

## 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		単糖をキラル足場とする光不斉合成に関する研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Study on photochirogenesis using glucose scaffolds			
研究氏 代 表 名 者	カナ CC	姓)フクハラ	名)ガク	研究期間 B	2012 ~ 2013 年
	漢字 CB	福原	学	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	Fukuhara	Gaku	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			
<p>概要 EA (600 字～800 字程度にまとめて下さい。)</p> <p>本研究者は、種々の超分子ホストを用いる 2-アントラセンカルボン酸(AC)の不斉光環化二量化反応について詳細に検討し、良好な光学収率を報告してきた。本研究では、不斉光反応を制御する新たな方法論の開発と究極的な立体選択性の達成を目指し、従来の方法論として一般的に施行されるキラル補助基を用いる方法から、不斉二量化反応に有効と考えられる単糖をキラル足場として利用する方向へと展開した。</p> <p>4,6 位をベンジリデン保護した 1-メトキシグルコースに AC2 分子を修飾した <b>AC<sub>2</sub>-BnGlc</b> (1 μM) のメタノール溶液に様々な温度で光照射し、その後 KOH 加水分解で足場分子を除去し、キラル HPLC で生成物比ならびにエナンチオマー過剰率を算出した。いずれの温度においても主生成物の <i>anti</i>-head-to-head 二量体の光学収率は&gt;99%を維持しており、-70 °C まで反応温度を下げることで化学収率は 96%まで向上し、単純な単糖足場のみでもこれまでに報告した環状四糖に匹敵する高ジアステレオ選択性を達成した。</p> <p>立体選択性およびジアステレオ選択性の検討を詳細に行ったところ、励起状態間の平衡の可能性は低く、生成物選択性は反応速度差から生じていることが明らかになった。</p> <p>これらのことより、単糖を用いるジアステレオ区別光反応において高い化学・光学収率を同時達成するための必要十分条件を明らかにすることにより、励起状態における反応速度差を利用した生成物選択性制御という新しい光不斉反応の方法論を確立した。</p>					
キーワード FA	単糖	ジアステレオ区別	光不斉反応	光二量化反応	

(以下は記入しないで下さい。)

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下さい。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Diastereodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylates Tethered to a Cyclic Tetrasaccharide Scaffold: Critical Control of Photoreactivity and Stereoselectivity							
	著者名 <sup>GA</sup>	Gaku Fukuhara, Tomohiro Nakamura, Yuko Kawanami, Cheng Yang, Tadashi Mori, Hiroyuki Hiramatsu, Yasufumi Dan-oh, Tomoyuki Nishimoto, Kazuo Tsujimoto, Yoshihisa Inoue	雑誌名 <sup>GC</sup>	The Journal of Organic Chemistry					
	ページ <sup>GF</sup>	10996~11006	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	3	巻号 <sup>GD</sup>	78
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	~	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要<sup>EZ</sup>

In chiral photochemistry, diastereodifferentiating, rather than enantiodifferentiating, photoreactions are believed to proceed with high stereoselectivities, although simultaneously achieving high chemical and optical yields is still a challenging task. We have shown that the diastereodifferentiating [4+4] photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylate (AC) tethered to an oligo- or polysaccharide scaffold, such as cellulose, amylose, cyclodextrin, and cyclic nigerosyl nigerose (CNN) affords *anti-head-to-head-cyclodimer* (**3\***) in diastereomeric excesses of up to 22%, 10%, 90%, and 99%, respectively, with progressively enhanced chemical yields of up to 96% for CNN<sup>1</sup>. Nevertheless, the reason why the CNN scaffold performs much better than the others is not necessarily clear. Only the scaffold rigidity and the vicinal introduction of two ACs are inferred to be the two major factors controlling the stereochemical outcomes.

In the present study to elucidate the origin of the near perfect control of stereochemistry as well as the factors and mechanism that govern the stereoselectivity upon photocyclodimerization on the scaffold, we chose a modified glucose (**BnGlc**) as a simplest saccharide scaffold, to which two ACs were tethered with ester linkage (**AC<sub>2</sub>-BnGlc**). Photoradiation of **AC<sub>2</sub>-BnGlc**, followed by saponification, afforded essentially enantiopure **3\*** in 96% yield. The **3\***/*syn-head-to-head-cyclodimer* (**4**) ratios are susceptible to the solvent polarity and temperature, and the optimized condition in methanol at -70 °C afforded **3\*** of 96% yield in >99% ee, simultaneously achieving the ultimate stereocontrol of the AC photochirogenesis. Photophysical and theoretical studies revealed that sparsely distributed conformers of precursors for **3\*** and **4** in the ground state gives highly photocyclodimerizable enantiomer of **3\*** as the sole product via the excited-state equilibrium/rates, indicating the modification of the glucose scaffold at vicinal 2,3-diols is critical role in the ultimate diastereoselective AC photocyclodimerization.