブミンの疎水性ポケットを不斉反応場とするアントラセン誘導体のエナンチオ区別光環化二量化
10. DNA を不斉光増感剤とするシクロオクテンのエナンチオ区別光異性化