

アゾベンゼン連結ビス(トリチルアルコール)の光応答性触媒機能

大学院先導機構 特任助教 氏名 今堀龍志
大学院自然科学研究科 教授 氏名 栗原清二
大学院自然科学研究科 前期課程 氏名 山口 令

【目的】酵素のアロステリック制御に代表される外部刺激による分子レベルでの機能制御は、自然界における重要な制御機構の一つである。近年、高機能性先端素材として刺激に応じて機能を切り替えるスマートマテリアルが注目を集め、刺激応答性の分子を活用した機能性マテリアルの開発が盛んに進められている。一方、刺激によって活性を切り替える刺激応答性触媒は、生合成様のマルチ触媒システムの構築等、より高度な化学変換の実現が期待されているが、その開発は限られている。¹⁾ 我々は、広い適用範囲を有する刺激応答性触媒の開発を目指し、二つ以上の機能が集積し、協同的に機能することで触媒活性を発現する多官能性有機分子触媒に着目した新たな刺激応答性触媒の開発を行った。

【方法】外部刺激によって可逆的な構造変化を誘起する刺激応答性部位を二官能性分子の核に導入し、官能性部位の集積と発散を外部刺激によって操り触媒活性を切り替える刺激応答性協同機能触媒を設計した。外部刺激として光、光応答性部位にアゾベンゼン、官能性部位に酸性官能基であるトリチルアルコールを選択したアゾベンゼン連結ビス(トリチルアルコール) **1a** (Ar = Ph, Figure 1)を合成し、PⁿBu₃を共触媒とする Morita-Baylis-Hillman 反応における光応答性の協同機能酸触媒機能を評価した。

【結果と考察】2-シクロペンテノン
を基質とする 3-フェニルプロパナールとの Morita-Baylis-Hillman 反応 (THF 中、20°C、2時間)において、**1a** は光応答性の触媒活性を示した。二つの水酸基が離れた位置にある停止型の *trans-1a* (20 mol%) は、触媒無し
の条件 (収率 26.5%)

から十分な反応加速を示さなかった (収率 35%、8.5%加速)。一方、二つの水酸基が近接する活性型の *cis-1a* は、大きな加速効果を示した (収率 81%、54.5%加速)。適切な光を照射することで *trans-1a* と *cis-1a* の可逆的な異性化が可能であり、光応答性の酸触媒機能が実現された。現在、推定した光応答性の協同機能機構の検証を行っている。

Reference

1) Stoll, R. S.; Hecht, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054-5075.

(第 28 回日本薬学会九州支部大会、福岡、2011. 12.)

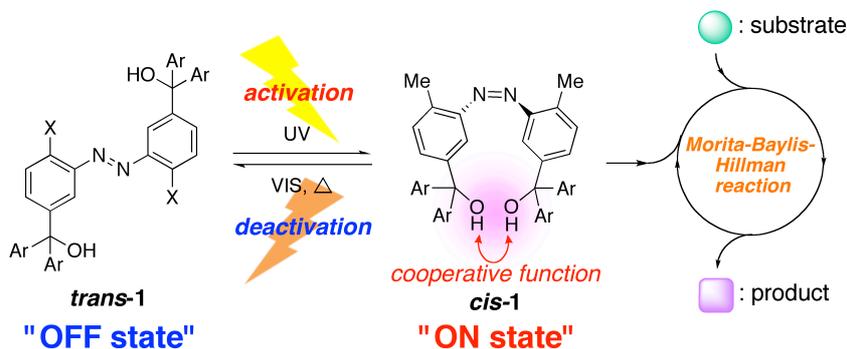


Figure 1. Azobenzene-tethered bis(trityl alcohol) as a Photoresponsive cooperative acid catalyst for Morita-Baylis-Hillman reaction