

様式 F - 7 - 1

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成26年度）

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 若手研究(B) 4. 補助事業期間 平成25年度～平成27年度

5. 課題番号

2	5	8	7	0	4	3	7
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 イオン液体分子の構造を利用した高選択的不斉光反応の開発

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

不斉光反応は励起状態活性種の反応性が著しく高いことに加え、その寿命が非常に短いことから、その制御には困難を伴い、必ずしも高い選択性が達成できない問題点がある。一方、本研究課題では、構造を任意に制御できるイオン液体の特性に注目し、適切に構造をチューニングしたキラルなイオン液体を新規に合成し、それを利用することで、高選択的な不斉光反応の達成を目指している。昨年度までにイミダゾールカチオンを有する新規キラルイオン液体を合成したものの、全く不斉誘導を起こすことができなかった。そこで、本年度はキラルな1級アンモニウム塩に展開し、これをキラルなテンプレートとしてエナンチオ区別[2+2]光付加環化反応を検討したところ、30%程度と必ずしも不斉選択性は高くはなかったものの、不斉誘導を起こせることを見出した。それに加え、前駆体であるキラルアミンを利用した時と比較して、逆の立体化学を有する生成物が主生成物として得られることを見出した。この結果を基に、新規のキラルイオン液体を合成することを目的に、1級アンモニウム塩から4級アンモニウム塩と展開した。合成スキームとしてハロゲン化物イオンをアニオンとする4級アンモニウム塩を合成し、その後のアニオン交換法により目的のイオン液体を合成することを検討したが、メンチル基の立体障害により、4級アンモニウム塩の合成が思うように進められなかった。しかしながら、アルキル鎖長の検討を行うことで、ヨウ化物イオンをアニオンとする4級キラルアンモニウム塩の合成までが達成できた。

10. キーワード

- | | | | |
|------------------|------------|---------------|-------------|
| (1) イオン液体 | (2) 有機光反応 | (3) キラルテンプレート | (4) エナンチオ区別 |
| (5) [2+2]光環化付加反応 | (6) 立体化学制御 | (7) 不斉補助基 | (8) キラル溶媒 |

11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

本年度の検討により、キラルアンモニウム塩をテンプレートとすることで、前駆体であるキラルアミンを利用した時と比べ、逆の立体化学を有する生成物を主生成物として得られることを見出し、同一キラリティを有するキラルテンプレートを用いているにもかかわらず生成物のキラリティを作り分け可能という興味深い現象を見出した。しかしながら、その選択性は必ずしも高くはなく、またその原因も明らかとなっていない。また、キラルアンモニウム塩からキラルイオン液体への展開も合成に困難を伴っており、いまだ目的の合成には至っていない。しかしながら、合成には目途がついており、次年度には目的のイオン液体を利用した検討が可能となることが期待できる。よって、全体としてはおおむね順調に進展していると判断した。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

本年度に得られた知見を基に、まずは目的のイオン液体の合成に注力する。その後、得られたイオン液体を利用してテンプレート並びにキラル溶媒として光反応を検討する。また、モデル反応であるジアステレオ区別反応では、メンチル基に導入した芳香環置換基の大きさやその電子密度を改良することで、更なる選択性の向上が達成できる。そこで、イオン液体においても、カチオンの構造に改良を行うことで、更なる選択性の向上を狙う。これらを通して、当初の目的である高選択的な不斉光反応を目指すと共に、生成物のキラリティ制御に関する知見を得ることも目指す。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

前年度までの結果を踏まえ、本年度に目的のキラルイオン液体合成を達成する予定であったが、当初の予定に反して合成の達成に時間を要してしまい、大幅に進捗が遅れてしまった。しかしながら、合成には目途がついており、次年度には予定の計画が達成できると期待できる。

(使用計画)

今後の推進方策に記載の通り、目的のイオン液体の合成を行う。また、それを利用した光反応の検討を行い、当初の目的である、高選択的な不斉光反応の創成を目指す。また、それらの結果を学会や学術に報告予定であり、その旅費や論文掲載料等に使用する。

13.研究発表(平成26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【掲載確定】			
西山靖浩・水野一彦		フローマイクロリアクターを利用した高効率・高選択的なジアステレオ区別有機光反応			
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	
有機合成化学協会誌	有	73	2015	印刷中	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
なし					

(学会発表) 計(5)件 うち招待講演 計(0)件

発表者名	発表標題	
西山靖浩	反応場による不斉光反応の効率や選択性の制御	
学会等名	発表年月日	発表場所
第35回光化学若手の会	2014年06月13日～2014年06月15日	休暇村志賀島(福岡県福岡市)

発表者名	発表標題	
鈴木健将, 柳澤祐樹, 西山靖浩, 垣内喜代三	キラルテンプレートによるエナンチオ区別光反応の選択性制御	
学会等名	発表年月日	発表場所
第35回光化学若手の会	2014年06月13日～2014年06月15日	休暇村志賀島(福岡県福岡市)

発表者名	発表標題	
Yasuhiro Nishiyama, Kimitada Terao, Ryota Mori, Kiyomi Kakiuchi	Highly Efficient and Diastereoselective Photoreactions Using Flow Microreactors	
学会等名	発表年月日	発表場所
IIVth IUPAC Symposium on Photochemistry	2014年07月13日～2014年07月18日	the Palais des Congres (Bordeaux, France)

発表者名	発表標題	
西山靖浩, 寺尾公雄, 森 亮太, 垣内喜代三	反応場制御による不斉光反応の高効率化	
学会等名	発表年月日	発表場所
2014年 光化学討論会	2014年10月11日 ~ 2014年10月13日	北海道大学 札幌キャンパス (北海道札幌市)

発表者名	発表標題	
Yasuhiro Nishiyama, Ryota Mori, Kimitada Terao, Kiyomi Kakiuchi	Highly Efficient Organic Photoreaction in Specific Reaction Field using Flow Microreactor	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会 第95春季年会	2015年03月26日 ~ 2015年03月29日	日本大学 理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市)

(図書) 計(0)件

著者名	出版社		
書名		発行年	総ページ数

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
<http://mswebs.naist.jp/LABs/kakiuchi/index-j.html>