

様 式 C - 7 - 1

平成 2 3 年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学
3. 研究種目名 研究活動スタート支援 4. 補助事業期間 平成 2 2 年度 ~ 平成 2 4 年度
5. 課題番号

2	2	8	5	0	0	1	1
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題 超臨界二酸化炭素中における高選択性不斉光反応の創成

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 5 8 1 4 3 0	ニシヤマ ヤスヒロ 西山 靖浩	物質創成科学研究科	助教

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名

9. 研究実績の概要

申請者はこれまでに、超臨界二酸化炭素(scCO₂)を用いた不斉光反応において、反応に関与しない有機溶媒を補助溶媒として加えると、scCO₂中のみならず有機溶媒中よりも高い選択性を与え、さらにこの補助溶媒は溶媒の種類に寄らず常に選択性を向上できることを明らかにした。本年度は新たな不斉光反応としてジアステレオ区別[2+2]光付加環化反応に注目し、scCO₂特有の媒体効果であるクラスタリングが反応の選択性に及ぼす影響について詳細に検討した。この反応は基底状態におけるコンフォメーションの安定性が生成物の選択性を決定することが既に明らかとなっているため、クラスタリング効果により、より安定なコンフォメーションを形成することによる選択性の向上を狙った。さらに、気体のエチレンをカップリングパートナーとして用いることで、ガスライクな性質を持つscCO₂との混和性が通常の有機溶媒中よりも向上すると考えられるため、反応の促進も期待した。scCO₂中において圧力を変えて反応を行うと、最もクラスタリング効果が強く働く臨界点付近で最も高い選択性を与えたことから、圧力効果ではなくクラスタリング効果によりコンフォメーションの平衡を制御して選択性の向上を達成できることを明らかにすることができた。一方で、期待された反応の促進は観測されず、また有機溶媒中と比べても低い選択性しか達成できなかった。これは試薬として用いたエチレンガスの圧力が反応の選択性に影響を与えてしまうことが原因であった。そこで、液体であるシクロペンテンをカップリングパートナーとして用いると反応の促進は観測できなかったものの、エチレンの時と同様に臨界点付近で最も高い選択性を与えたのに加え、有機溶媒中よりも高い選択性を達成した。これらのことから環境調和型因子であるscCO₂が選択性の観点からも優れた媒体であることを明らかにすることができた。

10. キーワード

(1) 超臨界二酸化炭素

(2) 有機光化学

(3) クラスタリング

(4) エントレーナー

(5) 環境調和型プロセス

(6)

(7)

(8)

11. 現在までの達成度

(区分)

(理由)

23年度が最終年度であるため、記入しない。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

23年度が最終年度であるため、記入しない。

13. 研究発表(平成23年度の研究成果)

〔雑誌論文〕計(2)件 うち査読付論文 計(2)件

著者名	論文標題			
西山靖浩	Entrainer Effects on Enantiodifferentiating Photocyclization of 5-Hydroxy-1,1-diphenylpentene in Near- and Supercritical Carbon Dioxide			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
The Journal of Organic chemistry	有	77	2 0 1 2	5681-5686
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1021/jo300816w				

著者名	論文標題			
西山靖浩	Microenvironmental control of enantiodifferentiating photocyclization of 5-hydroxy-1,1-diphenylpentene through selective solvation			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Chirality	有	24	2 0 1 2	400-405
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)				
10.1002/chir.22004				

〔学会発表〕計(3)件 うち招待講演 計(1)件

発表者名	発表標題	
西山靖浩	Chiral Photochemistry in Supercritical Carbon Dioxide	
学会等名	発表年月日	発表場所
Gordon Research Conference	2011年07月11日～2011年07月13日	Stonehill College (MA, USA)

発表者名		発表標題	
西山靖浩		超臨界二酸化炭素を利用した高選択的光不斉反応	
学会等名		発表年月日	発表場所
2011光化学討論会		2011年09月07日	宮崎市河畔コンベンションエリア

発表者名		発表標題	
西山靖浩		Chiral Photochemistry in Supercritical Carbon Dioxide	
学会等名		発表年月日	発表場所
3rd Annual World Congress of Catalytic Asymmetric Synthesis (招待講演)		2012年05月14日	Beijing International Convention Center (China)

(図書) 計(1)件

著者名		出版社			
西山靖浩		S&T出版			
書名				発行年	総ページ数
「新しい溶媒を用いた有機合成」				2013	10

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15.備考

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 反応制御科学研究室 ホームページ
<http://mswebs.naist.jp/LABs/kakiuchi/index-j.html>