光で反応性を制御する超分子不斉触媒の開発

産業科学研究所　機能物質化学研究分野

准教授 **滝澤 忍**　Researchmap https://researchmap.jp/read0068650

招へい助教 **近藤 健**　Researchmap https://researchmap.jp/300Kondo

研究の概要

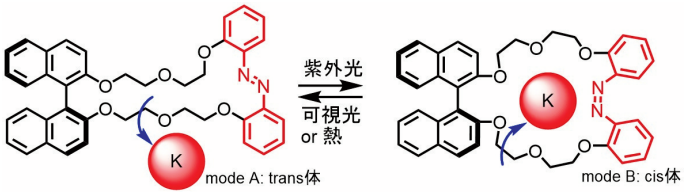
光の波長に応じて環構造が可逆的に変化し、有機触媒活性を調整可能な超分子不斉触媒の開発を行った。本触媒は市販の入手容易な試薬から短工程で合成できるだけでなく、様々な大きさの環構造を触媒内に構築できる。開発した触媒を医薬品中間体として有用な光学活性アミノ酸前駆体の触媒的不斉合成に適用したところ、紫外光照射下では良好な収率かつ高立体選択的に目的生成物を与えた。一方、光を照射しない場合には、触媒活性は大きく低下した。本研究は、固相及び液相に両親媒性を示す不斉相間移動触媒への光応答機能導入の初めての例である。

研究の背景と結果

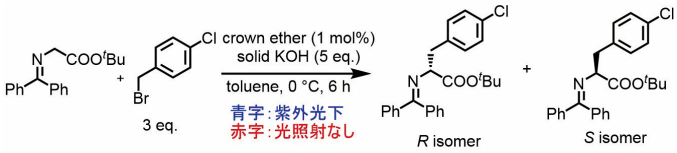
極微量の使用で医薬品や液晶等の高機能性材料を大量供給可能とする触媒的不斉合成において、近年、クリーンな光エネルギーによって触媒構造や触媒活性を制御する光応答型不斉触媒が注目を集めている。光応答型不斉触媒は、様々な波長の光やその照射時間を調整することで、触媒活性や生産性、生成物の立体制御・逆転を目指したオンデマンド合成への応用が期待されている。これまでに光応答機能を有する酸・塩基型触媒や遷移金属触媒は開発されているものの、その合成には多工程を必要とし、社会実装への課題の一つとなっている。今回、安価で入手容易な光学活性ビナフチル骨格と光応答機能を有するアゾベンゼンとをポリエチレングリコール鎖にて連結した光応答型クラウンエーテル系相間触媒を開発した。分光解析から本触媒は、特定の波長に応じて可逆的に環構造が変化することを確認した。水酸化カリウム添加下、グリシンシッフ塩基と臭化ベンジルによるアミノ酸前駆体の不斉合成の触媒として光応答型クラウンエーテルを評価した結果、紫外光照射下では、高収率かつ高立体選択性で目的生成物を与えるのに対し、光を照射しない場合や可視光照射下では、触媒活性の低下が見られた。これは光異性化によって触媒の環構造が変化し、光応答型クラウンエーテルがカリウムカチオンを内包できないことに起因すると考えられる。本研究成果は、世界初の光応答型不斉相間移動触媒としてアメリカ化学会学術誌 ACS Catalysis に掲載された。

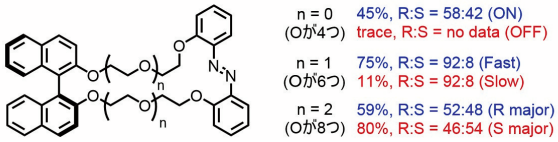
研究の意義と将来展望

持続可能な開発目標 SDGs の達成に向けて、環境低負荷かつ省エネルギー・省資源型のファインケミカルズ合成の必要性はさらに高まっている。本研究で開発した有機触媒は、照射波長により同一触媒から、複数の触媒能を発現可能なため、オンデマンド不斉合成や触媒開発のコスト削減につながる。本研究の光応答型触媒は、光照射による触媒活性の調整だけでなく、生成物の位置選択性や立体選択性の逆転も可能なことが明らかとなりつつある。現在、両鏡像異性体を光の波長制御によって簡便かつ高選択的に作り分ける次世代型不斉合成プロセスの開拓研究を行っている。



Photoswitchable chiral phase transfer catalyst (Azobenezene binaphthyl crown ether)





Photocontrol of reactivity for enantioselective alkylation of glycine Schiff base

特　許	
論　文	Kondo, Masaru; Takizawa, Shinobu; Sasai, Hiroaki et al. Photoswitchable Chiral Phase Transfer Catalyst. ACS Catalysis. 2021; 11 (3): 1863-1867. doi: 10.1021/acscatal.1c00057 Kondo, Masaru; Takizawa, Shinobu; Sasai, Hiroaki et al. Azopyridine-based Chiral Oxazolines with Rare-earth Metals for Photoswitchable Catalysis. Chem. Commun. 2021; 57 (60): 7414-7417. doi: 10.1039/D1CC02602J
参考 URL	https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0040-1706168
キーワード	光応答型触媒、不斉反応、アミノ酸合成、クラウンエーテル