

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750044

研究課題名 (和文) 励起 CT 錯体化学の新展開：光不斉反応における励起波長効果

研究課題名 (英文) Excited Charge Transfer Complex: Effect of Irradiation Wavelength on Asymmetric Photochemistry

研究代表者

森 直 (MORI TADASHI)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70311769

研究成果の概要 (和文)：

光不斉反応は熱的不斉合成と相補的であり、近年高い注目を浴びている。しかしながら短寿命高エネルギー励起種が関与するためその立体制御は一般的に容易ではなく、これまで高い立体選択性を達成することは困難であった。本研究は光不斉反応に基底状態相互作用を合わせて導入することとし、その相互作用として電荷移動(CT)相互作用に着目し、その特徴的な長波長(可視光)吸収帯の励起で高い立体選択性を志向した基礎研究である。

研究成果の概要 (英文)：

Effect of excitation wavelength on the asymmetric photoreaction of some donor-acceptor complexes has been studied. The diastereoselectivities observed upon selective excitation at the charge transfer (CT) band are different from those obtained with direct excitation of donor or acceptor molecule. It turned out that both the ground and excited states' interactions are crucial for controlling stereochemical outcomes

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：励起波長効果、エキシプレックス、温度効果、不斉光反応、励起 CT 錯体、Paterno-Büchi 反応、温度効果、エントロピー・エンタルピー

1. 研究開始当初の背景

光不斉合成は、熱的には禁制の反応が可能であるばかりでなく、様々な温度 (特に低温) での反応が可能であるために、反応におけるエントロピー変化の寄与を積極的に反応制御に利用できるなど、熱的不斉合成に相補的な

多数の長所がある。しかしながら、光不斉反応は必ずしも積極的に合成戦略に用いられてはいない。その主な要因として考えられるのは、光反応においては励起状態での制御が必須であるが、励起状態は短寿命であり、その制御が一般的に困難であるという点であ

る。そこで申請者は、基底状態で立体制御を行い、その上で励起状態を経由させることができる、励起電荷移動 (CT) 錯体の関与する光不斉反応の研究を進めてきた。注目すべき点は「CT 錯体の CT 吸収波長の選択励起により、通常のエキシプレックスとは異なる励起種が生成し、立体選択性を劇的に変えることができる」という点である。具体的には、スチルベンとキラルなフマル酸エステルのジアステレオ区別 [2+2] 光環化付加反応において、 μ 体の付加生成物に注目すると、直接スチルベンを励起した場合 (通常のエキシプレックス経路の反応) では $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ において 53 %de となるが、単純に励起波長を 313 nm とし、基底状態の CT 錯体を光励起するだけで、逆のジアステレオマーを優先するようになり、立体選択性は 52 %de となる。

CT 錯体の励起状態に関しては、古くから物理化学的手法 (過渡吸収や蛍光スペクトルなど) による検討が数多くなされているが励起 CT 錯体とエキシプレックスの差異に関しては賛否両論が山積し結論に至っていなかった。前述の結果は、これら励起化学種の化学的性質 (反応性) の差異を化学反応の結果として明示できた最初の例であり、成果を発表した *J. Am. Chem. Soc.* 誌の審査員からも ”Textbook Example” と賞賛され、今後の展開に期待がもたれていた。

2. 研究の目的

電荷移動 (CT) 錯体の選択的励起ではエキシプレックスとは異なる励起種を発生させることができることが明らかとなった。実際的に応用する場合においては、励起波長を変えるという単純な操作だけで、どこまでジアステレオマー過剰率 (エナンチオマー過剰率) を高めることができるかという点に興味をもたれる。

本研究においては励起 CT 錯体の光化学を進展させることを主目的として、光不斉反応における励起波長の効果に注目して主に次の 3 点の検討を行うこととした。

(1) これまで検討した系においては励起 CT 錯体経路の反応において立体選択性が向上する系、低下する系がともに見出されているが、この差異の追究を足掛かりとして、異なる立体選択性の発現メカニズムの解明を行う。

(2) CT 錯体形成は一般に弱く (錯生成定数が通常 1 M^{-1} 程度)、一般性という観点では問題が残る。従って、CT 相互作用ではない、より強い相互作用を取り入れる、あるいは分子内にドナーアクセプター部を両有する基質において CT 励起を行えるような、新たな反応系の構築を行う。

(3) これまでの研究過程で、CT 錯体形成を伴わない光不斉反応系においても、励起波長効

果が見出される場合があることが判明したため、CT 錯体以外での励起波長効果の適応可能性の検証をあわせて行う。

以上の 3 項目の検討により、CT 錯体の選択的励起による通常のエキシプレックスとは異なる励起化学種の効果的な発生と、励起波長選択による高い立体選択性の発現メカニズムの解明が本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究は、励起 CT 錯体の化学を進展させ、またその立体選択性の劇的向上を達成するため、光不斉反応における励起波長選択による新規立体制御の方法論の確立とその波長依存性発現メカニズムの解明を目指すものである。研究は主に、戦略的な基質設計とその様々な条件下での光反応における生成物解析、分光学的測定および理論計算による構造化学的な解析を複合的に行うことで達成できるものと考え、具体的には次に示す光不斉反応系における励起波長効果をそれぞれ子細に検討した (それぞれの反応系における検討項目は先に述べた研究目的での項目数字と対応)。

(1) 励起 CT 錯体を利用した高立体選択的励起の一般性の検討: 種々のキラル安息香酸エステルとジフェニルエテンのジアステレオ区別オキセタン形成反応。

(2) CT 錯体の低い錯生成定数の克服: カチオン- π 相互作用を利用した錯形成の検討と、分子内反応系におけるジアステレオ区別 [2+2] 光環化付加反応。

(3) 異なる励起種を生成するために CT 錯体の励起が必須かどうかの検証: 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不斉異性化反応。

4. 研究成果

電荷移動 (CT) 相互作用は主に軌道間に働く相互作用である。励起波長選択 (CT 励起) による新規励起化学種の発生という手法の一般性の検証と高い立体選択性の発現機構の解明を目的とし、本研究においては、光反応に特徴的で典型的な反応である Paterno-Büchi 反応に着目した。この反応において、生成物の立体選択性における励起波長の与える影響を子細に検討した。まず、オキセタン形成において、励起波長を変えるだけで立体選択性が異なるという結果が得られ、さらに興味深いことには、本系での立体選択性は CT 励起で一様に低くなった。このことは、CT 錯体ではエステルのベンゼン環の π 電子がドナーと相互作用するのに対し、直接励起では、 $n-\pi^*$ 性のエステルカルボニルとの相互作用が主に寄与するため、キラル置換基と相互作用部位との距離の差が影響し立体選択性が下がる結果となったと説明できる。また、この

結果はスチルベン系の CT 励起で相互作用距離が近づき選択性が向上したことと逆の結果であり、立体選択制が励起波長の長波長化で必ずしも向上するわけではなく、励起種の性質に依存するという点で興味深い。立体選択性の発現機構の解明のため、(1)温度効果の詳細な検討と、反応におけるエンタルピー・エントロピー項の算出、およびそれらパラメーターの相互関係の検証。(2)キラルエステルおよびジアリールエテンの置換基効果の検討。(3)溶媒効果ならびに圧力効果等、外部因子による影響の検討。(4)理論計算と結晶構造解析による基底状態構造の検討、を体系的に行った結果、「励起 CT 錯体がエキシプレックスとは異なる化学種である」ことは普遍的な現象であることが検証できた。これらの詳細なメカニズムの解明ならびに光不斉反応における励起波長効果の一般性の検証は、本系で示した CT 励起光反応系のみならず、あらゆる CT 系の光反応に適応可能であると期待され、今後のさらなる展開が期待される。これらの成果はアメリカ化学会の学術誌に報告したが、極めて高い反響を得ることとなった。

本研究課題では、分子内不斉光反応に展開するまでには至らなかったが、その足掛かりとして、アキラルな(不斉反応ではない)分子内反応を設計し、新たに一連の化合物に関して光反応を検討し、CT 性の大小が反応選択性に与える影響について精査することができた。また、これら反応系において、温度、圧力、溶媒、並びに規制空間の効果を検討した(結果はイギリス化学会の学術誌に報告)。今後は、これらの成果に基づき、分子内の不斉光反応へと展開することで(基盤研究(B)にて継続的に展開する予定である)、並行して行う円二色スペクトルの理論研究とあわせ、完全な立体制御を達成するための基盤を得ることが可能となるものと期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

1. Tsutsumi, K.; Yanagisawa, Y.; Furutani, A.; Morimoto, T.; Kakiuchi, K.; Wada, T.; Mori, T.; Inoue, Y., Diastereodifferentiating the [2+2] Photocycloaddition of Ethylene to Aryl-menthyl Cyclohexanecarboxylates: Stacking-Driven Enhancement of the Product Diastereoselectivity That Is Correlated with the Reactant Ellipticity. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (25), 7448-7455. 査読あり
2. Nishizaka, M.; Mori, T.; Inoue, Y., Conformation Elucidation of Tethered Donor-Acceptor Binaphthyls from the Anisotropy Factor of a Charge-Transfer Band. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (15), 2402-2405. 査読あり
3. Nishizaka, M.; Mori, T.; Inoue, Y., Experimental and Theoretical Studies on the Chiroptical Properties of Donor-Acceptor Binaphthyls. Effects of Dynamic Conformer Population on Circular Dichroism. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (12), 1809-1812. 査読あり
4. Matsumura, K.; Mori, T.; Inoue, Y., Solvent and Temperature Effects on Diastereodifferentiating Paterno-Buchi Reaction of Chiral Alkyl Cyanobenzoates with Diphenylethene upon Direct versus Charge-Transfer Excitation. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (16), 5461-5469. 査読あり
5. Ke, C.; Yang, C.; Liang, W.; Mori, T.; Liu, Y.; Inoue, Y., Critical stereocontrol by inter-amino distance of supramolecular photocyclodimerization of 2-anthracene-carboxylate mediated by 6-(ω -aminoalkyl-amino)- γ -cyclodextrins. *New J. Chem.* **2010**, *34* (7), 1323-1329. 査読あり
6. Furo, T.; Mori, T.; Inoue, Y., Circular dichroism of donor-acceptor cyclophanes: (4Rp;12Rp)- and (4Sp;12Rp)-12,15-dimethoxy[2.2]paracyclophane-4,7-dicarboxylic acid derivatives. *Chirality* **2010**, *22* (1E), E17-E21. 査読あり
7. Fukuhara, G.; Nakamura, T.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Dual Chiral, Dual Supramolecular Diastereodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Tethered to Amylose Scaffold. *Org. Lett.* **2010**, *12* (15), 3510-3513. 査読あり
8. Fukuhara, G.; Nakamura, T.; Yang, C.; Mori, T.; Inoue, Y., Diastereodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Tethered to Cellulose Scaffold. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (12), 4307-4310. 査読あり
9. Bando, K.; Zako, T.; Sakono, M.; Maeda, M.; Wada, T.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Yang, C.; Mori, T.; Pace, T. C. S.; Bohne, C.; Inoue, Y., Bio-supramolecular photochirogenesis with molecular chaperone: enantiodifferentiating photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylate mediated by prefoldin. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9* (5), 655-660. 査読あり
10. Shimizu, A.; Mori, T.; Inoue, Y.; Yamada, S., Combined Experimental and Quantum Chemical Investigation of Chiroptical Properties of Nicotinamide Deriva-

tives with and without Intramolecular Cation- π Interactions. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (30), 8754-8764. 査読あり

11. Rekharsky, M. V.; Yamamura, H.; Mori, T.; Sato, A.; Shiro, M.; Lindeman, S. V.; Rathore, R.; Shiba, K.; Ko, Y. H.; Selvapalam, N.; Kim, K.; Inoue, Y., Supramolecular complexation of N-alkyl- and N,N'-dialkylpiperazines with cucurbit[6]uril in aqueous solution and in the solid state. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (8), 1957-1965. 査読あり

12. Matsumura, K.; Mori, T.; Inoue, Y., Wavelength Control of Diastereodifferentiating Paterno-Büchi Reaction of Chiral Cyanobenzoates with Diphenylethene through Direct versus Charge-Transfer Excitation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (47), 17076-17077. 査読あり

13. Ke, C.; Yang, C.; Mori, T.; Wada, T.; Liu, Y.; Inoue, Y., Catalytic Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylic Acid Mediated by a Non-Sensitizing Chiral Metallo-supramolecular Host. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (36), 6675-6677. 査読あり

14. Kawanami, Y.; Pace, T. C. S.; Mizoguchi, J.-i.; Yanagi, T.; Nishijima, M.; Mori, T.; Wada, T.; Bohne, C.; Inoue, Y., Supramolecular complexation and enantiodifferentiating photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylic acid with 4-aminoproline derivatives as chiral hydrogen-bonding templates. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (20), 7908-7921. 査読あり

15. Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y., Competitive Enantiodifferentiating Anti-Markovnikov Photoaddition of Water and Methanol to 1,1-Diphenylpropene Using A Sensitizing Cyclodextrin Host. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (17), 6714-6727. 査読あり

[学会発表] (計 13 件)

1. Matsumura, K.; Nishiuchi, E.; Mori, T.; Inoue, Y., Effects of Irradiation Wave-length on Diastereodifferentiating Paternó-Büchi Reaction of Chiral Cyanobenzoates with Diphenylethene, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, June 6-10, 2010, Nara, Japan.

2. Nishizaka, M.; Mori, T.; Inoue, Y., Experimental and Theoretical Investigations on the Chiroptical Properties of Donor-Acceptor Binaphthyls.

Dynamic Conformer Population Studied by Circular Dichroism, 22nd International Symposium on Chirality, July 12-15, 2010, Sapporo, Japan.

3. Matsumura, K.; Nishiuchi, E.; Mori, T.; Inoue, Y., Solvent and temperature effects on diastereodifferentiating Paternó-Büchi reaction of chiral cyanobenzoates with diphenylethene upon direct and charge-transfer excitations, Pacificchem 2010, December 15-20, 2010, Honolulu, Hawaii, USA.

4. 森 直, 電荷移動錯体の選択的光励起を利用した不斉光反応の制御, 先端有機化学シンポジウム 2010, 平成 22 年 10 月 2 日~3 日, 立山国際ホテル

5. 森 直・井上佳久, キラルシクロペンタノン骨格に基づく $n-\pi^*$ 遷移の異方性因子の理論的検討, 第 21 回基礎有機化学討論会, 平成 22 年 9 月 9 日~11 日, 名古屋大学東山キャンパス

6. 西坂政輝・森 直・井上佳久, ドナー・アクセプター型ビナフチル類のキロプティカル特性の実験的・理論的研究. 円二色性に及ぼす動的コンフォーマー分布の影響, 2010 年光化学討論会平成 22 年 9 月 8 日~10 日, 千葉大学西千葉キャンパス

7. Mori, T.; Nishiuchi, E.; Matsumura, K.; Saito, H.; Inoue, Y., Effect of Wavelength and Confinement on the Diastereoselective Photoreaction of 1,1-Dicyano-2-methyl-4-phenyl-1-pentene, 第 5 回分子情報ダイナミクス研究会, 平成 22 年 3 月 29 日~30 日, 大阪大学銀杏会館

8. 森 直・井上佳久, 絶対不斉合成を志向した理論計算によるシクロペンタノンの異方性因子の予測, 日本化学会第 90 春季年会 (2010), 平成 22 年 3 月 26 日~29 日, 近畿大学本部キャンパス

9. Mori, T., Effect of Wavelength and Confinement on the Diastereoselective Photoreaction of Intramolecular Donor-Acceptor Molecules, Gordon Research Conference of Photochemistry, July 5-10, 2009, Bryant University/Smithfield, RI, USA.

[その他]

ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~inoken/index.php?id=article&lang=ja>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 直 (MORI TADASHI)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 70311769