

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23350018

研究課題名(和文) CT励起光不斉反応：波長選択による高立体選択性の実現と介在メカニズムの解明

研究課題名(英文) Asymmetric Photoreactions through Charge-Transfer Band Excitations

研究代表者

森 直 (Mori, Tadashi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70311769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、キラルCT錯体の不斉光反応において、特異な波長効果の一般性の実証並びにメカニズムの解明を行った。実例として、2つの分子間反応系と1つの分子内反応系を提案し、3つすべての系でエキシプレックスとは異なる「励起CT錯体」の関与が検証できた。これらの成果は、3報のJ. Am. Chem. Soc. 誌 (Impact Factor = 11.4) に発表、GRC Photochemistryをはじめとする複数の国際学会での招待・依頼講演の機会を得、Chem. Soc. Rev. 誌 (Impact Factor = 24.9) に総説として発表する機会を得たことなどに要約できる。

研究成果の概要(英文)：In this study on the asymmetric photoreactions of chiral charge-transfer complex, we explored the generality of wavelength effect and mechanistic investigations. We employed three different photoreactions (two intermolecular and one intramolecular systems) to reveal the different excited complexes are always formed in all systems studied. We have published some of the results in three J. Am. Chem. Soc. papers (Impact Factor = 11.4), delivered the invited lectures in international conferences such as GRC Photochemistry, as well as contributed as invited review article in Chem. Soc. Rev. (Impact Factor = 24.9).

研究分野：有機光化学

キーワード：励起波長効果 エキシプレックス 励起CT錯体 CT相互作用 温度効果 エントロピー・エンタルピー
蛍光スペクトル 可視光利用

1. 研究開始当初の背景

申請者の先行の若手研究の成果により、「励起 CT 錯体」とエキシプレックスとが(構造、反応性・立体選択性などの観点から)異なる化学種であることが明らかとなった。しかしながら、どのように異なる化学種であるかは明らかとなっていなかった。

「励起 CT 錯体」とエキシプレックスが異なる化学種であれば、励起波長の選択による立体選択性の制御、が新たな一般的な手法となりうる。現時点では励起波長を変化させると立体選択性も変化すると期待されるが、残念ながら、向上するか低下するかなどの指針はない。励起種の選択が光反応における合成戦略として新たに加われば、特異な構造の創生に有効な不斉光反応を、医薬・材料分野においてもさらに有効に活用可能となり、大きな波及効果が期待される。また、波長効果の全貌を解明することは学術的興味だけにとどまらず、不斉光反応の制御指針に大きなパラダイムシフトを引き起こすものと期待される。

2. 研究の目的

CT 吸収帯の選択的光励起を行うと、エキシプレックスとは異なる励起種を発生できる。光不斉反応において、励起波長による立体制御は合成化学的に魅力的であるが、精密な立体制御と選択性の向上のためには、基底・励起両状態の包括的な理解とその相補的な制御が重要である。申請者は、既に複数の有機光反応系において波長効果があることを見出したがその詳細なメカニズムの解明には至っていない。本研究では、励起 CT 錯体化学において新たに分子内反応を設計し、円二色(CD)スペクトル、理論計算、光反応結果の解析などを複合的に検討することで、介在するメカニズムの詳細を解明し、光不斉反応においてより高次な立体制御の基盤・指針を得ることを目的としてけんきゅうをすすめた。

3. 研究の方法

光不斉反応において励起波長を選択するという行為は一見単純に思えるが、現実的で効果的な立体制御法である。本研究は、まず、その波長依存性発現メカニズムの解明を行い、申請者自身の見出した励起 CT 錯体の化学をさらに発展させ、一般性を確立することを目的とする。従って本研究においては、主として、(1)新たに分子内 CT 性化合物の光反応系を用い、これまで困難であった(基底状態)構造と反応性・立体選択性の相関を検討する。(2)一般的に錯形成が弱い分子間 CT 錯体において、基底状態相互作用の改善のため、カチオン・パイ相互作用などの別種の相互作用を導入した新規複合型 CT 系を構築し、励起 CT 錯体化学の汎用性を検証することとした。

4. 研究成果

研究の初期段階では、基底状態の電荷移動(CT)相互作用に着目し、分子間環化付加反応における励起波長効果とその温度効果を検討した。また、分子内反応系においても波長効果を検討し、CT 錯体の励起において通常のエキシプレックスとは異なる励起種が生成するばかりでなく、おなじ CT 励起内でも波長効果が見られることを見出し、励起波長の選択が光反応においてきわめて重要な制御因子であるということを確認することができた。しかしながら介在するメカニズムや、これら励起種がどのように異なるかなどの詳細は明らかとなっておらず、厳密な意味での反応制御や、ひいては合成反応への応用は困難であった。このような問題点を解決するために、まず、分子内 CT 系を構築し、その初期的な検討結果を J. Am. Chem. Soc. 誌に報告した。分子内反応系では、これまでの分子間の系と同様に CT 錯体の励起において通常のエキシプレックスとは異なる励起種が生成するのみならず、おなじ CT 励起内でも、さらに励起波長を少しシフトさせるだけでさらに選択性が向上することを見出した。いずれにしても、励起波長の選択が光反応においてきわめて重要な制御因子であるということを立てることができた。また励起状態挙動を蛍光スペクトルによる検討とあわせて行うため、ドナー部位としてナフチル基を有する分子内 CT 反応系の光反応の検討を行った。興味深いことに、中程度の極性を有する溶媒で環化生成物を優先的に与える結果となり、これまでのベンゼン誘導体とは異なる結果となり、非極性溶媒中では、環化生成物に加えて転位生成物も得られた。また予期せぬ結果として、アセトニトリル中ではその付加体が生成した。

一連の成果は当初予定より格段に進展したため、最終年度前応募により研究の再構築を行い新たなプロジェクトしてさらに発展的な研究へと展開しているところである。成果は光化学討論会、基礎有機化学討論会等の国内討論会、ドイツなどの国際会議において招待講演を行って成果の広報に努めたほか、一般向けの広報活動の一環としては一般向けの化学雑誌にも解説記事を寄稿した。また、これら一連の成果はきわめて注目の高く、イギリス化学会より総説の執筆依頼を受け、Chem. Soc. Rev. 誌 (Impact Factor = 24.9) において研究内容全般の解説総説記事を発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 31 件)

1. Yoshida, K.; Mori, H.; Tanaka, T.; Mori, T.; Osuka, A., ABC-Type meso-Triaryl-Substituted Subporphyrins. European Journal of Organic Chemistry 2014, 2014 (19), 3997-4004.

2. Yao, J.; Yan, Z.; Ji, J.; Wu, W.; Yang, C.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y., Ammonia-Driven Chirality Inversion and Enhancement in Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Mediated by Diguanidino- α -cyclodextrin. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136 (19), 6916-6919.
3. Yang, C.; Wang, Q.; Yamauchi, M.; Yao, J.; Zhou, D.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Liu, Y.; Inoue, Y., Manipulating α -Cyclodextrin-Mediated Photocyclodimerization of Anthracenecarboxylate by Wavelength, Temperature, Solvent and Host. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2014, 13 (2), 190-198.
4. Nishijima, M.; Goto, M.; Fujikawa, M.; Yang, C.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y., Mammalian Serum Albumins as a Chiral Mediator Library for Bio-Supramolecular Photochirogenesis: Optimizing Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate. *Chemical Communications* 2014, 50 (91), 14082-14085.
5. Mori, T., Combined Experimental and Theoretical Investigation of Chiroptical Properties of Helicenes and Related Molecules. *Symmetry: Culture and Science* 2014, 25 (2), 109-112.
6. Kang, J.; Miyajima, D.; Itoh, Y.; Mori, T.; Tanaka, H.; Yamauchi, M.; Inoue, Y.; Harada, S.; Aida, T., C₅-Symmetric Chiral Corannulenes: Desymmetrization of Bowl Inversion Equilibrium via "Intramolecular" Hydrogen-Bonding Network. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136 (30), 10640-10644.
7. Fukuhara, G.; Umehara, H.; Higashino, S.; Nishijima, M.; Yang, C.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y., Supramolecular Photocyclodimerization of 2-Hydroxyanthracene with a Chiral Hydrogen-Bonding Template, Cyclodextrin and Serum Albumin. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2014, 13 (2), 162-171.
8. Aoki, Y.; Matsuki, N.; Mori, T.; Ikeda, H.; Inoue, Y., Exciplex Ensemble Modulated by Excitation Mode in Intramolecular Charge-Transfer Dyad: Effects of Temperature, Solvent Polarity, and Wavelength on Photochemistry and Photophysics of Tethered Naphthalene-Dicyanoethene System. *Organic Letters* 2014, 16 (18), 4888-4891.
9. Amako, T.; Nakabayashi, K.; Mori, T.; Inoue, Y.; Fujiki, M.; Imai, Y., Sign Inversion of Circularly Polarized Luminescence by Geometry Manipulation of Four Naphthalene Units Introduced into a Tartaric Acid Scaffold. *Chemical Communications* 2014, 50 (85), 12836-12839.
10. Nishijima, M.; Tanaka, H.; Yang, C.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Babenko, V.; Dzwolak, W.; Inoue, Y., Supramolecular Photochirogenesis with Functional Amyloid Superstructures. *Chemical Communications* 2013, 49 (79), 8916-8918.
11. Nishijima, M.; Kato, H.; Yang, C.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Araki, Y.; Wada, T.; Inoue, Y., Catalytic Bio-Supramolecular Photochirogenesis: Batch-Operated Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate with Human Serum Albumin. *ChemCatChem* 2013, 5 (11), 3237-3240.
12. Nishijima, M.; Kato, H.; Fukuhara, G.; Yang, C.; Mori, T.; Maruyama, T.; Otagiri, M.; Inoue, Y., Photochirogenesis with Mutant Human Serum Albumins: Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate. *Chemical Communications* 2013, 49 (67), 7433-7435.
13. Nishijima, M.; Chang, J.-W.; Yang, C.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y., Chiral Recognition and Supramolecular Photoreaction of 1,1'-Binaphthol with Bovine and Human Serum Albumins. *Research on Chemical Intermediates* 2013, 39 (1), 371-383.
14. Nakai, Y.; Mori, T.; Sato, K.; Inoue, Y., Theoretical and Experimental Studies of Circular Dichroism of Mono- and Diazo[6]helicenes. *Journal of Physical Chemistry A* 2013, 117 (24), 5082-5092.
15. Nakai, Y.; Mori, T.; Inoue, Y., Circular Dichroism of (Di)methyl- and Diazo[6]helicenes. A Combined Theoretical and Experimental Study. *Journal of Physical Chemistry A* 2013, 117 (1), 83-93.
16. Mori, T.; Inoue, Y., Charge-Transfer Excitation: Unconventional Yet Practical Means for Controlling Stereoselectivity in Asymmetric Photoreactions. *Chemical Society Reviews* 2013, 42 (20), 8122-8133.
17. Liang, W.; Yang, C.; Zhou, D.; Haneoka, H.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Castiglione, F.; Mele, A.; Caldera, F.; Trotta, F.; Inoue, Y., Phase-Controlled Supramolecular Photochirogenesis in Cyclodextrin

- Nanosponges. *Chemical Communications* 2013, 49 (34), 3510-3512.
18. Kawanami, Y.; Umehara, H.; Mizoguchi, J.-i.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Cross-versus Homo-Photocyclodimerization of Anthracene and 2-Anthracenecarboxylic Acid Mediated by a Chiral Hydrogen-Bonding Template. Factors Controlling the Cross-/Homo-Selectivity and Enantioselectivity. *Journal of Organic Chemistry* 2013, 78 (7), 3073-3085.
19. Kawanami, Y.; Tanaka, H.; Mizoguchi, J.-i.; Kanehisa, N.; Fukuhara, G.; Nishijima, M.; Mori, T.; Inoue, Y., Absolute Configuration Determination of the anti-Head-to-Head Photocyclodimer of Anthracene-2-carboxylic Acid through Cocrystallization with L-Prolinol. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* 2013, 69 (11), 1411-1413.
20. Fukuhara, G.; Nakamura, T.; Kawanami, Y.; Yang, C.; Mori, T.; Hiramatsu, H.; Dan-oh, Y.; Nishimoto, T.; Tsujimoto, K.; Inoue, Y., Diastereodifferentiating Photocyclodimerization of 2 Anthracenecarboxylates Tethered to a Cyclic Tetrasaccharide Scaffold: Critical Control of Photoreactivity and Stereoselectivity. *Journal of Organic Chemistry* 2013, 78 (21), 10996-11006.
21. Fuentealba, D.; Kato, H.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y.; Bohne, C., Explaining the Highly Enantiomeric Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Bound to Human Serum Albumin Using Time-Resolved Anisotropy Studies. *Journal of the American Chemical Society* 2013, 135 (1), 203-209.
22. Yang, C.; Liang, W.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Hiramatsu, H.; Dan-oh, Y.; Tsujimoto, K.; Inoue, Y., Supramolecular Photochirogenesis with Novel Cyclic Tetrasaccharide: Enantiodifferentiating Photoisomerization of (Z)-Cyclooctene with Cyclic NigerosylNigerose-Based Sensitizers. *Chirality* 2012, 24 (11), 921-927.
23. Wakai, A.; Fukasawa, H.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Correction to Theoretical and Experimental Investigations of Circular Dichroism and Absolute Configuration Determination of Chiral Anthracene Photodimers. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (24), 10306.
24. Wakai, A.; Fukasawa, H.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Theoretical and Experimental Investigations of Circular Dichroism and Absolute Configuration Determination of Chiral Anthracene Photodimers. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (10), 4990-4997.
25. Toda, M.; Matsumura, C.; Tsurukawa, M.; Okuno, T.; Nakano, T.; Inoue, Y.; Mori, T., Absolute Configuration of Atropisomeric Polychlorinated Biphenyl 183 Enantiomerically Enriched in Human Samples. *Journal of Physical Chemistry A* 2012, 116 (37), 9340-9346.
26. Nishiuchi, E.; Mori, T.; Inoue, Y., Control of Conformer Population and Product Selectivity and Stereoselectivity in Competitive Photocyclization/Rearrangement of Chiral Donor-Acceptor Dyad. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134 (19), 8082-8085.
27. Nakai, Y.; Mori, T.; Inoue, Y., Theoretical and Experimental Studies on Circular Dichroism of Carbo[n]helicenes. *Journal of Physical Chemistry A* 2012, 116 (27), 7372-7385.
28. Mori, T.; Inoue, Y., Photochemistry in Alternative Media. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology (3rd Edition)* 2012, 1, 249-275.
29. Liang, W.; Yang, C.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Mele, A.; Castiglione, F.; Caldera, F.; Trotta, F.; Inoue, Y., Cyclodextrin Nanosponge-Sensitized Enantiodifferentiating Photoisomerization of Cyclooctene and 1,3-Cyclooctadiene. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 2012, 8 (149), 1305-1311.
30. Kawanami, Y.; Katsumata, S.-y.; Mizoguchi, J.-i.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylic Acid via Competitive Binary/Ternary Hydrogen-Bonded Complexes with 4-Benzamidoprolinol. *Organic Letters* 2012, 14 (18), 4962-4965.
31. Fukuhara, G.; Nakamura, T.; Kawanami, Y.; Yang, C.; Mori, T.; Hiramatsu, H.; Dan-oh, Y.; Tsujimoto, K.; Inoue, Y., Strictly Diastereocontrolled Photocyclodimerization of

2-Anthracenecarboxylates Tethered to Cyclic Tetrasaccharides. Chemical Communications 2012, 48 (73), 9156-9158.

〔学会発表〕(計 11 件)

1. The 25th IUPAC Symposium on Photochemistry

“ Charge-Transfer versus Local-Band Excitation in Donor-acceptor Systems. Tethered Naphthalene-dicyanoethene Pairs with Different Chain Length and Substitution Position “ (2014 年 7 月、フランス、ポルドー)

2. Chirality 2014. International Symposium on Chiral Discrimination, ISCD-26

“ A Combined Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroisms of Intrinsically Chiral Molecules. Hexahelicenes, Mobius Hexaphyrins, and More “ (2014 年 7 月、チェコ、プラハ)

3. Molecular Chirality Asia 2014
“ A Combined Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroisms of Hexahelicenes, Substituted Helicenes, and Fused Helicenes “ (2014 年 10 月、中国、北京)

4. Challenges in Organic Materials and Supramolecular Chemistry ISACS10

“ Experimental and Theoretical Investigations on Circular Dichroism of Single and Double Helicenes “ (2013 年 10 月、京都大学百周年時計台記念館)

5. Excited States and Complex Environments ESCE-2013

“ The Excited Species Formed via the Charge Transfer Excitation: Difference from the Conventional Exciplex “ (2013 年 10 月、ドイツ、ミュンスター大学)

6. ドイツ・サイエンス・デー in 京都 (持続可能な発展に向けた研究)

“ Charge Transfer Excitation: Wavelength Control of Photochemistry “ (2013 年 10 月、京都大学ゲーテインスティテウト)

7. 第3回分子シミュレーション国際会議 (ICMS2013)

“ Coupled-Cluster Calculations on Electronic Circular Dichroism of Single and Double Helicenes “ (2013 年 11 月、神戸国際会議場)

8. The 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry

“ Theoretical Calculations of Electronic Circular Dichroism for Single and Double Helicenes ” (2013 年 12 月、奈良県東大寺カルチャーセンター)

9. Symmetry Festival 2013

“ Combined Theoretical and Experimental Study on Circular Dichroisms of Unique Helical molecules. “ (2013 年 8 月、オランダ、デルフト)

ダ、デルフト)

10. The 7th Asian Photochemistry Conference 2012

“ Competitive Photocyclization and Photorearrangement of Donor-acceptor 4-Naphthyl-1,1-dicyanobutenes “ (2012 年 11 月、大阪大学銀杏会館)

11. Symposium on "Chiral Synthetic Chemistry"

“ Circular Dichroisms of Helicenes. A Combined Theoretical and Experimental Study “ (2012 年 7 月、ドイツ、ビーレフェルト大学)

〔図書〕(計 4 件)

1. 光科学の世界(光エネルギーを用いた化学変換:有機光反応)、森直、朝倉書店、2014 年、pp. 90-105.

2. 森直、プロトン付加、光化学の辞典、光化学協会、2014 年、pp.104-105.

3. CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology (3rd Ed.) 2012, 1, 249-275. Mori, T.; Inoue, Y., Photochemistry in Alternative Media.

4. 化学、2012, 67 (11), 72-73. ここまで来た!絶対配置の決定法 理論計算による CD スペクトルの再現、森直、井上佳久

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/mol3/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

森直 (MORI Tadashi)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70311769

(2)研究分担者

福原学 (FUKUHARA Gaku)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 30505996