

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

研究テーマ	キラルイオン対会合型ケトン触媒のライブラリー構築と光反応の立体制御				
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

キラルイオン対会合型ケトン触媒のライブラリー構築と光反応の立体制御

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、レドックス作用といった多様な触媒様式をとることができる特異な光触媒である。ケトンのこれら有望な触媒作用を利用して、反応の位置や立体化学の制御を伴う触媒システムが開発できれば、従来にない分子骨格の構築や高付加価値化合物の効率的合成が可能となる。実際、Bachらは先駆的なキラルケトン触媒(*Nature* **2005**, *436*, 1139.)を開発し、その有用性を示した。この例を端緒として、今日までに幾つかのキラルケトン触媒が開発されてきたが、いずれも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る触媒設計がとられている。こうした設計は、堅牢な不斉場が構築できる一方で、触媒構造の迅速なスクリーニングが難しく、適用できる基質が限られてしまうといった課題がある。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環化反応の不斉触媒化を目指した。

【研究成果と展望】今年度は、エノン基質をエニミニウムイオンとして捕捉することを目的にアンモニウム塩を有する新たなイオン対型ケトン触媒 **A** を設計した(図 a)。実際に、アンモニウム塩の窒素上の置換基(R¹)およびキラルビナフチル骨格の 3, 3' 位の置換基(R²)が異なる種々の触媒 **A** 誘導体を合成し、それらの触媒機能をシナムアルデヒドとジエンとの[2+2]環化付加反応により評価した(図 b)。その結果、最高 10% ee、ジアステレオ比 93:7 で目的の環化生成物を得ることができた。しかし、これ以上の選択性改善には至らなかった。反応後の触媒の回収率が悪かったため、触媒の安定性を確認したところ、光照射下においてアンモニウム部位が分解反応を起こしやすいことがわかった。そこで今後は、触媒の分解よりも目的の反応を効率的に進行させるために反応条件や触媒構造の最適化を行う。また、より高い光安定性を有する官能基を模索し、それらを基質捕捉部位とする新たなイオン対型ケトン触媒の創製も検討する。

