

研究区分	教員特別研究推進 独創・先進的研究
------	-------------------

研究テーマ	光化学反応の不斉触媒化を指向したキラルイオン対会合型ケトン触媒の開発				
研究組織	代表者	所属・職名	薬学部・助教	氏名	山下 賢二
	研究分担者	所属・職名	薬学部・教授	氏名	濱島 義隆
		所属・職名	薬学部・准教授	氏名	江上 寛通
		所属・職名		氏名	
	発表者	所属・職名	薬学部・助教	氏名	山下 賢二

講演題目	光化学反応の不斉触媒化を指向したキラルイオン対会合型ケトン触媒の開発
------	------------------------------------

### 研究の目的、成果及び今後の展望

【研究の目的】ケトンは、エネルギー移動や水素原子引抜きなど多様な触媒作用を示す光触媒として知られており、その汎用性の高さからこれまでに多くの光反応に用いられてきた。一方で、位置や立体の制御を伴う反応に適用された例は殆どない。そのような中、Bachらは基質認識部位と光増感部位(ケトン)を共有結合により連結させた先駆的なキラルケトン触媒を報告した(*Nature* 2005, 436, 1139.)。その後も幾つかのキラルケトン触媒が開発されているが、その全てが共有結合により各部位を連結させる同様の触媒設計である。本設計に基づけば堅牢な不斉場が構築できるが、触媒構造のスクリーニングが困難であり、適用できる反応も限定されてしまう。そこで、本研究では従来の設計指針を刷新し、新たな触媒設計原理を導出することを目的とした。すなわち、基質捕捉と光増感を担う各ユニットをイオン性相互作用により会合させる新たな設計戦略に基づいて、多機能性キラルケトン触媒を創製し、これまで選択性制御が困難とされてきた光化学反応の不斉触媒化を目指した。

【研究成果と展望】今年度はまず、異なる分子構造を有する種々のイオン対型ケトン触媒の光化学的特性を、分光学的および実験的手法を用いて系統的に調べた。さらにそこで得られた知見に基づいて、2-アミノピリジン構造とウレア構造をもつ新たなイオン対型ケトン触媒(A)を創製した(図上)。プロトン化された2-アミノピリジン部位がアニオン受容体として機能し、水素結合と静電的相互作用によりスルホネートを適切な不斉空間に配置するとともに、ウレア部位が基質を捕捉・活性化することで立体選択的な光反応が高効率的に進行することを期待した。実際に本触媒の機能評価を行なったところ、従来の有機光触媒では達成されていない様々な光反応に適用可能であることがわかった。特に、分子内[2+2]光環化反応においては、改善の余地が残されているものの、初めてイオン対型ケトン触媒で不斉誘導が可能であることを示すことができた(図下)。今後は、触媒のX線結晶構造解析や構造活性相関を調べることで構造の最適化を図り、歪みが大きく構築が困難な縮環化合物を高立体選択的に得ることを目指す。

