

平成22年度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. 研究期間 平成22年度～平成23年度
5. 課題番号 2 2 8 5 0 0 1 1
6. 研究課題名 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	にしやま やすひろ 西山 靖浩	物質創成科学研究科	研究員

8. 研究分担者（所属研究機関名については、研究代表者の所属研究機関と異なる場合のみ記入すること。）

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

下欄には、当該年度に実施した研究の成果について、その具体的内容、意義、重要性等を、交付申請書に記載した「研究の目的」、「研究実施計画」に照らし、600字～800字で、できるだけ分かりやすく記述すること。また、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。

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(エントレーナー)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ることを明らかにしてきた。一方で、この補助溶媒はジエチルエーテル且つ一つの濃度しか検討しておらず、詳細は未解明であった。そこで本年度はscCO₂に添加するエントレーナーの種類、濃度について詳細な検討を行った。また、有機溶媒中での補助溶媒の結果と比較検討するため選択的溶媒和の検討も行った。まず、有機溶媒中での選択的溶媒和の検討において、分光測定により極性溶媒を添加していくことで、増感剤、励起錯体周囲の微視的極性も高極性になっていることが観測された。この反応は分極している励起錯体を經由しているため、高極性溶媒であるアセトニトリル中では溶媒により乖離したイオンペアとなってしまうため、ほぼラセミ体しか与えないことが明らかとなっている。選択的溶媒和の光反応結果では、微視的極性の増大により、不斉収率の低下が観測された。一方、scCO₂中のエントレーナーとしてアセトニトリルを加えると、選択的溶媒和の結果とは全く異なり、不斉収率の向上が観測された。さらに、クラスタリング効果が強い臨界点近傍では、エントレーナー濃度が濃いほど高い選択性を与えたのに対し、クラスタリング効果が比較的弱い超臨界状態では、通常選択的溶媒和と同様に、極性の高い溶媒の濃度が濃いほど、選択性向上の程度が低いことが明らかとなった。scCO₂中での分光測定では、選択的溶媒和と同様に、エントレーナー添加により、微視的極性の増大が観測されたことから、エントレーナーを添加することにより極性が上がっているにも関わらず、scCO₂特有のクラスタリング効果により、励起錯体の乖離が抑制され、高い選択性が達成されたことが分かった。

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) (裏面に続く)

11. 研究発表（平成22年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（1）件 うち査読付論文 計（1）件

著者名	論文標題			
井上佳久、西山靖浩	高圧力下ならびに超臨界流体中でのキラル光化学			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
高圧力の科学と技術	有	21	2011	30-36

〔学会発表〕 計（4）件 うち招待講演 計（1）件

発表者名	発表標題		
西山 靖浩	超臨界二酸化炭素中での不斉光反応		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第32回光化学若手の会	2010年7月3日	モンタナリゾート岩沼(宮城)	

発表者名	発表標題		
西山 靖浩	超臨界二酸化炭素中における不斉光増感反応へのエントレーナー効果		
学会等名	発表年月日	発表場所	
2010年光化学討論会	2010年9月10日	千葉大学西千葉キャンパス	

発表者名	発表標題		
西山 靖浩	Entrainer effects on photosensitized enantiodifferentiating cyclization and isomerization in supercritical carbon dioxide		
学会等名	発表年月日	発表場所	
2010環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM 2010)	2010年12月17日	Convention Center (Honolulu, USA)	

発表者名	発表標題		
西山 靖浩	補溶媒効果を利用した超臨界二酸化炭素中における高選択的不斉光反応		
学会等名	発表年月日	発表場所	
日本化学会第91春季年会	2011年3月11日	日本化学会第91春季年会 (2011)講演予稿集	

〔図書〕 計（0）件

著者名	出版社			
書名			発行年	総ページ数

12. 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

13. 備考

※ 研究者又は所属研究機関が作成した研究内容又は研究成果に関するwebページがある場合は、URLを記載すること。

--