

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		不斉有機光反応における基底状態相互作用と励起波長効果			
研究テーマ (欧文) AZ		Effect of excitation wavelength and ground-state interactions on the asymmetric photoreactions			
研究氏 代表名 者	カナ CC	姓)モリ	名)タダシ	研究期間 B	2009 ~ 2010 年
	漢字 CB	森	直	報告年度 YR	2011 年
	ローマ字 CZ	Mori	Tadashi	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・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>本研究は、『光不斉合成における励起波長効果の実証学的な検討』ならびにその現象の解明、合成反応への応用を目的とし、次の項目に関して検討を行った。</p> <p>(1) 励起 CT 錯体とエキシプレックスの差異を利用した励起波長効果</p> <p>電荷移動 (CT) 相互作用により生じる CT 錯体形成においては一般に長波長側に新たな吸収帯 (CT 吸収帯) が生じるため、この波長領域を光照射することで、錯体だけの選択的励起が可能となる。本助成前の初期的な検討で、励起 CT 錯体経由とエキシプレックス経由の反応性の差異がみられることが明らかとなったが、このような励起波長効果の一般性を検討する目的で、ジアステレオ面選択的なオキセタン生成系に関して検討を行った。本系は基底状態の (CT) 錯体では π 電子同士の相互作用が、励起状態での相互作用では、($n-\pi^*$ 性のため) エステルのカルボニルとの相互作用が主に寄与すると期待されるため、両励起モードで立体選択性が大きく異なるものと期待されたが、実際そのような結果となり、理論計算と併せて詳細に検討を行った。これらの成果は <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 誌の速報ならびに <i>J. Org. Chem.</i> 誌の Featured Article として掲載された。</p> <p>(2) 基底状態のコンフォーマー分布を利用した励起波長効果</p> <p>分子内ドナーアクセプター系においては、強い CT 相互作用のため、新たに生じる CT 吸収帯のシフトが大きく、CT 吸収帯内で照射波長を変化させて励起することができる。たとえば光照射を 280 nm または 300 nm で行うと、いずれも CT 錯体だけの励起が起こるが、この場合でもやはり立体選択性が異なることが期待される。すなわち①の理由とは異なる要因で波長効果が表れていると考えられる。本検討にあたる前段階として、ジアステレオ区別ではない (すなわち不斉の導入されていない) 系に関して予備的な研究を進め、<i>Photochem. Photobiol. Sci.</i> 誌に報告した。今後は不斉反応の詳細を検討する予定である。</p> <p>(3) 振動励起状態の関与する励起波長効果</p> <p>ベンゼンポリカルボン酸エステルを増感剤とするシクロオクテンの光異性化反応においても顕著な励起波長依存性がみられ、複数のコンフォーマーが関与することが明らかとなった。</p>					
キーワード FA	光不斉反応	電荷移動相互作用	波長効果	ジアステレオ選択性	

(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}	Wavelength Control of Diastereodifferentiating Paterno-Buchi Reaction of Chiral Cyanobenzoates with Diphenylethene through Direct versus Charge-Transfer Excitation							
	著者名 ^{GA}	Matsumura, K. ; Mori, T. ; Inoue, Y.	雑誌名 ^{GC}	<i>J. Am. Chem. Soc.</i>					
	ページ ^{GF}	17076~17077	発行年 ^{GE}	2	0	0	9	巻号 ^{GD}	131 (47)
雑誌	論文標題 ^{GB}	Solvent and Temperature Effects on Diastereodifferentiating Paterno-Buchi Reaction of Chiral Alkyl Cyanobenzoates with Diphenylethene upon Direct versus C-T Excitation							
	著者名 ^{GA}	Matsumura, K. ; Mori, T. ; Inoue, Y.	雑誌名 ^{GC}	<i>J. Org. Chem. [Featured Article]</i>					
	ページ ^{GF}	5461~5469	発行年 ^{GE}	2	0	1	0	巻号 ^{GD}	75 (16)
雑誌	論文標題 ^{GB}	Competitive Photocyclization/Rearrangement of 4-Aryl-1,1-dicyanobutenes Controlled by Intramolecular C-T Interaction. Effect of Medium Polarity, Temperature, etc.							
	著者名 ^{GA}	Ito, T. ; Mori, T. ; et. al.	雑誌名 ^{GC}	<i>Photochem. Photobiol. Sci. [Special Issue]</i>					
	ページ ^{GF}	in press	発行年 ^{GE}	2	0	1	1	巻号 ^{GD}	[10.1039/c1pp0538a]
図書	著者名 ^{HA}	Mori, T. ; Inoue, Y.							
	書名 ^{HC}	Recent theoretical and experimental advances in the electronic circular dichroisms of planar chiral cyclophanes, in <i>Top. Curr. Chem.</i>							
	出版者 ^{HB}	Springer-Verlag	発行年 ^{HD}	2	0	1	1	総ページ ^{HE}	30
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

Photochirogenesis, or molecular chirality transfer in the electronically excited state, is a rapidly growing area of chemistry, encompassing the molecular, supramolecular and bio-supramolecular regimes. Nevertheless, effective stereochemical control in chiral photoreaction is still a challenging task, as chiral interactions occur in very short timescales in the excited state. Our systematic studies on the ground-state interaction and subsequent photoreaction of chiral donor-acceptor systems showed that the selective excitation of charge-transfer (C-T) band affords completely different stereochemical outcomes from those obtained upon direct excitation.

The Paternó-Büchi reaction, i. e. [2+2] photocycloaddition of carbonyl compound to alkene, has been extensively studied over the last 3-4 decades from the synthetic as well as mechanistic points of view. A number of interesting findings have attracted many (photo)chemists to this area of photochemistry. Nevertheless, the factors and mechanism operating in this important class of photoreaction are not fully elucidated and hence the precise control of stereochemistry is still a challenging task. In the present study on the Paternó-Büchi reaction of chiral cyanobenzoate with diphenylethene, it was revealed that the temperature dependence of the stereochemical consequences can be inverted by simply changing the excitation mode from direct to charge-transfer band. These new findings, supported by the modern techniques such as X-ray structural analysis as well as ab initio calculations, provide us a new tool not only for elucidating the mechanistic details but also for critically controlling the stereochemical outcomes of various photochemical reactions. Such information is valuable also for further development of asymmetric photoreactions both in solution phase and in host-guest systems.

These and related results have been published in several journals such as *J. Am. Chem. Soc.* and *J. Org. Chem.* [Featured Article].