

様式 C-7-1

平成18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 若手研究 (B) 4. 研究期間 平成17年度 ~ 平成18年度

5. 課題番号 1 7 7 5 0 0 4 0

6. 研究課題名 固相担持型光学活性メントール補助基の合成と不斉光反応への応用

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 3 0 4 1 6 3	ツツミ, ケン 堤, 健	物質創成科学研究科	助手

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
	ツツミ, ケン		
	堤, 健		

9. 研究実績の概要(国立情報学研究所でデータベース化するため、600字~800字で記入。図、グラフ等は記載しないこと。)

環状エノンとオレフィン類との不斉[2+2]光付加環化反応について、シクロデキストリンを用いたエナンチオ選択的反応と光学活性メントール補助基を用いたジアステレオ選択的反応を検討した。

シクロデキストリンを不斉反応場として利用したエナンチオ選択的光反応を行った。温水中でシクロヘキセノン、ペンテノンそれぞれを α , β , γ -シクロデキストリンに包接させた。得られた1:1~1:2包接錯体を水懸濁状態と固相状態でエチレンとの光反応を行ったところ、付加環化体が得られ不斉選択性が発現することが明らかとなった。本反応は、シクロデキストリンを用いた異種分子間不斉光反応としては初めての例であるが、反応収率、エナンチオ選択性は実用レベルまでには至っていない。本手法において高収率、高選択性を得るためには、高圧下で反応を行うなどの反応条件の検討が必要であると考えられる。

両親媒性ポリエチレングリコールレジジン(PEG-OMe)担持型メントール補助基を合成し、シクロヘキセノンとエチレンとのジアステレオ選択的光反応を行った。有機溶媒中では高収率、高選択性が得られたが、水中では副反応が進行し目的物がほとんど得られなかった。そこで界面活性剤と、さらに長鎖メチレン鎖を導入したナノサイズメントール補助基を用いたところ、水中でも付加環化体が得られた。シクロペンテンとの反応では有機溶媒中よりも水中の方が、高収率、高選択性が得られた。これは、界面活性剤とメントール補助基が共同でミセル、エマルションを形成することにより、反応物の配列が制御されることと、濃縮効果に起因すると考えられる。

マイクロリアクターを用いて、ジアステレオ選択的光反応を行った。従来のバッチ反応（フラスコ内の反応）と比較したところ、反応速度、選択性が共に向上した。これはマイクロ空間で反応させることにより、高効率、高精度に光照射、温度制御が行えたことに起因する。

※ 成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4 判縦長横書 1 枚)を添付すること。

10. キーワード

- | | | |
|-------------|---------------|--------------|
| (1) 光付加環化反応 | (2) シクロデキストリン | (3) エナンチオ選択的 |
| (4) メントール | (5) ジアステレオ選択的 | (6) 固相反応 |
| (7) 水中反応 | (8) マイクロリアクター | |

(裏面に続く)

11. 研究発表(平成18年度の研究成果)

[雑誌論文] 計(2)件

著者名	論文標題		
A. Furutani, K. Tsutsumi, and K. Kakiuchi et al	Asymmetric [2+2] Photocyclo addition of Cycloalkenone-Cyclodextrin Complexes to Ethylene		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
Chirality	18(3)	2006	217-221

著者名	論文標題		
堤 健、垣内喜代三	キラル環状エノンとエチレンとのジアステレオ選択的[2+2]光付加環化反応		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ
光化学	37(3)	2006	165-172

著者名	論文標題		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ

著者名	論文標題		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ

著者名	論文標題		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ

著者名	論文標題		
雑誌名	巻・号	発行年	ページ

[図書] 計(0)件

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

12. 研究成果による工業所有権の出願・取得状況

計(0)件

工業所有権の名称	発明者	権利者	工業所有権の種類、番号	出願年月日	取得年月日

