イオン性界面を利用した高選択的光付加反応

高木 克彦*・沢木 泰彦*

Highly Selective Photocycloaddition Controlled by Ionic Interface

Katsuhiko TAKAGI* and Yasuhiko SAWAKI*

Ionic olefins are adsorbed on oppositely charged surface consisted either of molecular aggregates of organic surfactants or inorganic clay interlayers. The ionic olefins, i.e., stilbazolium cations and unsaturated aromatic carboxylate anions, undergo efficient and stereoselective photocyclodimerization in the present heterogeneous reaction fields. The reaction pathways are quite different from those in solution, where no cyclodimers formed and, observed is only *E-Z* photoisomerization. Employed are not only micelle, reversed micelles, and vesicles as organic interface, but also monmorillonite and hydrotalcite clays as inorganic minerals. The stereochemistry of the resulting cyclodimers has been elucidated to be controlled by a number of factors such as orientation of the olefins in the interface of host materials, the density of ionic sites of the interface, and the looseness of the molecular packing of the guests. Mixed intercalation of different kinds of host olefins and ketone resulted in the formation of regioselective cycloadducts depending on the kinds of above mentioned ionic interface.

Key words : Photocyclodimerization, Stilbazolium ions, Unsaturated aromatic carboxylates, Micelles, Reversed micelles, Vesicles, Clay interlayers.

1. はじめに

イオン性界面や荷電した表面は様々な有機イオン分子種を吸着し、それらの集合体を形成する。このような集合体は界面や表面の形状に応じて様々な分子配向をとることが可能であり、その光化学は光合成プロセス、触媒反応、光機能材料などへの新たな展開を期待させるものである。このような観点から、筆者らは粘土などの層状化合物の作る層間イオン表面およびミセル、ベクシル、累積膜の作るイオン界面での集合体の光化学特性を明らかにし、会合分子の光プロセスや光機能発現のための新規な方法論を検討している。

ここではイオン性界面や表面での光化学反応としてオレフィンのシクロ二量化(式1)を取り上げ、界面による立体化学的な反応制御を中心として紹介する。

2. 粘土層間での光シクロ二量化

粘土鉱物はシリカ、アルミナ、マグネシアなどの酸化物が作る2次元層平面が積層した構造を持ち、Si, Al, Mg原子が価数の異なる他の金属原子と同型置換することによって層間に交換可能な Li^+ , Na^+ のようなカチオンや Cl^- , OH^- のようなアニオンを持つようになる(図1)¹⁾。前者はカチオン交換粘土と呼ばれ、代表的なものとしては図1(a)のモンモリロナイト、サポナイトがあり、また後者はアニオン交換粘土と呼ばれ、代表的なものにハイドロタルサイトがある(図1(b))²⁾。

層間に取り込まれたゲスト分子の配向は、モンモリロナイトなどのカチオン交換粘土とアルキルアンモニウム

* 名古屋大学大学院工学研究科 ()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University ()

Fig. 1 Structure of clay minerals : (a) 2 : 1 type (monmorillonite) ; (b) 0 : 1 type (hydtalcite)

Fig. 2 Orientation model of alkylammonium ions ($C_nH_{2n+1}NMe_3^+$) in the absence and the presence of higher alcohol intercalated in the interlayers of monmorillonite clay : (a) smaller n and small CEC; (b) medium n and small CEC; (c) large n and large CEC; (d) treated by addition of higher alcohol of procedure (d)

界面活性剤との組み合わせで詳細に検討されている。それによると、層間でのゲスト分子の配向はアルキル鎖の長さ粘土のイオン交換容量(CEC)に依存し、アルキル鎖長が長くなると、またCECの増加とともに層間に平行な配向から垂直な配向に不連続に変化する。さらに、活性剤と長さが揃った高級アルコールを共吸着させるとLB膜類似の二分子膜が生成するとされている(図2)³⁾。

サポナイト トランス-スチルバザール(*E*-1a)やそのパラ置換体(*E*-1b, c, d)の塩酸塩は、当量のサポナイトの存在下、パイレックス反応管中高压水銀ランプで光照射すると、*syn*-HT型シクロ二量体(3a)を選択的にかつ効率よく生成する。なお、反応後の処理は簡単で、塩酸を加えて粘土を分解し、アルカリ性とした後でジクロロメタン抽出すればよい⁴⁾。

a, R = H; b, R = Me; c, R = Cl; d, R = CN

ここで興味深いのは副反応としての*E*-*Z*異性化が極めてわずかしき起こらないことである(表1)。ちなみに粘土を加えず、同一条件で光照射したとき、反応はもっぱら*E*-*Z*異性化であった。この光二量化が励起一重項からのエキシマー経由で起こることは水溶液中で観察さ

Table 1 [2+2] Photocyclodimerization of *E*-1 adsorbed in the interlayers of saponite clay.

olefin	molecular length (Å)	layer distance (Å)	product yield (%)			
			HT		HH	
			syn	anti	syn	anti
<i>E</i> -1a	10.4	9.2	68	—	5	—
<i>E</i> -1b	11.2	9.5	58	—	—	—
<i>E</i> -1c	11.0		89	—	—	—
<i>E</i> -1d	11.9	8.6-9.8	31	—	28	—

Fig. 3 Orientation of stilbazolium ions (*E*-1a) in the interlayers of saponite clay.

れる *E*-1a のモノマーケイ光 ($\lambda_{\max}$ 430 nm) が粘土層間では消失し、代わりに強いエキシマーケイ光 ($\lambda_{\max}$ 500 nm) が現れることから明らかである。ここで、*E*-1a を取り込んだサポナイト粘土層間隙と *E*-1a の分子長がほぼ等しいことから交互単分子会合体が層間に形成されていると推定され、しかもこの仮定は生成二量体の立体化学からも支持される (図 3)。

この層間を利用した光二量化は、ゲスト分子の配向を

反映したシクロ二量体を与える特異な反応場を提供しているが、さらに光化学反応場として広く展開するためには、異種分子間の反応制御が求められる。*E*-1b と *E*-1d との異種分子間のシクロ付加を検討した。*E*-1b と *E*-1d との等モル混合物を粘土層間に吸着させ、光照射したときには、交差二量体と各々のホモ二量体が 2 : 1 : 1 という統計的な比率で生成するが、*E*-1b と *E*-1d をそれぞれ別の粘土粒子に吸着させてから混合して光照射したときには、全く異なった挙動を示す (表 2)。すなわち、吸着率 20% では交差二量体はほとんど得られず、ホモ二量体を与える吸着率が 50%, 100% と増加するにつれて交差二量体の生成割合が増加した。

Table 2 Effect of adsorption procedure on the formation of cross-bred cycloadducts.

adsorption procedure	adsorption degree (%)	product distribution (%)						
		2b	2d	3d	4	5	Z-1b	Z-1d
A	20	21	15	8	37	9	7	3
	50	8	22	9	26	10	12	13
	100	16	16	6	38	9	9	9
B	20	42	33	17	4	1	3	< 1
	50	23	31	17	11	4	13	1
	100	22	21	9	27	6	10	5

Procedure A: An equimolar mixture of *E*-1b and *E*-1d was added in aqueous suspension of saponite clay Procedure B: *E*-1b and *E*-1d were independently intercalated in separated clay suspension followed by mixing with each other

この結果より次の推論ができる。(i) 同じ粘土粒子に2種類の類似のゲスト分子を混合吸着させれば、両者は速やかに均一に混ざり合い、統計的な比率で二量体を生じる。(ii) 均一溶液系と違って、不均一界面にインターカレートしたゲスト分子はバルク水相と層間への吸着平衡状態にある。したがって、粘土粒子間のゲスト分子のスクランブルは、バルク水相を介して起こり、吸着率が高いほど起こりやすい⁵⁾。

層間への *E*-1 の吸着は粘土の交換イオン量までは定量的に起こるが、過剰量のゲスト分子の取り込みは定量的でない。逆に、吸着量がイオン交換容量以下の場合にはどのような反応性となるであろう。図4に示すように、

Fig. 4 Effect of adsorption degrees on the yields of cyclodimers: (a) 2 (●), (b) 3 (●), (c) *Z*-1a (△).

交換容量に対して1%まで吸着量を減少してもほとんど二量体の生成量は減らない。もし *E*-1 が均一に分散して吸着していればオレフィン同士の平均距離は100 Å以上離れると見積もられ、二量化は起こらないはずである。実際にはゲスト分子の吸着は決して均一でなく、偏って吸着している。これは、ゲスト分子同士の疎水性相互作用によるものと考えられる。

ゲスト分子の不均一分布は発光スペクトル分析でも確認された。図5 (a)に示すようにエキシマー発光強度とモノマー発光強度を粘土への *E*-1a の吸着%についてプロットすると、吸着率0.1%まで下がってやっとモノマーケイ光が増加し始める。同時にエキシマーケイ光が減少し始める。これはゲスト分子が偏在していることに他ならない。しかるに、交換されずに層間に残っているナトリウムイオンを分子長がほぼ等しいオクチルアンモニウムイオンで置換してやると、状況は大きく異なり、10%程度の吸着率まで低下するとモノマーケイ光が現れはじめる(図5 (b))。揃った分子長のゲスト分子同士は互いに混合され、偏在が解消するものと思われる。

非イオン性でも極性基があれば粘土層間への吸着が起こる。例えば、シクロヘキサノン(6)はサポナイト層間に1.3倍当量まで吸着され、サポナイト層間隙は6の分子長の1.5倍に広がった。層間での光[2+2]二量化反応効率は大きく改善され、*anti*-HH型二量化(7)が優先的

Fig. 5 Effect of adsorption degrees on the fluorescence intensities; (A) in the case of adsorption of *E*-1a (5% adsorption); (B) in the case of adsorption of *E*-1a (5% adsorption) and octylammonium ions (95% adsorption). Here, (○) and (●) show excimer and monomer fluorescence, respectively.

Table 3 Photocyclodimerization of unsaturated aromatic carboxylates (9 and 13) in the interlayers of hydrotalcite clay.

Unsaturated carboxylate (mM)	clay		product distribution (%)			
	AEC	mM	Z	syn-HH	syn-HT	anti-HH
9a (10)	4.9	18.8	53	46	0.7	0.4
9b (5)	4.9	7.6	3	97	—	—
9c (10)	4.9	18.8	25	75	—	—
13a (5)	4.9	7.6	6	65	27	—
13a (5)	1.4	7.6	7	39	41	9
13b (5)	4.9	7.6	1	87	6	—

に生成した⁶⁾。

ハイドロタルサイト ハイドロタルサイトは層間の塩素イオンとの交換でゲストアニオンを取り込むことができる。例えば、芳香族不飽和カルボン酸として、置換桂皮酸(9)やスチルベンカルボン酸ナトリウム(13)を取り込み、パイレックスフィルターを通して高圧水銀ランプで光照射すると、好収率でシクロ二量体が生じる(表3)⁷⁾。

表3は、9, 13の光照射したときに生成するシクロ二量体の異性体分布を示す。ここで、注目されるのは桂皮酸類(9)は専ら syn-HH(10)を生じるのに対して、スチルベン類(13)が syn-HH(14)と syn-HT(15)の混合物を与えることである。特に、互いが異性体である9bと13a

の反応性の違いは検討に値する。

オレフィン9bと13aのインターカレーションにより粘土層間距離はゲスト分子長の1から1.5倍に広がる。したがって、この場合も、サポナイト層間へのスチルバゾール集合体の場合のようにランダムな交互単分子層が

Fig. 6 Orientation of unsaturated carboxylates in the interlayers of hydrotalcite clay : (a) *p*-phenethylcinnamate (9b) ; (b) stilbenecarboxylate ions (13b)

Fig. 7 Effect of the addition of coadsorbate (16) on photocyclodimerization of stilbenecarboxylate in hydrotalcite clay: 14a (▲); 15a (△); Z-13a (●)

形成されていると推論された。前述のサポナイト-スチルバゾール系と違って、ここで用いたハイドロタルサイトの吸着サイト密度は上述のサポナイトの約3倍であり、同一層に吸着したオレフィン間の平均距離は5 Å程度なので同一表面上に吸着したオレフィンの二量化が可能であり、頭-頭型シクロ二量体(HH体)を与える。一方、頭-尾型シクロ二量体(HT体)は13aでは生成可能だが、9bでは不可能である。なぜなら、図6からわかるように、HT体では9bの場合二重結合が11 Åもずれており二量化できない。これに対して13aではそのずれは3 Å程度であり十分二量化が可能である^{7b)}。

この推定は以下の実験により実証された。すなわち、13aと光化学的に不活性なその水素還元体であるβ-フェネチル安息香酸(16)を13aと混合して吸着させた場合、16の吸着割合が増加するにつれて14(syn-HH)/15(syn-HT)の比が2.4から1に近づき、Z-13aの生成が増加する(図7)。16により13aが希釈されるにつれて、13aは孤立化してゆく。この状態ではたまたま隣り合わせたオレフィンとのペアリングが立体化学を決定するため、14/15のシクロ二量体比は統計的な値の1に近づくことになる。13a同士のエキシマー強度は共吸着物の吸着割合が増すほど減少することも会合体の分解を支持している⁸⁾。

3. 有機イオン界面での光シクロ二量化

3.1. 界面活性剤の作る有機イオン界面

界面活性剤の作るミセルなどの自己集合体は古くより有機反応に利用されている。それは多くの場合、基質や試薬を会合体の内部疎水性部に濃縮したり、両者が溶け合

わない場合に混合するためである。その優れた利用法の1つが相間移動触媒系であった⁹⁾。しかし、よく知られた界面活性剤であるSDS(ラウリル硫酸ナトリウム)やCTAB(臭化セチルトリメチルアンモニウム)が作るミセルへの反応基質の溶解度は低く、ふつう活性剤濃度の20分の1以下であり、しばしば1万分の1程度にもなる。さらに、生成物を単離する後処理の手間を考えるとミセルは合成には使いにくい。

ミセルに多量の基質を可溶化させるためには、イオン性界面活性剤の対イオンとして反応基質を用いることである。この場合、活性剤と等量の反応基質が会合体に溶解あるいは吸着することになる。例えば、アニオン性界面活性剤のアロゾル OT(AOT)やSDSでは対イオンとして含まれるNa⁺をスチルバゾールカチオンなどの有機イオンに置換したり、逆に塩基性界面活性剤の水酸化セチルトリメチルアンモニウム(CTAOH)、ラウリルアミン(LA)、セチルジメチルアミノオキシド(C₁₆DAO)に酸性置換基を持つ光反応物質(例えば、カルボン酸類)を塩として取り込ませ、対アニオンの形で活性剤に吸着させることができる。これらのイオン対型活性剤は水中のみならず疎水性有機溶媒中でも様々な分子集合体を形成し、上記反応基質の吸着・配向化が可能である。

3.2. 逆ミセル系

コハク酸ジオクチルスルホン酸(AOTの酸型)やラウリルアミンはそれぞれ塩基性や酸性オレフィンと水に難溶なイオン対を作る。これらのイオン対はジクロロメタンや四塩化炭素中で逆ミセルを形成していることが、会合数の測定、水の添加による会合数の増加などの特徴から明らかとなった。

エアロゾル OT AOTはヘキサン、四塩化炭素のような疎水性溶媒中で逆ミセルを形成する。このAOTのスルホン酸型の等量のトランス-スチルバゾール(E-1a)

と混ぜると、*E*-1a の AOT 塩が生じる。このイオン対はヘキサン中、高圧水銀ランプで光照射すると、各種のシクロ二量体 (2a, 3a および 17 (*anti*-HH)) を生じる¹⁰⁾。

この逆ミセル系による配向制御は顕著で、AOT 塩の代わりに塩酸塩 (X=Cl) ではシス-トランス異性化が主となり、少量生成する二量体の立体化学は *syn*-HT 体であ

り、逆ミセル系と対照的である。この光二量化もオレフィンのエキシマー経路で起こるが、これは、塩酸塩では水溶液中モノマーケイ光 (330 nm) しか見られないのに対して、AOT 塩の水溶液では強いエキシマーケイ光 (520 nm) が観察されることから言える。AOT 逆ミセルの構造は活性剤濃度や水添加ミセル内ウォータープールのサイズに依存し、それにつれてシクロ二量体の立体化学も変化する (表 4)。*syn*-HH 体を選択的に得るには低濃度で水含量 (ω 値, $[H_2O]/[AOT]$) を低めるとよいが、その効果についてはラウリルアミン-インデンカルボン酸系で考察する。

ラウリルアミン ラウリルアミン ($C_{12}H_{25}NH_2$) は桂皮酸 (9a) や 2-インデンカルボン酸 (19) と塩を作り、ヘキサン、四塩化炭素中で逆ミセルを作る。9aR をヘキサ

Table 4 Photocyclodimerization of aerosol OT salt of stilbazolium ion (*E*-1a) in H_2O .

[<i>E</i> -1a] (mM)	[AOT] (mM)	[H_2O] [AOT]	solvent	product yield (%)				
				Z-1a	2	3	17	18
					<i>syn</i> -HH	<i>syn</i> -HT	<i>anti</i> -HH	<i>anti</i> -HT
2.4	6.5	78	hexane	77	6	17	—	—
1.3	7.9	64	hexane	49	29	16	4	4
2.4	4.8	11	hexane	9	72	11	—	9
1.0	2.0	5	hexane	25	47	—	10	9
6.0	12.1	8	hexane	17	46	19	7	7
0.8	1.7	0	C_2H_5OH	82	11	7	—	—
28		0	1N HCl	13	—	60	5	—

Table 5 Photocyclodimerization of unsaturated aromatic carboxylates utilizing ion-pair typed surfactants in aqueous or non-aqueous media.

Unsaturated carboxylate	solvent	quantum yield (%)				
		Z	<i>syn</i> -HH	<i>anti</i> -HH	<i>syn</i> -HT	<i>anti</i> -HT
(A) aqueous dispersion:						
9aM	H ₂ O	33	— ^a	0.7	— ^a	— ^a
19M	H ₂ O		4.1	18	— ^a	— ^a
(B) non-aqueous dispersion:						
9aR	CCl ₄	38	0.5	0.1	— ^a	— ^a
19R	CCl ₄		13	1.8	— ^a	3.0
	CCl ₄ -5% CH ₃ OH	14	15	54	— ^a	32
(C) in solution (as methyl ester of the carboxylates)						
9a	CH ₃ OH	32	— ^a	— ^a	— ^a	— ^a
19	CCl ₄		0.7	0.8	0.5	1.0

^a less than detection errors by HPLC (< 0.03%).

Table 6 Critical micelle concentration and aggregation number of ion-pair typed surfactants in aqueous or non-aqueous media.

ion-paired surfactant	solvent	cmc (mM)	aggregation number (n_A)	aggregate form	preferred isomer
9aM	H ₂ O	0.2	1000	rod-like micelle	<i>anti</i> -HH
19M	H ₂ O	0.2	1100	rod-like micelle	<i>anti</i> -HH
9aR	CCl ₄	3.2	2.3	reversed micelle	<i>syn</i> -HH
19R	CCl ₄	0.3	2.8	reversed micelle	<i>syn</i> -HH
19R	5%CH ₃ OH -CCl ₄	1.6	3.1	reversed micelle	<i>anti</i> -HH
9aR	H ₂ O		2.5 x 10 ⁵	vesicle	<i>anti</i> -HH

ン中で光照射すると2種類のシクロ二量体10aと12a(約5:1)を生成した。また, 19Rを光照射した場合には*syn*-HHの選択性はさらに向上する¹¹⁾。AOT系と同様に, この場合もシン体を優先的に生じる。なお, 相当する桂皮酸メチルやインデンカルボン酸メチルのアルコール中の光照射では, シス-トランス光異性化のみが起こり, たとえ二量化しても選択性はない(表5)。球状ミセルを作るエアロゾルOTの場合と違って, 9aRや19Rは凝集数(n_A)は3~5程度であり, むしろプレミセルと言ってよい小さな凝集体であることがNMR法によって確認された(表6)。

R: X = NH₃C₁₂H₂₅
M: X = NMe₃C₁₆H₃₃
B: X = N(OH)Me₂C₁₆H₃₃

疎水性溶媒を用いる逆ミセル系はミセル系に比べて合成目的には有利である。第一に, 光照射後の後処理で, 泡立たないので抽出操作が容易である。例えば, ラウリルアミン塩の後処理では水酸化ナトリウムで塩基性とした後塩化メチレンで抽出し, ジアゾメタンでメチルエステルとしてからカラムクロマト精製するだけでよい。第二に, 二量化効率が高く, 立体ひずみがより大きなシン型を主生成物として生成する。この選択性は媒体の極性に敏感であり, ヘキサン中に少量のメタノール(5%以下)を添加してもなお逆ミセルが保持されるが, 生成物の立体化学はシン体からアンチ体に変化してしまう¹²⁾。このメタノール添加効果はスチルバゾール-AOT系での水添加による立体選択性への効果と比較される。この効果の原因については不明であるが, 水, メタノールなどのプロトン溶媒は水素結合を通してミセル内部に浸透しオレフィンのパッキングの程度を緩めるのではないかと推測される。

3.3. ミセル, ベシクル系

セチルトリメチルアンモニウムイオン CTAOHは桂皮酸(9a)や2-インデンカルボン酸(19)と塩(9aM, 19M)を作り, 水に分散してミセルを形成する。このミセル構造は光散乱法より, 通常の球状ミセルとは異なって約千以上の凝集数を持つ棒状ミセルを形成している(表6)¹³⁾。

9aMの光照射では, シス-トランス異性化が起こり, シクロブタンへの光二量化の量子収率は低い。しかし, 異性化が起こらない19Mの光照射では二量化の量子収率が20%近くに達する。この場合の立体化学はアンチ-頭-頭型シクロ二量体21(*anti*-HH)が主生成物となり, シン-頭-頭型シクロ二量体20(*syn*-HH)の約3倍となる(表5)。

セチルジメチルアミノオキシド 1aとC₁₆DAOの等

モル混合物は水中で直径約 $0.2\ \mu\text{m}$ のマルチメラ構造の球状ベシクルを形成し、凝集数約 25 万以上の極めて大きな集合体であることがわかった(表 6)。上記の棒状ミセル系に比べて、シストランス異性化が抑制されて、二量化の反応性が一桁ほど向上するが、シクロブタン異性体分布は棒状ミセル系とほぼ同じであった(表 5)¹⁰。

これらミセルやベクシル内に収容された反応基質は極性基を水相に、疎水性基を内部油相に向けた配向をとっていると考えられ、このような集合状態を反映した頭-頭型の二量体が生成しやすい。実際、上記いずれの系でもその位置選択性が観察される。頭-頭型の二量体のうち、立体ひずみの少ないアンチ型が主に生成することは立体規制の点で緩やかな集合体となっていることを予想させる。

4. おわりに

粘土や洗剤は、我々の身の周りで容易に入手できるイオン性表面・界面を提供する。これらの材料は、単に水溶液中でゲスト分子と混ぜ合わせるだけで、ゲスト分子を吸着し配向させる。このように配向したゲスト分子集合体は、均一溶液中とは全く異なる立体選択性で、効率よく光化学反応を受ける。ホストとしての荷電材料の種類を選択することによって、例えばシクロ二量体の立体化学を制御できることが明らかとなった。また、これらの材料のうち、粘土や、逆ミセルは反応後の生成物単離も容易であるという利点がある。今後、イオン界面を自由に設計できる方法論が開発され、会合を制御できるようになれば有機無機材料を問わず、光化学触媒として新たな展開が期待できる。

(平成 7 年 12 月 20 日受理)

文 献

- (a) R.E. Grim, "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York (1953); (b) S. Swartzen-Allen, E. Matijevic, *Chem. Rev.*, **74**, 385 (1978); (c) 須藤俊男, 粘土鉱物学, 岩波書店 (1977); (d) 白水晴雄, 粘土鉱物学, 朝倉書店 (1988); (e) スメクトン SA 技術資料, クニミネ工業 (株)
- (a) 宮田茂男, 玖村照彦, 服部 英, 田部浩三, 日化, 1971, 514; (b) 宮田茂男, 石膏と石灰, 187, 47 (1983); (c) I. Sissoko, E.T. Iyagba, R. Sahai, P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, **60**, 283 (1985); (d) F. Tevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Minerals*, **33**, 396 (1989); (e) キョーワードシリーズカタログ, 協和化学工業 (株)
- G. Lagaly, *Clay Minerals*, **16**, 1 (1981); (b) G. Lagaly, *Clays Clay Minerals*, **30**, 215 (1982)
- K. Takagi, H. Usami, H. Fukaya, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1174; H. Usami, K. Takagi, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1990, 1723
- (a) H. Usami, K. Takagi, Y. Sawaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3395 (1991); (b) *idem*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 77
- H. Usami, K. Takagi, Y. Sawaki, *Chem. Lett.*, 1992, 1405
- (a) K. Takagi, H. Usami, T. Shichi, Y. Sawaki, *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, **218**, 109 (1992); (b) K. Takagi, H. Fukaya, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7469 (1988)
- 志知哲也, 高木克彦, 沢木泰彦, 光化学討論会, 講演予稿集, p.371 (1994)
- C.M. Starks, ed., Phase-Transfer Catalysis, ACS Symposium Series 326, American Chemical Society, Washington DC, 1987
- K. Takagi, B.R. Suddaby, S.L. Vadas, C.A. Backer, D.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7865 (1986); (b) C.A. Backer, J.R. Carvan, T.J. Dannhauser, R.R. Suddaby, K. Takagi, G.L. McLendon, D.G. Whitten, *NATO ASI Ser., Ser. C*, 1987, 214
- K. Takagi, H. Fukaya, N. Miyake, Y. Sawaki, *Chem. Lett.*, 1988, 1053
- K. Takagi, E. Nambara, M. Itoh, H. Usami, T. Imae, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1991, 655
- (a) K. Takagi, M. Itoh, H. Usami, T. Imae, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994, 1003; (b) T. Imae, O. Mori, K. Takagi, M. Itoh, Y. Sawaki, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 579 (1995)
- T. Imae, T. Tsubota, H. Okamura, O. Mori, K. Takagi, M. Itoh, Y. Sawaki, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6064 (1995)