科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 26 年　 5 月　 9 日現在

機関番号：１４４０１
研究種目：基盤研究(A)
研究期間：2009～2013
課題番号：２１２４５０１１

研究課題名（和文）複合キラル超分子を用いる光不斉創成

研究課題名（英文）Hypermolecular Photochirogenesis

研究代表者
井上　佳久（Inoue, Yoshihisa）

大阪大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：３０１１２５４３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　36,300,000円、（間接経費）　10,890,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、無機から有機、生体系に至る多様なキラル超分子系のキラルナノ空間の物性、ゲスト親和性、キラル反応場としての特性を究明し、それを利用した新たな複合キラルホスト系を構築し、複合超分子光不斉創成反応系を開発するとともに、その多次元制御法を確立した。これにより、より高度な制御と幅広い系への展開が可能になり、当初計画を上回る高い光学収率（最高99%）を達成した。さらに、97報におよぶ学術論文のみならず、この分野初の成書ならびに総説を刊行することにより「複合キラル超分子を用いる光不斉創成」という新規な複合的学術領域を確立し、広く世界に発信することにより当該分野の研究の活性化に貢献した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we first elucidated the chiral properties, guest affinities, and photochirogenic performances of inorganic, organic, and biological supramolecular systems, and then developed various novel chiral supramolecular combination systems and established the multidimensional control strategies, which were jointly applied to several photochirogenic reactions to ultimately achieve unprecedentedly high optical yields of up to 99%, which has been a sort of dream for researchers working in this area of science. We published 97 original papers and reviews as well as the first book on this new interdisciplinary area at the intersection of photochemistry, supramolecular chemistry, and asymmetric synthesis to enhance its visibility in science community.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機光化学　超分子化学　不斉合成　複合超分子

１．研究開始当初の背景

医学・薬学・化学・生化学・農学・ナノ材料など多くの分野で光学活性物質の需要が高まり、キラル触媒や酵素を用いる不斉合成は現在最も活発な研究が行われている分野の一つである。一方、光反応は電子的励起状態を経て進行するため、特異構造や高ひずみを持つ化合物の合成が可能であり、熱反応では絶対的制約となる反応温度の影響をほとんど受けないことから、キラル光化学には熱的不斉合成とは相補的な役割が期待される。しかし、Hammond らが不斉光増感反応で7%の光学収率を報告して以来､様々な反応系で研究が進められてきたが、その後 30 年にわたる努力にもかかわらず 10%を超える光学収率を達成したものはなく、本申請者が光不斉合成の研究を始めた 90 年代でさえ高い光学収率を得ることは困難であると考えられていた。

本申請者らは、光反応が温度の影響をほとんど受けないことに着目し、低温での光不斉合成を行うことにより、40%という当時としては飛躍的に高い光学収率を得て、この分野の大きなブレークスルーを果たした。さらに、反応温度により生成物の絶対配置が逆転するという新現象を見出した。その原因がエントロピー項の寄与にあることも明らかにして *Nature* 誌に最初の論文を発表し、その後 *Chem. Rev.*誌の Josef Michl の依頼により総説も書いた。その後、独の Rau, Scharf, Demuth, Mattay, Griesbeck, Bach、仏の Pete, Hoffmann, Meierhenrich、米の Turro, Ramamurthy, Garcia-Garibay、加の Scheffer, Bohne、伊の Zandomeneghi、中国の Tung, Wu 等が、国内では水野(一彦)、小島(秀子)、黒田(玲子)、垣内(喜代三)をはじめとして多くがこの分野に参入し､いまや大変活発な研究領域となっている。本分野のさらなる発展のため、2001 年には本申請者が第１回の不斉光化学国際会議を主催、さらに本申請者と Ramamurthy が編者となって成書 *Chiral Photochemistry* (2004; Dekker)をまとめた。このような背景のもと、キラル光化学に注目が集まり、*Nature* 誌から News&Views 欄にこの分野の現状と展望をまとめるよう依頼を受けて執筆した(*Nature* **2005,** *436*, 1099)。さらに現在、成書 *Supramolecular Photochemistry* (Wiley, 2009 年出版予定)を編集中である。

本申請者自身の研究としては、JST 創造科学技術推進事業(ERATO)光不斉反応プロジェクトにおいて、「光による分子キラリティーの創成･増幅･伝播」の３つのテーマについて探求し、多くの新現象の発見と高い光学収率の達成、およびそれに基づく新概念･新原理の提唱を行い、後述のように高い評価を受けた。しかし、本研究で行う様々な複合キラル超分子を用いる光不斉創成に関する研究は、まだ緒に就いたばかりで、今後の発展が大いに期待できる。

２．研究の目的

超分子は「周囲の乱雑な媒体系から独立した固有の高秩序(低エントロピー)空間を有する小宇宙」と捉えることができる。

これまで、不斉光化学の温度･圧力･媒体などのエントロピー関連因子による励起錯体中でのキラル相互作用の高度制御を達成した。その発展的展開として、キラル超分子ホスト、増感剤修飾キラル超分子、複数の異種超分子を組み合わせたハイブリッド超分子を用い、高秩序なキラル場における基底・励起両状態における相乗的キラル分子間相互作用を利用し、なおかつ環境因子による制御も活用して、高い不斉源効率を達成する「複合キラル超分子光化学」が、未開拓で将来大きく発展する先端的･独創的課題であることを、上記 Nature 誌で提起した。その基本概念に基づき、過去２年にわたり無機から生体系に至る様々な超分子系で先導的研究を行い、革新的とも言える極めて興味深い予備的成果が得られ、現在その広範な展開を企図している。

超分子の中に反応基質を取り込んで不斉光化学反応を行うこと自体は、他の研究者（米国の Ramamurthy、伊の Zandomeneghi）も行っているが、多くの場合、不斉源が反応基質と等モルか、それ以上必要であり、我々の提案する超分子光増感系に比べて不斉源効率がはるかに悪い。今回新たに展開する複合キラル超分子を用いる光不斉創成では、触媒的にターンオーバー可能な修飾キラル超分子光増感や、基質と超分子がキラル複合体を形成した際の吸収波長のシフトを利用した選択励起と異種分子間反応、複合キラル超分子系､さらには超分子系に対する温度･圧力･媒体など複数の環境因子による多次元制御を駆使することにより、高い不斉源効率で高収率･高選択的超分子光不斉創成系の構築が可能になる。

無機から有機さらには生体系までの広範な超分子とその複合系を用いた検討を行うことが本研究の眼目の一つである。それは、「光」,「キラリティー」,「超分子」の各分野の間に広がる未踏領域である複合超分子光不斉創成を新たな融合的学問分野として確立するには、個々の超分子系のみではなく、複合超分子系を含めて高次秩序系全般に普遍的に適用可能であることを示すことが必要不可欠であると考えるからである。しかも、この点において本申請者の各種プロジェクトでの研究経験と実績、さらにはこれら３分野の世界のトップクラスの研究者との申請者独自のネットワークが活きてくる。つまり、いずれの超分子系も基底状態挙動については国内外との共同研究ですでに経験を有し、迅速な研究の推進が期待できる。本研究によりこの興味ある新分野を一気に拡大充実し、日本がこの分野でもイニシアチブを取って世界に情報発信するとともに、新規融合分野として確立することは本申請者の責務と感じている。

本申請で研究を展開しようとする具体的な範囲は、すでに予備的検証を行い、高いポテンシャルが示されたシクロデキストリンなどの天然およびそれを修飾した分子性キラルホストや、ごく最近見出したプロリノール骨格をキラルテンプレートの核とする合成キラル有機ホスト類はもとより、無機系のキラル増感剤修飾ゼオラ

イト、キラルな多孔性メソポーラスシリカあるいはその前駆体であるシリカ固定化キラルミセル無機･有機複合錯体、さらには本申請者らが初めてその端緒を開いた生体系の血清アルブミンをはじめ、タンパク、核酸、抗体にまで広がる。

本研究で初年度以降に順次複合超分子形成の基盤とするキラルホストを下に示す。

５年の研究期間の最初の３年を複合キラルホスト系の探索研究に当て、残る２年間でそれら各系の環境因子による複合キラル超分子光化学系の多次元制御による条件最適化を行う。これにより、最終的に９５％以上の実用的な光学収率を達成するとともに、申請者らが先導してきた複合超分子キラル光化学を新たな発展性のある学問領域として確立する。

３．研究の方法

本研究では、無機から有機、生体系に至るキラル超分子系の高度な秩序を有するキラルナノ空間の物性、ゲスト親和性、キラル反応場としての特性、ホスト空間としての相同性／相違点を究明するとともに、それを利用した新たな複合キラルホスト系を構築し、複合超分子光不斉創成反応の開発とその多次元制御法の確立を行う。

キラルナノ空間を提供する超分子あるいは複合超分子ホストとしては、次のものを用いる。

[無機系ホスト]：キラル修飾ゼオライト、ヘリカル構造を有するメソポーラスシリカ、シリカ固定キラルミセル、無機･有機複合ナノポア材料（井上・楊）

[有機系ホスト]：シクロデキストリン、キラルミセル、キラル修飾キューカービチュリル、キラルテンプレート、それらを有機的に組み合わせた複合キラルホスト（井上･森･福原）

[生体系ホスト]：血清アルブミン（牛、ヒト[野生型および変異型]等）、修飾糖系光増感剤、シャペロンタンパク質、核酸（DNA、RNA、ヌクレオチド、RNA アプタマー）、モノクローナル抗体（井上・楊・西嶋）

研究は、井上が全体を総括し、共同研究者の楊・西嶋（生体系）、森･福原（有機系）、楊（無機および無機･有機複合系）を中心に、大学院学生９名（各超分子系に３名ずつ配置）で行う。

また、超分子キラル反応場を評価する代表的な光不斉反応系として、次の３つの系を選ぶ。

（１）光増感１分子反応系として、シクロオクテンおよびその誘導体の不斉異性化反応
（２）光増感２分子反応系として、2-アントラセンカルボン酸の不斉環化２量化反応
（３）光増感電子移動反応系として、ジアリルアルケンへの反マルコフニコフ付加反応

これらを超分子キラル反応場評価用反応として、当初２年で下記の各キラル超分子系を精査し、３年目以降はその結果を足がかりに様々な複合キラル超分子系に研究を展開し、４年目以降でそれらの最適化を図るとともに、新たな光特有の反応系にも研究を展開して一般化をも行い、最終的に各系で９５％以上の実用的光学収率を達成する。

[無機系ホスト]

キラル修飾ゼオライト：これまで NaY 型ゼオライトを用い上記（１）の反応系で検討を行ってきたが、細孔径が内部でも 13Å（入口は 8Å）と小さいため、大きなキラル修飾増感剤は担持できなかった。しかし最近、より大きな 22Å という細孔径を有する MCM-41 で予備的検討を行い、糖系を含めてすべての光増感剤を効率よく安定に担持することを見出したので、実際の検討は MCM-41 を含め細孔径の大きなものを用いて行う。

キラルメソポーラスシリカ：本申請者と共著論文（*Adv. Mater.* **2006**, *18*, 593 他）もある上海交通大の車教授らによりに報告されたヘリカル構造を有するメソポーラスシリカ(*Nature* **2004**, *429*, 281)(右図)を用いることで、外部からの不斉源の添加なしで､細孔固有のヘリカルなキラリティーで光不斉誘起可能と考えられるので、上記反応（２）を用いて検討する。

シリカ固定キラルミセル：キラルなメソポーラスシリカの前駆体であるキラルミセルがシリカで固定化された無機･有機複合体中の構造固定化されたキラルミセル(次頁)は、適度な柔軟性と高い有機分子溶解性を兼ね備えた全く新規の光不斉反応場として興味が持たれる。

本研究では、この無機･有機複合体を用い、構造固定化の生成物選択性･不斉収率に対する効果を検証する。

[有機系ホスト]

シクロデキストリン：これまで、天然および修飾シクロデキストリン（右図）を用いて、上記反応(１)、(２)の系で、すでに 40%以上のかなり良好な光学収率を得ており(*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5338; **2008**, *130*, 7526)、修飾と新規増感部位の導入によりさらに高い光学収率を達成する。

また、光電子移動を経る光極性付加（３）などの新たなキラル反応系への展開も積極的に行い、適用範囲の拡大を行う。

さらに､キューカービチュリル(*Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 20737)やメソポーラスシリカとのハイブリッド超分子を作成し、新たな光不斉反応場としての可能性を追求する。

プロリノール系キラルテンプレート：最近、本申請者らはセロトニン受容体に対して強いアゴニスト活性を有する TKS159 (右図) が、プロリノール部分で強くカルボン酸を捕捉することを見出し、これをキラルテンプレートする上記の(２)の反応を行ったところ、40%以上のかなり良好な光学収率を与えた。このホストは、錯体中でゲストと９員環の強固な水素結合を形成しており、新規水素結合モチーフとして利用価値が高く、様々な修飾も可能である。基質となるカルボン酸のエナンチオ面を明確に区別できる新らたな一群の超分子ホスト創製や、他の様々なプロキラルなカルボン酸誘導体(例えば、

桂皮酸など）への展開も可能で、大きな成果が期待できる。

キラル修飾キューカービチュリル(CB)：**CB**は剛直な樽型のホストであるが、キラリティーはない。しかし、この化合物はカチオン性ゲストを極めて強く包接することから、より弱い包接を行うシクロオクテン等の光反応性基質との複合キラル錯体を作ることにより、超分子不斉光増感への適用が可能となる。さらに、キラル補助基が導入可能なことを見出しており、不斉光化学への道筋もできている。また、米国のIsaacs らとの共同研究で、グリコールウレア骨格の一部を芳香環で置き換え、さらに骨格にキラリティーを導入したホストの合成にも最近成功しており、これを用いる超分子不斉創成にも展開する。

[生体系ホスト]

生体系ホストはいずれも精緻に構築されたキラル空間を有するが、熱的不安定性のために通常は 60℃以上での熱反応には適さない。その点でも光化学反応向きのキラルホストと言える。

血清アルブミン：本申請者らが先鞭をつけたウシ血清アルブミンの異なる疎水性結合サイトにおける生体系超分子光不斉反応(*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7492)は、基質の結合挙動が複雑で、解析にはあらゆる分光手段の動員が必要であったが、最近、個々のサイトが与える固有の光学収率の見積まで可能になった(*J. Or.g Chem.* **2007**, *72*, 2707)。さらに、ヒト血清アルブミン(右図)へ研究を展開し、光学収率が 80%にまで向上した(*J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3478)。今後、温度や pH を最適化、ならびに変異株や他の特異的なアルブミンを用いることにより、より高い実用的光学収率の達成が充分期待できる。

ヒト血清アルブミン変異体ならびにシャペロンタンパク質：まず、野生株のヒト血清アルブミンを用いた検討を行うが、その結果と既知の X 線結晶構造から判明した結合サイト周辺でアントラセンカルボン酸と立体特異的な結合をし、不斉光反応が有利になるように１～３個のアミノ酸残基にポイントミューテーションをかけた変異体を用いて、光学収率の向上を目指す。さらに、分子包接に最適な疎水性の空洞を形成するシャペロンタンパク質をキラルホストとする超分子不斉光化学の可能性を追求する。

モノクローナル抗体：モノクロナール抗体を用いた熱的合成反応に関する報告はあるが、それを光反応、まして不斉光化学反応に用いた例は全くない。単離した光学純粋な光反応生成物をハプテンとしてモノクローナル抗体を作り(予備検討済み)、それを用いた超分子光不斉創成反応を行えば、100%近い光学収率の達成が可能と考えられる。その候補としては、大きさと官能基から考えて反応（２）で得られるアントラセンカルボン酸２量体が最適である。この手法が確立されれば、最終目標でもある目的とするキラル化合物のみを 100%近いの光学収率で合成することが可能になる。

[多次元制御による相乗的反応最適化]

キラル超分子ホスト系の探索にも増して重要なのは、温度･圧力･媒体･骨格柔軟性などの内部および外部エントロピー関連因子を複合的に作用させた「環境因子による多次元制御」である。

温度効果： 具体的には、低温で超分子不斉創成反応を行うことにより、(1)基底状態での錯形成の促進とそれに伴うキラル認識能の向上が期待でき、同時に、(2)低温下では励起状態反応そのもののエナンチオ選択性の向上も期待できる。これが当初に述べた基底･励起状態の超分子不斉創成反応に対する相乗効果である。

圧力効果：高圧下ではより体積の小さな錯体の形成が促進されるが、超分子錯体の場合、より安定な錯体がよりコンパクトな構造を取ると予想されるので、結果的に温度と圧力が同じ方向（錯形成の促進と光学収率の向上）に相乗的に作用することになる。そのうえ高圧下では水の融点が低下する(2100 気圧で-25℃になる)。従って、水中であっても０℃をかなり下回る温度まで検討可能となり、温度と圧力の相乗効果を積極的に利用する。

媒体効果：環境適合性の高い超臨界 CO_2 のクラスタリング等の媒体効果についても超分子系では詳細に検討された例がなく、分子認識はもとより超分子光不斉創成反応への各種媒体の影響については全く未知である。さらに、温度･圧力･媒体による複合的光不斉反応制御を行う。以上、本研究では幅広い複合キラル超分子を用いる不斉光化学反応を網羅的に精査し、相乗効果を伴う多次元的キラル反応制御を実現し、ライフワークである超分子光不斉創成を新たな学問領域として確立するだけでなく、光学収率95%以上の実用的光不斉合成反応を開発する。

４．研究成果

光による不斉合成は本研究者らが先導する新しい研究分野の一つであるが、本研究では複合キラル超分子を用いる光不斉創成について研究を行い、各年度において次に述べるような当初計画を上回る新規かつ重要な成果を得た。

1 年目

(1) 超分子ホストであるキューカービチュリルと抗原抗体反応をはるかに凌駕する高い結合定数を与えるゲストを見いだし、その原因を理論計算を用いて解明した
　なお、本成果は*J. Am. Chem. Soc.*誌の表紙を飾った。

(2) ホスト･ゲスト間の電荷移動錯体の吸収波長を選択励起することにより、通常の励起錯体経由とは得られる光学活性体のジアステレオマー過剰率が逆の温度依存性を示すことを見いだし、新たな制御方法となることを明らかにした。

(3) メソポーラスシリカ表面にシクロデキストリンを化学結合により導入した有機･無機複合超分子系を初めて構築し、生成物分布な

らびに光学収率を精密に制御することに成功した。

(4) 触媒的にターンオーバー可能な修飾シクロデキストリンを用いたキラル超分子光環化付加反応を、光増感系を用いずに初めてデザインし、光学収率と化学収率の両立を達成した。

(5) シクロデキストリンに光増感剤を導入した複合キラルホストを用いた芳香族アルケンへの水とメタノールの競争的不斉極性付加反応において、温度と溶媒組成により、生成物比ならびに光学収率を精密に制御することに成功した。

(6) アミノプロリノールとベンズアミドを結合した水素結合性キラルテンプレートを用いた不斉光環化付加反応において、高い光学収率を達成するとともに、エナンチオマー過剰率を決定する要因を完全に解明することにより、さらに高効率・高光学収率な反応系の設計指針を得た。

(7) ヒト血清アルブミンを生体系超分子キラルホストとする不斉光環化付加反応において80%を超える不斉収率を達成するとともに、その光物理的、光化学的挙動についても解明した。

２年目

(1) 血清アルブミンだけでなく分子シャペロンタンパク質であるプレフォルディンを用いた新規生体超分子光化学反応系を開拓した。これは、変異株を用いる系に発展させる上で重要である。

(2) 修飾シクロデキストリンを用いたアントラセンカルボン酸の不斉光二量化反応において、生成物の光学収率を制御する因子を解明し、今後の飛躍的な光学収率向上への重要な指針を得た。

(3) キラルイオン性液体を用いる初めての超分子不斉光化学反応を行い、40%の光学収率を達成した。今後、水素結合性テンプレートとしての活用が期待できる。

(4) FRET を用いる新規な超分子不斉光化学反応を提案し、それが有効に機能することを立証した。

(5) 従来の単一のキラルホストではなく、２種類のキラル超分子を用いる超分子光化学反応系を考案し、今後、他の鎖状や環状のキラル足場の利用への基盤となる重要な成果を得た。

３年目

(1) アビジン･ビオチン錯体を凌駕する最強の人工超分子系を新たに見いだすとともに、計算化学によりその原因を究明し、下記項目(3)の成果を得ることを可能にした。

(2) キラルなパラシクロファンを用いる 1,5-シクロオクタジエンの光増感不斉異性化反応で従来の光学収率を大きく上回る87%の光学収率を得たことにより、水素結合などの強い分子間相互作用のないゲスト分子の不斉光化学反応に適用可能な有効な戦略を見いだした。

(3) α-シクロデキストリンをキラル足場とし、γ-シクロデキストリンあるいはキューカービチュリルを束縛ホストとする複合超分子系を構築することにより、究極的とも言える化学収率 98%、光学収率 99%を同時に達成し、複合キラル超分子の有効性を立証するとともに、今後の幅広い展開が可能になった。

(4) 光化学の特徴を活かした励起波長による新たな立体化学制御の可能性見いだした。

(5) 超分子光化学に関する最新の成果をまとめた編著書 Supramolecular Photochemistry（V. Ramamurthy 教授と共編･共著）を米国の Wiley 社から出版した。

(6) なお、本研究代表者はこの分野に関する貢献が認められ、2011 年 6 月にベルリン（シャルロッテンブルク宮殿）においてフンボルト賞(Humboldt Research Award)を授与された。

４年目

(1) 従来未知であったアントラセンカルボン酸およびアントラセンジカルボン酸の不斉光二量化反応で生成するキラル二量体３種の絶対配置を、現時点で最高精度の理論化学計算 RI-CC2 法を用いて計算した理論円二色スペクトルと実測スペクトルを比較することにより、明確に決定できた。

(2) キラルなドナー･アクセプター系の立体特異的な光環化反応と光転位反応の選択性を基底状態ならびに励起状態コンフォマーの分布を制御することにより、高いレベルで制御できることを明らかにした。

(3) 従来、α-シクロデキストリンをキラル足場とし、γ-シクロデキストリンを束縛ホストとする複合超分子系で究極的とも言える化学収率 98%、光学収率 99%を同時に達成していたが、今回環状オリゴ糖であるサイクリックニゲロシルニゲロースを新規キラル足場とすることにより、束縛ホストなしでも同様に高い光学･化学収率が得られることを見いだした。

(4) 光学活性ベンズアミド誘導体 TKS159 をキラルテンプレートとする系において、1:1 錯体のみならずより高次の複合体を形成し、不斉光二量化反応が飛躍的に促進されることを見いだした。

(5) これまでに得られた超分子不斉光化学に関する成果を *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* の１章としてまとめた。

５年目

(1) 光不斉合成において、複数の外部環境因子を用いてより精緻で高度な多次元的な制御法を確立した。なお、本成果は *Chem. Commun.* 誌の表紙を飾った。

(2) 環状オリゴ糖やキラル足場とする系を複合的に制御することにより、光不斉合成では初めてとなる化学収率 96%、光学収率 99%を与える系を見いだし、当初の目標を十二分に達成した。
(3) 骨格がより柔軟で一見立体制御が難しいと考えられるキラル足場系では、励起状態寿命の短さが高選択性をあたえる主要要因であることを明らかにした。
(4) この新規反応制御法を基盤に、より単純な単糖や環状ジオールを足場とした系でも上記と同程度に高い光学収率が得られることを見いだし、その適用範囲を拡張した。
(5) キラルテンプレートを用いる系では、より困難ではあるが単一のキラル生成物が得られる交差光二量化系にも研究を展開し、本法の適用限界をさらに拡げた。
(6) 生体超分子系では、すでに 90%を超える光学収率が得られることを見いだしていたが、タンパクが触媒的に繰り返し利用可能であることを明らかにした。
(7) また、時間分解蛍光異方性解消という新手法を用いて、その高い光学収率が得られる原因をも解明した。
(8) さらに、望みのものだけを作れるテーラー・メイドの抗体触媒的な手法を超分子光不斉反応系に取り入れ、自在に光不斉反応場を構築する新手法を開拓した。

なお、本成果は*Chem. Commun.*誌の表紙を飾った。

(9) ５年間にわたる研究成果は英国化学会発行の *Chemical Society Reviews* 誌に“Supramolecular Photochirogenesis”ならびに“Charge-transfer Excitation: Unconventional yet Practical Means for Controlling Stereo-selectivity in Asymmetric Photoreactions”と題する超分子系ならびに電子移動系での不斉光化学反応に関する２つの総説として取りまとめ、広く世界に発信した。

以上の通り、過去５年間にわたる研究で得た知見を統合し、より高度な制御と、より幅広い系への展開を行い、当初目標を上回る成果を得ることができた。さらに、最終的に「複合キラル超分子を用いる光不斉創成」に関する研究分野を新規な複合的学術領域として確立し、これまでに得た成果と将来展望に関する見解を成書(特に、この分野の初めての成書 *Supramolecular Photochemistry* を Wiley から出版)や多くの総説・解説の形で広く世界に発信することにより当該分野の基礎研究ならびに応用研究のさらなる活性化に貢献することができた。

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 97 件）
〔学会発表〕（計 234 件）
〔図書〕（計 12 件）

〔産業財産権〕
○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~inoken/

６．研究組織

(1)研究代表者
井上佳久(大阪大学大学院工学研究科)
研究者番号：30112543

(2)研究分担者
森直(大阪大学大学院工学研究科)
研究者番号：70311769

楊成(大阪大学大学院工学研究科)
研究者番号：70456995

福原学(大阪大学大学院工学研究科)
研究者番号：30505996

西嶋政樹(大阪大学産学連携本部)
研究者番号：70448017

(3)連携研究者
()

研究者番号：