

分子相関化学研究室

教授: 井上佳久、准教授: 森 直、助教: 楊 成

URL: <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~inoken/>

E-mail: inoue@chem.eng.osaka-u.ac.jp

超分子および生体分子を用いるキラル光化学

自然環境と共生可能な化学プロセスの構築は現代化学に課せられた大きな使命の一つです。我々は、光がクリーンな反応試薬であることを利用して、有害な重金属や遷移金属を用いない光化学が本質的に環境調和型プロセスとして次世代の化学の一翼を担うと考え、研究を進めています。

分子は、光の吸収により基底状態から電子的励起状態に上がります。この状態は大変短寿命



ですが、反応性が高く、基底状態とは全く異なる生成物を与えます。また、光反応では分子の熱的励起が不要のため、 -100°C 以下の低温でも室温とあまり変わらない速度で反応が進みます。このような光化学の特徴を最大限活かせるのが、光による不斉合成、つまりキラル光化学です。

不斉合成は現代化学の大きなテーマの一つで、キラル修飾遷移金属触媒による熱的不斉合成や、酵素を用いる生物的不斉合成は、盛んに研究され、またその成果は工業的にも利用されています。

光による不斉合成、キラル光化学は、これら既存の熱的および生物的不斉合成を補完あるいは代替する新しい不斉合成法として期待され、光化学だけでなく、分子認識、不斉合成、超分子化学、生体機能関連化学などさまざまな分野の研究者が積極的に取り組んでいます。中でも、少量のキラル光増感剤を用いてたくさんのキラル生成物を得られる不斉光増感反応は、合成的に見てもっとも有望と考えて重点的に研究し、温度、圧力、溶媒といったさまざまな環境因子によって、生成物の光学収率がきわめて鋭敏に変化するだけでなく、これらの因子によって生成物のキラリティーの反転まで起きることを見い出しました。つまり、同じキラル増感剤を用いながら、温度、圧力、溶媒などのいずれか一つの環境因子を変化させるだけで、右手型と左手型の分子を作り分けることが出来ることを初めて明らかにしました。

このような前例を見ない生成物キラリティーの反転が起きるのは、これらの環境因子によって励起状態錯体における分子間のキラル情報伝達過程がダイナミックにコントロールされているためであると考えられます。実際、反応の遷移状態における自由度の指標であるエントロピー差は、これらのダイナミックな構造変化を伴う系では、右手型と左手型の分子を生じる際に大きな違いを与えることが明らかになっており、この系では分子情報伝達ダイナミクスの制御が鍵となることが明らかになりました。

現在、このような知見の論理的展開として、もともと低エントロピー環境が構築されているキラルな超分子や生体分子系を利用した超分子・生体分子キラル光化学の研究を展開しています。具体的には、キラルな光反応場を提供してくれる無機から有機さらにはバイオ超分子系として、キラル修飾ゼオライト、シクロデキストリン、ヒト血清アルブミン(HSA)などのタンパク質、核酸(DNA/RNA)を用いたキラル光化学に取り組んでいます。このような低エントロピー環境下では効率的な光エネルギー移動とキラル情報伝達が可能になり、高い光学収率が期待できます。



HSA

一方、エントロピー因子がより顕著に現れ、キラル情報伝達のダイナミック制御が可能になると考えられるのが、超臨界流体です。さらに、超臨界二酸化炭素は環境にやさしい反応媒体として知られています。すでに、超臨界流体中でのキラル光化学反応を行い、亜臨界から超臨界にはいる領域で不斉収率の飛躍的な向上を達成しています。

キラル分子情報のダイナミック制御を目指して、超分子・生体分子系と超臨界系というエントロピー的に全く正反対の環境下でのキラル光化学に取り組んでおり、いずれもバイオ環境化学の確立に大きく貢献するものと考えています。

主な成果 (2007)

- (1) Supramolecular Chirality Recognition and Sensing, M. V. Rekharsky and Y. Inoue, In *Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*; K. Ariga and H. S. Nalwa, Eds.; American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, CA, 2007; Chapter 31.
- (2) *Supramolecular Photochemistry*, V. Ramamurthy and Y. Inoue, Eds., Wiley, NY, in press.
- (3) Chirality Sensing Supramolecular Systems, G. A. Hembury, V. V. Borovkov and Y. Inoue, *Chem. Rev.*, **107**, in press (2007).
- (4) Highly Enantiomeric Supramolecular [4+4] Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Mediated by Human Serum Albumin, M. Nishijima, T. Wada, T. Mori, T. C. S. Pace, C. Bohne and Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3478-3479 (2007).
- (5) Inherently Chiral Molecular Clips: Synthesis, Chiroptical Properties and Application to Chiral Discrimination, G. Fukuhara, S. Madenci, J. Polkowska, F.-G. Klärner, Y. Origane, T. Mori, T. Wada and Y. Inoue, *Chem. Eur. J.*, **13**, 2473-2479 (2007) [Cover picture].
- (6) Supramolecular Photochirogenesis with Biomolecules. Mechanistic Studies on the Enantiodifferentiation for the Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Mediated by Bovine Serum Albumin, M. Nishijima, T. C. S. Pace, A. Nakamura, T. Mori, T. Wada, C. Bohne and Y. Inoue, *J. Org. Chem.*, **72**, 2707-2715 (2007) [Cover picture].
- (7) Supramolecular Chirogenesis in Bis-Porphyrins: Interaction with Chiral Acids and Application for the Absolute Configuration Assignment, P. Bhyrappa, V. V. Borovkov and Y. Inoue, *Org. Lett.*, **9**, 433-435 (2007).
- (8) A New Class of Chiroptical Molecular Switches Based on the Redox Induced Conformational Changes, R. Rathore, M. Fukui, T. Mori and Y. Inoue, *Org. Lett.*, in press (2007).
- (9) Dynamic Switching between Single- and Double-Axial Rotaxanes Manipulated by Charge and Bulkiness of Axle Termini, C. Yang, N. Selvapalam, Y. Origane, T. Mori, T. Wada, K. Kim and Y. Inoue, *Org. Lett.*, in press (2007).
- (10) Synthesis and Characterization of Silica Nanotubes with Radially Oriented Mesopores, Y. Yu, H. Qiu, X. Wu, H. Li, Y. Li, Y. Sakamoto, Y. Inoue, K. Sakamoto, O. Terasaki and S. Che, *Adv. Funct. Mater.*, in press (2007).
- (11) Axial Chirality in 2,2'-, 3,3'-, and 4,4'-Biphenol Ethers. Circular Dichroism Investigated by Experiment and Time Dependent Density Functional Theory. T. Mori, Y. Inoue and S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, in press (2007).
- (12) Quantum Chemical Study on the Circular Dichroism Spectra and Specific Rotation of Donor-Acceptor Cyclophanes, T. Mori, Y. Inoue and S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, in press (2007).
- (13) Enantiodifferentiating Anti-Markovnikov Photoaddition of Alcohols to 1,1-Diphenyl-1-alkenes in Sub- and Supercritical Carbon Dioxide, Y. Nishiyama, M. Kaneda, S. Asaoka, R. Saito, T. Mori, T. Wada and Y. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, in press (2007).
- (14) Controlled Diastereoselectivity at the Alkene-Geometry through Selective Encapsulation: *E-Z* Photoisomerization of Oxazolidinone-Functionalized Enecarbamates within Hydrophobic Nano-Cavities, H. Saito, J. Sivaguru, S. Jockusch, J. Dyer, Y. Inoue, W. Adam and N. J. Turro, *Chem. Comm.*, 819-821 (2007).
- (15) Regioselective [2+2]-Photocycloaddition Reactions of Chiral Tetronates – Influence of Temperature, Pressure, and Reaction Medium, M. Fleck, C. Yang, T. Wada, Y. Inoue and T. Bach, *Chem. Comm.*, 822-824 (2007).
- (16) Supramolecular Enantiodifferentiating Photoisomerization of Cyclooctene with Modified β -Cyclodextrins: A Critical Control by Host Structure, R. Lu, C. Yang, Y. Cao, Z. Wang, T. Wada, W. Jiao, T. Mori and Y. Inoue, *Chem. Comm.*, in press (2007).
- (17) A remarkable stereoselectivity switching upon solid-state versus solution-phase enantiodifferentiating photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylic acid mediated by native and 3,6-anhydro- γ -cyclodextrins, C. Yang, M. Nishijima, A. Nakamura, T. Mori, T. Wada and Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4357-4360 (2007).