

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		無機-有機複合ハイブリッドによる超分子不斉光化学反応			
研究テーマ (欧文) AZ		Supramolecular Chiral Photochemistry Based on Inorganic-Organic Hybrid Material			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓) ヤン	名) ツン	研究期間 B	2008 ~ 2009 年
	漢字 CB	楊	成	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	Yang	Cheng	研究機関名	大阪大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻・助教			
概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)					
<p>本研究では CD で修飾したキラルなメソポーラスシリカをキラル反応場として利用し、固液界面におけるメソポーラスシリカ細孔の中で行う新規超分子不斉光化学について検討した。このような「入れ子構造」にすることにより、「超分子による超分子相互作用の制御」が可能になる。つまり、反応基質がシリカ細孔に入り、さらにキラルな疎水環境を持つ CD 空孔に捉えられ、なおかつシリカ内壁とも相互作用することで、不斉光化学反応を多次的に制御することにより、高効率な立体選択性が期待できる。</p> <p>トリエトキシシランで修飾したγ-CD、エチルシリケート及びテンプレート分子である EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123) を混合し、co-condensation 法を用いてメソポーラスシリカを調製した。最終的にテンプレートを抽出してγ-CD で修飾した無機-有機超分子複合光反応触媒が得られた。電子顕微鏡ならびに X 線回折法により分析したところ、得られたメソポーラスシリカは 2D-hexagonal 構造を持ち、表面積とポーラ体積はそれぞれ 287.6 m²/g と 0.201 cm³/g と見積もられた。また、アントラセンカルボン酸(AC)の包接に伴う紫外吸収スペクトル変化を追跡した結果より、合成されたメソポーラスシリカは AC を効率的に取り込むことが確認された。続いて、AC を取り込んだメソポーラスシリカを用いて、AC のエナンチオ区別光環化二量化反応について検討した。天然γ-CD 存在下での均一水溶液中では、AC はγ-CD と 1 : 2 包接錯体を形成する。光二量化反応の結果、head-to-tail 二量体 (HT) が優先的に生成され、<i>syn</i>-HT 二量体の鏡像体過剰率(ee)は 41% であった。これに対し、γ-CD 修飾したメソポーラスシリカ存在下における AC の光二量化反応では、head-to-head 二量体 (HH) の収率が 73% に達した。天然γ-CD による水溶液中での反応は <i>anti</i>-HH 二量体は 7% の収率である一方、メソポーラスシリカ中の反応は 45% の高収率を示した。さらに、<i>anti</i>-HH 二量体の ee はγ-CD 存在下の均一溶液中において -2% であるのに対し、メソポーラスシリカ中での光反応では ee が逆転とともに、24% ee まで向上した。以上の結果より、メソポーラスシリカ細孔にγ-CD を導入することで、キラル光化学反応を有効に制御可能であることが明らかになった。</p>					
キーワード FA	メソポーラスシリカ	光二量化反応	シクロデキストリン	超分子複合光反応触媒	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Supramolecular Photochirogenesis with Cyclodextrin-Silica Composite. Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracene- carboxylate with Mesoporous Silica Wall-Capped γ -Cyclodextrin System							
	著者名 ^{GA}	H. Qi, C. Yang, Yoshihisa Inoue, S. Che	雑誌名 ^{GC}	Organic Letters					
	ページ ^{GF}	1793~1796	発行年 ^{GE}	2	0	0	9	巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Asymmetric synthesis is a hot topic in current chemistry because of its contribution to pharmaceutical and fine chemical industries, as well as its application to various optical materials. In sharp contrast to the significant success in asymmetric synthesis in the ground state, its photochemical counterpart remains one of the most challenging and intriguing issues for chemists. For an ideal photochirogenic reaction, the chiral source should efficiently deliver its chiral information to the photosubstrate during the stereodifferentiating process in the excited state and, especially from the industrial and economical standpoints, be readily recyclable for further use. For this purpose, we prepared a new inorganic-organic composite, in which γ -cyclodextrin (CD) is tethered to the channel of mesostructured silica, and studied the enantiodifferentiating photocyclodimerization of anthracenecarboxylic acid (AC) by using the γ -CD modified mesoporous silica.

γ -CD-modified mesoporous silica was prepared by stirring the mixture containing, tetraethoxysilane, γ -CD bearing four triethoxysilane substituents on the primary rim and the template, triblock polymer EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (P123), in aqueous solution for 1 week. The precipitate formed was collected by filtration and the template was removed by extraction to give the designed γ -CD-modified mesoporous silica. The X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscope studies suggest that the resulted mesoporous silica has a 2D-hexagonal structure, with a surface area of 287.6 m²/g, and the total pore volume of 0.201 cm³/g. Photocyclodimerization of AC was carried out in the solid state after an effective inclusion of AC in the γ -CD modified mesoporous silica in aqueous solution. It is found that the irradiation with γ -CD-modified mesoporous silica gave head-to-head (HH) dimers as major products in 73% combined yield; in particular, the yield of anti-HH was significantly enhanced from 7% to 45%. The high HH preference indicates that the capping with silica wall facilitates the penetration of AC from the same portal of the CD. Intriguingly, the absolute configuration of **3** was inverted and its ee was enhanced from -2% to 24% whereas the ee of **2** (a minor product) was decreased. These results indicate that the mesoporous silica wall-capped γ -CD not only provides a confining environment leading to higher chemo- and enantioselectivity and a diffusible network for guest substrate but also enables the recycling of the chiral source. The use of an inorganic wall to cap the portal of organic hosts provides a novel methodology for designing new supramolecular systems.