

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 8 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655025

研究課題名(和文) 太陽光照射による不斉発現と新規不斉触媒の開発

研究課題名(英文) Generation of Chirality Triggered by Sunlight Irradiation and Development of New Asymmetric Catalysts

研究代表者

坂本 昌巳 (SAKAMOTO, Masami)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00178576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：アキラルな化合物から外的不斉源を用いずに高い光学純度の生成物を得る新しい手法の開発に成功した。アキラルなクロモンカルボン酸エステルを溶液中で光照射すると、結晶性の良い二量体が光学活性体として得られた。生成機構を明らかにし、条件を精査することで80%eeの光学純度を達成した。さらに、得られた光学活性体を分子変換し、触媒的不斉合成の配位子として活用することに成功した。また、本手法を新たな不斉合成反応に展開し、2-ベンゾイル安息香酸誘導体とアミンとの反応により、高い光学純度のイソインドリノンの絶対不斉合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：A new methodology of effective asymmetric synthesis starting from achiral materials without external chiral source was developed. Irradiation of achiral chromonecarboxylic esters in solution afforded crystalline chromone dimers in optically active form. The mechanism of generation of chirality was clarified and the optical purity of the products was attained 80% by examining conditions. Furthermore, the optically active products were utilized as ligands for catalytic asymmetric synthesis using organometallic compounds. Moreover, this methodology was expanded to a new asymmetric synthesis, and the absolute asymmetric synthesis of isoindolinones with high optical purity was achieved by a reaction of 2-benzoylbenzoic acid derivative with amines.

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 有機結晶 不斉合成

## 1. 研究開始当初の背景

外的不斉源を用いずに光学活性化合物を得る絶対不斉合成は、不斉合成の手法としてばかりではなく生命の起源説と密接な関係があり、化学の分野のみならず広い学問領域から注目されている研究テーマである。これまでも、円偏光を用いる手法や結晶のキラリティーを利用する方法がある。これらの反応は、不斉源を用いずに光学活性化合物を提供できる理想的な合成法であるが、用いることのできる反応には制限があり、これまでの成功例は非常に僅かで、新しい反応や手法の開発が強く求められていた。

我々は、クロモンの2位にエステル、アミド、ニトリルなどの官能基を有する基質を溶液中で光反応することにより、 $C_2$ 対称の二量体を高効率、高収率、高選択的に生成することを見出した。本事実をもとに、太陽光照射により、コングロメレート二量体を効率良く与える系を見出し、動的優先晶出法を組み合わせることによる新しい絶対不斉反応の手法を思い立った。

本研究で創出される絶対不斉反応は、光反応と結晶化の優れた特性を有効に融合することで、新しい不斉の創出と増幅を展開し、今までの概念をうち破る新たな新領域を開拓していく研究テーマとして、独創的でありチャレンジ性を有している。さらに、絶対不斉合成は生命起源説とも深く関わり、有機化学者だけでなく国内外の多くの科学者に注目されており、大きなインパクトを与えることが期待できた。

## 2. 研究の目的

太陽光を利用した「無」から「有」を創造する新しい不斉合成の手法を開発するとともに、生成物のさらなる不斉反応への展開を推進した。不斉のないアキラルな化合物を溶液中で太陽光を照射するだけで光学活性化合物の結晶が高選択的に晶出し、不斉増幅する新しい反応を見出した。得られた光学活性化合物は、 $C_2$ キラルな骨格を有するとともに、変換可能な多くの官能基を有しているため、多彩な有機不斉反応の触媒や有機金属触媒の配位子として広く利用できる可能性を秘めている。研究期間内に、これまでに例のない不斉の発現と増幅を実現する本反応の一般性と、得られた光学活性体の有効的利用法の開発を目指した。この反応は多段階の不斉合成や高価な光学活性化合物、分割などの必要がない理想的な不斉合成手法であり、新しい分野の不斉化学を開拓することが可能な独創的かつ実用的な研究を推進することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 光不斉反応の開発

クロモンカルボン酸エステルの太陽光照射による不斉発現現象は、複数の要因が重なり発現に至った。すなわち、(i)キラルな生成物であること、(ii)生成物がコングロメレート結晶であること、(iii)生成物が反

応系中から析出してくること、(iv)溶液中では光反応によりラセミ化が進行することである。(図1)

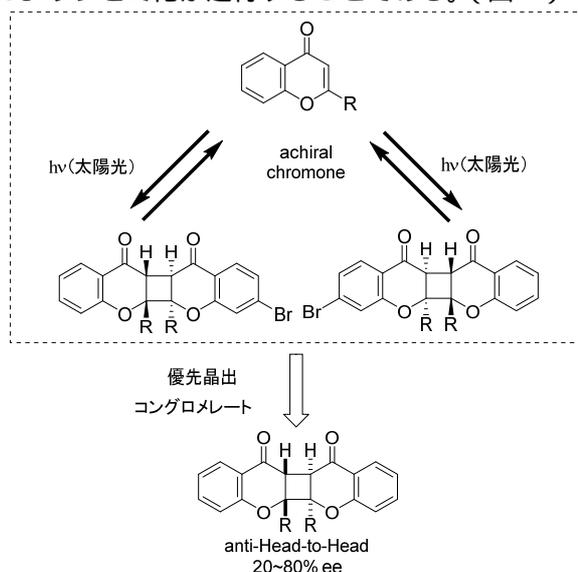


図1. クロモンの光二量化による不斉発現

高い光学純度の結晶性の光反応生成物を得るためには、結晶速度と光ラセミ化速度のバランスが重要である。24年度は、不斉収率の向上と生成物の実用的利用を目指して、初期濃度、反応温度、溶媒の種類など検討した。さらに、反応温度を徐々に下げながらの結晶成長を促す検討や溶媒を徐々に蒸発させながら光照射を検討し、高光学純度の $C_2$ キラル二量体を創出した。

模擬太陽光を用いて、低温で光照射した場合に80% eeの二量体の結晶が定量的に得られた。また、屋外にて太陽光を直接照射しながら、溶媒を自然に蒸発し乾固させる手法において21% eeの二量体を得ることに成功した。

### (2) 不斉有機金属反応の新規配位子への分子変換

太陽光照射により容易に結晶として得られる二量体は、容易に変換可能な官能基を有する。24年度は、ケトンカルボニルを種々変換し、有機触媒や不斉配位子へと導いた。種々のヒドラジンとの反応ではヒドラゾンが生成することを確認した。このヒドラゾンはPd錯体を形成し、スズキカップリングなどの触媒として用いられている。容易に調整可能なヒドラゾンを配位子として用いて、様々な不斉カップリング反応を開発した。さらに、二量体を $\text{NaNH}_4$ で還元することでジオールを合成した。ジオールは亜鉛との錯体を形成することが知られており、不斉付加反応へと利用可能であった。また、ジオールは、ホスフィン誘導体へと変換反応が知られており、本基質もホスフィン誘導体への変換を試みた。光二量化反応により簡便に生成する新しい骨格を有する不斉触媒を開発した。

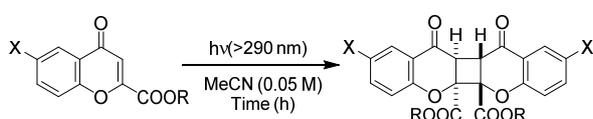
平成25年度は、前年度の研究成果を受けて、さらなる研究の展開のために、上述の絶対不斉合成によ

り得られた  $C_2$  対称光学活性化合物を分子変換し、不斉触媒反応へと有効活用した。さらに、上記のクロモンの二量化反応以外にも、光ラセミ化と優先晶出法の組み合わせにより、この新しい絶対不斉合成の応用が可能である。本手法を様々な反応系へと応用することで一般性と有用性を明らかにした。

#### 4. 研究成果

##### (1) クロモンカルボン酸エステルの光二量化反応

種々の 2-クロモンカルボン酸エステルの液相条件下での光二量化反応を検討したところ、全ての基質で効率良く光二量化反応が進行し、 $C_2$  対称な *anti*-HH 型の二量体が得られた(式 1)。得られた二量体の X 線結晶構造解析により、3 種の二量体が結晶空間群  $C2$  のコングロメレートであることを見出した(図 2)。



式 1. クロモン誘導体の光二量化反応

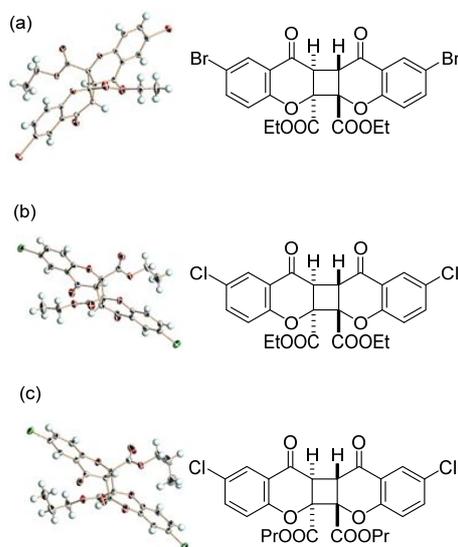


図2. コングロメレートを形成した3種のクロモンダイマーの立体投影図。(a) X=Br, R=Et, (b) X=Cl, R=Et, (c) X=Cl, R=Pr.

コングロメレートを形成した二量体に動的優先晶出法を適応できるか検討するために、光照射による逆反応が進行するか調査を行った。二量体はモノマーよりも長波長部に吸収を有し、二量化と同条件下での分解反応が期待できた。低濃度の二量体のアセトニトリル溶液(0.0025M)光照射を行ったところ、それぞれ転化率 69%, 71%, および 76% で逆反応が進行し、それぞれのモノマーが定量的に得られた。この結果から、光照射によって、モノマーの光二量化反応と二量体の光分解反応が同時に進行し、エナンチオマーの関係にある二量体は、モノマーを経由

してラセミ化することが証明された。

##### (2) 光ラセミ化優先晶出を利用したエナンチオ選択的な光二量化反応

二量体の結晶化を促すため、以下の3つの手法を用いて光反応による動的優先晶出を試みた。

Method A では、アセトニトリル中、アルゴン置換後、パイレックスフィルターを通し、クロモンにキセノンランプを用い、低温条件下で光照射を行った。反応終了後に溶媒を除去し、得られた反応混合物を全てクロロホルムに溶解し、HPLCにて光学純度の測定を行った。

Method B では、室温付近の反応温度においても二量体の析出を促すため、窒素ガスを流入しながら光照射を行った。徐々にアセトニトリルを蒸発させることで、結晶を少しずつ析出させ、完全に固化した後、同様の手順で光学純度の測定を行った。

Method C では、光源として太陽光を用いた反応を試みた。パイレックス製の試験管を用いて太陽光の当たる場所にサンプルを設置し、攪拌しながら徐々にアセトニトリルを蒸発させることで結晶化を促した。完全に固化した後、同様の手順で光学純度の測定を行った。

Method A では、反応温度を-40℃まで低下させ、種晶を添加して光照射を行った時、光学純度を80%eeまで増幅することができた。

Method B では、反応温度 10℃で種晶を添加して光照射を行ったところ、50%eeの二量体を得られた。

Method C の光源として太陽光を用いて反応させたところ、種晶を添加しない時は2%eeとほとんどラセミ体であったが、種晶を添加した時は21%eeの光学活性な二量体を得ることができた。

この不斉発現現象は、生成する  $C_2$  キラル構造の二量体がコングロメレートを形成し優先晶出が起きたこと、光反応により二量体への分解反応が進行することによって、互いにエナンチオマーの関係にある二量体がモノマーを経由してラセミ化したこと、によって発現した。

以上のように、有機結晶の特質と光照射によるラセミ化反応を利用した、アキラルな2-クロモンカルボン酸誘導体のエナンチオ選択的光二量化反応に成功した。これは、光ラセミ化過程と優先晶出過程を組み合わせたラセミ化優先晶出法の初めての成功例である。

##### (3) クロモン誘導体の光二量化反応を利用した新規 $C_2$ キラル配位子の開発

光学活性化合物を効率的に得る手法として触媒的不斉合成がある。高選択的に不斉合成を行うためには不斉配位子の設計が重要であり、有用な不斉配位子として  $C_2$  キラル構造を持つ化合物が用いられている。

そこで、本研究で得られた  $C_2$  キラルな二量体を基

本骨格とする新規不斉配位子 1-6 を開発した(図 3)。

ここで 3, 4 の合成において, 2-クロモンカルボン酸アミドのアミド基に不斉源を導入したことにより光二量化反応はジアステレオ選択的に進行し, それぞれ 39% de, 65% de の二量体を得た。このジアステレオマー混合物を再結晶することによって容易に光学的に純粋な二量体 3, 4 を合成した。さらに, 4 のカルボニル基を還元し, 光学純度を保持したまま 6 を合成することができた。

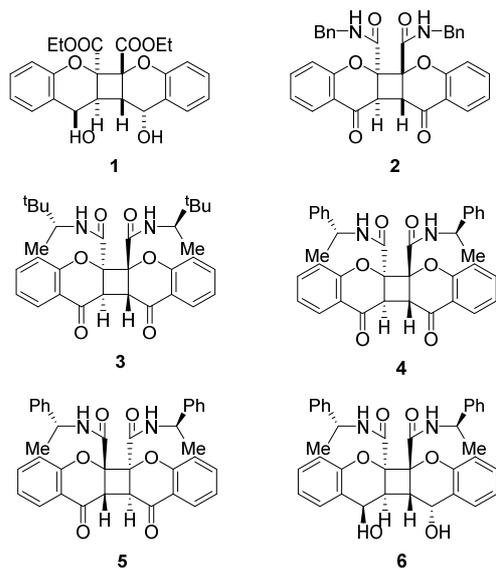


図 3. 新たに開発した  $C_2$  キラル配位子

これらの二量体を配位子としてベンズアルデヒドの不斉アルキル化反応を行った(表 1)。まず, 配位子を用いずに行ったところ, 目的物はほとんど得られなかった(entry 1)。配位子としてジオール化合物である 1 を用いて行ったところ, 収率の向上はあまり見られなかったが, アミド基を有する 2 を用いた場合, 収率は 48% まで向上した(entry 2, 3)。光学活性体である 3 を用いたとき, わずかではあるが目的物をエナンチオ選択的に得ることができ(entry 4), 4 を用いた場合には収率 75%, 光学純度 70% まで向上した(entry 5)。また, 4 とジアステレオマーの関係にある 5 を用いたとき, 生成物の立体は反転した(entry 6)。ジオール体である 6 を用いた場合には, 4 とほぼ同程度の収率, エナンチオ選択性で目的物を得た(entry 7)。

次に, 表 2 に示すように 4, 6 を用いて様々な芳香族アルデヒドの基質検討を行ったところ, それぞれ対応する目的物をエナンチオ選択的に得ることができた。特に 1-ナフトアルデヒドを用いた場合には, 95% ee という高いエナンチオ選択性で得られた(entry 8)。

以上のように, 2-クロモンカルボン酸誘導体の選択的な光二量化反応を利用することで容易に合成可能な新規  $C_2$  キラル配位子を開発し, 不斉触媒反応へ展開することができた。

表 1.  $C_2$  キラルフォトダイマー配位子を用いたベンズアルデヒドの不斉アルキル化反応

entry	ligand	yield (%)	ee (%)	config
1	-	8	-	-
2	rac-1	15	-	-
3	rac-2	48	-	-
4	3	50	9	R
5	4	75	70	R
6	5	81	-65	S
7	6	77	71	R

表 2.  $C_2$  キラルフォトダイマー配位子を用いた種々アルデヒドの不斉アルキル化反応

entry	R	yield (%) <sup>b</sup>	ee (%) <sup>c</sup>
1	Ph	75 [77] <sup>a</sup>	70 [71] <sup>a</sup>
2	4-ClPh	72 [83] <sup>a</sup>	68 [67] <sup>a</sup>
3	2-ClPh	63 [60] <sup>a</sup>	68 [67] <sup>a</sup>
4	4-MePh	69 [76] <sup>a</sup>	63 [70] <sup>a</sup>
5	2-MePh	36 [42] <sup>a</sup>	72 [73] <sup>a</sup>
6	4-MeOPh	41 [56] <sup>a</sup>	30 [50] <sup>a</sup>
7	2-MeOPh	51 [51] <sup>a</sup>	58 [67] <sup>a</sup>
8	1-naphthyl	82 [88] <sup>a</sup>	95 [95] <sup>a</sup>
9	2-naphthyl	63 [90] <sup>a</sup>	62 [74] <sup>a</sup>

<sup>a</sup> 6 was used instead of 4 (data in parentheses).

<sup>b</sup> isolated yield.

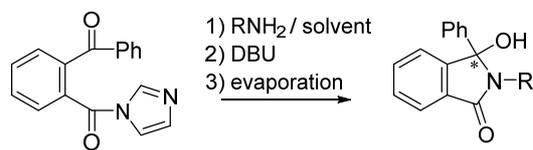
<sup>c</sup> Determined by HPLC analysis using a chiral column.

#### (4) 新しい不斉発現・増幅現象への展開

上記の反応は, 光二量化による不斉中心を有する化合物の生成, 逆反応によるラセミ化, 動的優先晶出が同時に起こることで達成できた新しい絶対不斉合成である。

この手法をベンゾイル安息香酸誘導体とアミンとの反応と続く環化反応による光学活性イソインドリノンの合成に適応した。2-ベンゾイル安息香酸とカルボジイミダゾールとの反応により得られた化合物をクロロホルムとヘキサンの混合溶液中で, プロピルアミン, イソプロピルアミン, フェネチルアミンと反応させ, 触媒量の DBU を加えて, 徐々に溶媒を留去し完全に固化させた。得られたイソインドリノンの光学純度を調査したところ, いずれのアミンを用いた場合でも, 94% ee 以上の高い光学純度の生成物を得ることができた。

表 3. アキラルな基質とアミンとの反応によるイソインドリノンの絶対不斉合成



amine (eq.)	yield (%)	ee (%)
PrNH <sub>2</sub> (2.0)	85 (R=Pr)	94
<i>i</i> -PrNH <sub>2</sub> (2.0)	82 (R=Pr)	95
PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (2.0)	89 (R=Phenethyl)	94

#### (5) 結語

結晶化の特質を活用することにより、アキラルな基質から外的不斉源を用いずに光学活性化合物を高い光学純度で得る手法の開発を達成した。必要な条件を満たすことで、本手法を多くの反応系への展開が可能となることを明らかにした。また、簡便に得られた光学活性化合物を触媒的不斉合成の配位子として用いることができた。本研究で得られた成果は、光学活性化合物の創製の新たな里程碑となった。

### 5. 主な発表論文等

#### 〔雑誌論文〕(計 10 件)

Shoko Hachiya, Yoshio Kasashima, Fumitoshi, Yagishita, Takashi Mino, Hyuma Masu, Masami Sakamoto, Asymmetric Transformation by Dynamic Crystallization of Achiral Succinimides, Chem. Commun., 査読有, 49, 2013, pp 4776-4778.

DOI:10.1039/C3CC41678J

Masami Sakamoto, Kazuya Yoshiwara, Fumitoshi Yagishita, Wataru Yoshida, Takashi Mino, Tsutomu, Photocycloaddition reaction of methyl 2- and 3-chromonecarboxylates with various alkenes, Research on Chemical Intermediates, 査読有, 39, pp. 385-395 (2013)

DOI: 10.1007/s11164-012-0656-0

Fumitoshi Yagishita, Kazuma Okamoto, Norifumi Kamataki, Shota Kanno, Takashi Mino, Yoshio Kasashima, Masami Sakamoto, Chiral Symmetry Breaking of Axially Chiral Nicotinamide by Crystallization from the Melt, Chemistry Letters, 査読有, 42, pp 1508-1510 (2013)

doi.org/10.1246/cl.130796

Fumitoshi Yagishita, Norifumi Kamataki, Kazuma Okamoto, Shota Kanno, Takashi Mino, Hyuma Masu, Masami Sakamoto, Deracemization of Axially Chiral Nicotinamides by Dynamic Salt Formation with Enantiopure DBTA, Molecules, 査読有, 18, pp 14430-14447 (2013)

doi:10.3390/molecules181114430

Takashi Mino, Hiroyuki Taguchi, Masatoshi

Hashimoto, Masami Sakamoto, Copper-catalyzed asymmetric propargylic amination of propargylic acetates with amines using BICMAP, Tetrahedron: Asymmetry, 査読有, 24, pp 1520-1523 (2013)

doi.org/10.1016/j.tetasy.2013.10.007

Takashi Mino, Kohei Watanabe, Taichi Abe, Taketo Kogure, Masami Sakamoto, Palladium-Catalyzed Mizoroki-Heck Type Reaction with Aryliodine Diacetates Using Hydrazone Ligand, Heterocycles, 査読有, 87, pp2015-2021(2013)

DOI: 10.3987/COM-13-12786

Takashi Mino, Miho Ishikawa, Kenji Nishikawa, Kazuya Wakui, Masami Sakamoto, Palladium-catalyzed asymmetric allylic alkylation of indoles by C-N bond axially chiral phosphine ligands, Tetrahedron Asymmetry, 査読有, 24, pp. 499-504 (2013)

doi.org/10.1016/j.tetasy.2013.03.008

Takashi Mino, Takaehito Kogure, Taichi Abe, T. Koizumi, Tsutomu Fujita, Masami Sakamoto, Palladium-catalyzed allylic arylation of allylic ethers with arylboronic acids using hydrazone ligands, European Journal of Organic Chemistry, 査読有, pp. 1501-1505 (2013)

DOI: 10.1002/ejoc.201201276

Fumitoshi Yagishita, Hiroki Ishikawa, Tatsuo Onuki, Shoko Hachiya, Takashi Mino, Masami Sakamoto, Total Spontaneous Resolution by Deracemization of Isoindolinones, Angew. Chem. Int. Ed. 査読有, 52, pp. 13023-13025 (2012)

DOI: 10.1002/anie.201205097

Fumitoshi Yagishita; Takashi Mino; Masami Sakamoto, Two-Step Asymmetric Reaction Using the Frozen Chirality Generated by Spontaneous Crystallization, Org. Lett., 査読有, 14, pp 2638-2641 (2012)

DOI: 10.1021/ol301033r

#### 〔学会発表〕(計 26 件)

坂本昌巳, 帷子哲, 平良亮, 吉田渉, 八木下史敏, 三野孝, クロモン誘導体の分子内光環化付加反応による C2 キラル大環状ポリエーテルの合成, 2014 日本化学会春期年会, 2014 年 03 月 27 日 ~ 2014 年 03 月 30 日, 名古屋

馬場望美, 八木下史敏, 三野孝, 坂本昌巳, 2-クロモンカルボン酸エステルの光二量化反応による不斉発現, 2014 日本化学会春期年会, 2014 年 03 月 27 日 ~ 2014 年 03 月 30 日, 名古屋

上田祐揮, 八木下史敏, 三野孝, 坂本昌巳, 2-クロモンカルボン酸誘導体の光二量化反応を利用した C2 キラル配位子の開発, 2014 日本化学会春期年会, 2014 年 03 月 27 日 ~ 2014 年 03 月 30 日, 名古屋

石川紘輝, 八木下史敏, 三野孝, 坂本昌巳, 動的優先晶出法を用いたイソインドリノン誘導体の

不斉合成, 2014 日本化学会春期年会, 2014 年 03 月 27 日~2014 年 03 月 30 日, 名古屋

坂本昌巳, 國土由衣, 八木下史敏, 蜂屋祥子, 笠嶋義夫, 三野孝, スクシンイミドの動的結晶化による不斉増幅, 2014 日本化学会春期年会, 2014 年 03 月 27 日~2014 年 03 月 30 日, 名古屋

坂本昌巳, 馬場望美, 八木下史敏, 三野孝, 2-クロモンカルボン酸エステルの光二量化による不斉発現, 2013 年度有機結晶シンポジウム, 2013 年 10 月 30 日~2013 年 11 月 1 日, 札幌

坂本昌巳, 國土由衣, 蜂屋祥子, 八木下史敏, 笠嶋義夫, 三野孝, アキラルなスクシンイミドの結晶化による不斉発現と増幅, 2013 年度有機結晶シンポジウム, 2013 年 10 月 30 日~2013 年 11 月 1 日, 札幌

坂本昌巳, 帷子哲, 吉田渉, 八木下史敏, 三野孝, 2-クロモンカルボン酸エステルの分子内光環化付加反応により生成する C2 キラル大環状ポリエーテルの構造解析, 2013 年度有機結晶シンポジウム, 2013 年 10 月 30 日~2013 年 11 月 1 日, 札幌

坂本昌巳, 石川紘輝, 八木下史敏, 笠嶋義夫, 三野孝, 動的優先晶出を伴うアキラルな 2-ベンゾイル安息香酸アミドからのイソインドリノンの不斉合成, 2013 年度有機結晶シンポジウム, 2013 年 10 月 30 日~2013 年 11 月 1 日, 札幌

八木下史敏, 高岸尚也, 岡本一真, 榊飛雄真, 三野孝, 坂本昌巳, キラルな塩形成による芳香族アミド類の軸不斉制御と不斉合成への展開, 2013 年度有機結晶シンポジウム, 2013 年 10 月 30 日~2013 年 11 月 1 日, 札幌

坂本昌巳, 馬場望美, 八木下史敏, 三野孝, 2-クロモンカルボン酸誘導体の立体選択的光二量化反応, 2013 年度光化学討論会, 2013 年 9 月 11 日~9 月 13 日, 松山

坂本昌巳, 帷子哲, 吉田渉, 八木下史敏, 三野孝, クロモン誘導体の[2+2]光環化付加反応による C2 キラル大環状ポリエーテルの合成, 2013 年度光化学討論会, 2013 年 9 月 11 日~9 月 13 日, 松山

坂本昌巳, 八木下史敏, 蜂屋祥子, 石川紘輝, 馬場望美, 三野孝, 動的結晶化を伴うアキラルな化合物からの不斉発現と増幅, 2013 モレキュラーキラリティーシンポジウム, 2013 年 5 月 10 日~2013 年 5 月 10 日, 京都

八木下史敏, 高岸尚也, 三野孝, 榊飛雄真, 坂本昌巳, 結晶化による軸不斉制御とキラルメモリー効果を利用した不斉合成法の開発, 2013 モレキュラーキラリティーシンポジウム, 2013 年 5 月 10 日~2013 年 5 月 10 日, 京都

坂本昌巳, 吉田渉, 帷子哲, 三野孝, 2-クロモンカルボン酸誘導体の[2 + 2]光環化付加反応による大環状ポリエーテルの合成, 2013 日本化学会春期年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 大津

坂本昌巳, 馬場望美, 八木下史敏, 三野孝, 2-クロモンカルボン酸エステルの光二量化による不斉発現, 2013 日本化学会春期年会, 2013 年 03 月

22 日~2013 年 03 月 25 日, 大津

坂本昌巳, 上田祐揮, 吉田渉, 八木下史敏, 三野孝, クロモン誘導体の光二量化反応を利用した C2 キラル配位子の開発, 2013 日本化学会春期年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 大津  
Masami Sakamoto, Asymmetric Reaction Using Chiral Memory Derived from Chiral Salt Generated by Dynamic Deracemization, ICCEOCA-7 / NICCEOCA-3 / ACP2012 (招待講演), 2012 年 12 月 11 日~2012 年 12 月 15 日, Singapore

Masami Sakamoto, Photochemical Asymmetric Reaction Using Chiral Memory Derived from Chiral Salts Generated by Dynamic Deracemization, IPC 2012 (招待講演), 2012 年 11 月 12 日~2012 年 11 月 15 日, 大阪

吉田渉, 三野孝, 坂本昌巳, クロモン誘導体の[2 + 2]光環化付加反応による大環状ポリエーテルの合成, 2012 年度光化学討論会, 2012 年 09 月 12 日~2012 年 09 月 14 日, 東京

⑲ 八木下史敏, 馬場望美, 三野孝, 坂本昌巳, 優先晶出を伴う 2-クロモンカルボン酸エステルのエナンチオ選択的光二量化反応, 2012 年度光化学討論会, 2012 年 09 月 12 日~2012 年 09 月 14 日, 東京

⑳ 坂本昌巳, 蜂屋祥子, 八木下史敏, 大貫達夫・三野孝, ラセミ化優先晶出法によるラセミ体環状イミドの完全分割, 有機結晶シンポジウム, 2012 年 11 月 08 日~2012 年 11 月 10 日, 東京

㉑ 坂本昌巳, 馬場望美, 八木下史敏, 三野孝, 2-クロモンカルボン酸エステルの光二量化反応における不斉発現, 有機結晶シンポジウム, 2012 年 11 月 08 日~2012 年 11 月 10 日, 東京

㉒ 坂本昌巳, 石川紘輝, 八木下史敏, 蜂屋祥子, 三野孝, ラセミ化優先晶出法を用いたイソインドリノン誘導体の完全分割, 有機結晶シンポジウム, 2012 年 11 月 08 日~2012 年 11 月 10 日, 東京

㉓ 坂本昌巳, 結晶化による不斉情報の記録と不斉反応への展開, 有機結晶シンポジウム (招待講演), 有機結晶シンポジウム, 2012 年 11 月 08 日~2012 年 11 月 10 日, 東京

㉔ Masami Sakamoto, Fumitoshi Yagishita, Naoya Takagishi, Takashi Mino, Chiral Induction Using Preferential Crystallization Involving Photoracemization, MCASIA 2012, 2012 年 05 月 17 日~2012 年 05 月 18 日, 福岡

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

千葉大学・大学院工学研究科・教授

坂本 昌巳 (SAKAMOTO Masami)

研究者番号: 00178576