

# 【基盤研究(S)】 大区分E



## 研究課題名 キラル分子を光学活性体として得る革新的手法 DYASIN の開発

九州大学・先導物質化学研究所・教授

ともおか かつひこ

友岡 克彦

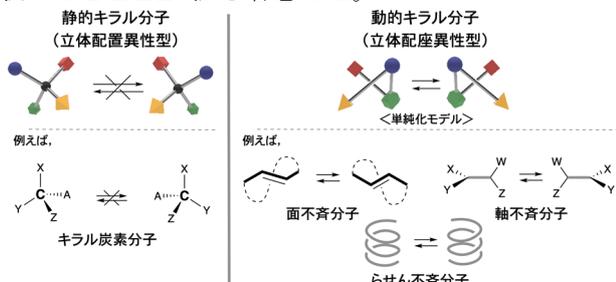
研究課題番号： 20H05677 研究者番号：70207629

キーワード： 動的な不斉誘起、光学活性体、動的キラル分子、静的キラル分子、外的キラル因子

### 【研究の背景・目的】

キラル分子の一方のエナンチオマーのみを選択的に手に入れることは有機化学の長年にわたる重要課題であり、これまでに膨大かつ様々な手法が開発されてきた。それら既存の手法の大半は、光学分割、もしくは、不斉合成のいずれかであった。これに対して本研究では、第3の方法として動的キラル分子の利用を要とする新手法：DYASIN (ダイアシン)法 [dynamic asymmetric induction (動的な不斉誘起法)]を開発し、それを用いて多様な光学活性キラル分子の簡便調製を目指す。

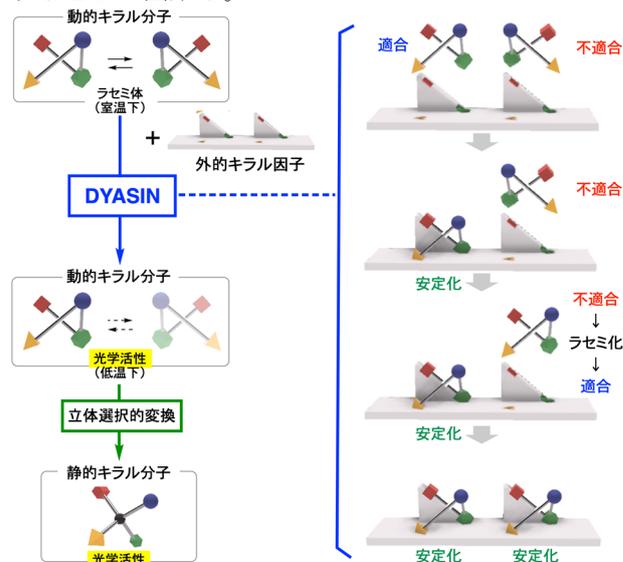
最も代表的なキラル分子であるキラル炭素分子のキラリティーは、炭素周りの「立体配置の違い」によって発現し、その立体化学は熱的に安定であり言わば「静的キラル分子」である。一方、キラル分子には面不斉分子、軸不斉分子、らせん不斉分子などの「立体配座の違い」によるキラリティーを有するものも数多く存在する。それらの中には分子内の結合が回転する、もしくは結合角が変化するというエネルギー障壁が比較的低い立体配座変換によって一方のエナンチオマーから他方のエナンチオマーに変化する分子、言わば「動的キラル分子」に分類されるものも多い。そのような動的キラル分子は従来、「簡単にラセミ化してしまう不安定なキラル分子」と否定的に捉えられることが多く、有機合成化学の観点からは「扱いづらく合成的価値は低い」と見なされてきた。一方、肯定的に捉えるならば、「動的キラル分子のキラリティーはしなやかで外的因子の影響を受けやすい」と評することも出来る。その観点から我々はDYASIN法を着想した。



### 【研究の方法】

DYASINの原理は「動的キラル分子のしなやかな立体化学を外的キラル因子の影響によって変化させ、エナンチオマーの存在比を偏らせて光学活性体とする」というものである。その操作は「ラセミ体の動的キラル分子を適切な溶媒に溶かし、それに固体の外的キラル因子を混ぜて静置する。その後、外的キラル因子を濾別する」と至極簡単である。動的キラル分子と外的キラル因子の相互作用の大きさはエナンチオマーによって異なるために、動的キラル分子のエナンチオマーの存在比に偏りが生じて光学活性になる。なお、DYASINで得られた光学活性な動的キラル分子はそのままではラセミ化してしまうので、速やか、かつ立体選択的に静的キラル分子に変換してキラリティーを定着させる。動的キラル分子とその変換法は多様であり、両者の組み合わせによって多種多様な静的キラル分子を光学活性体として調製することが出来る。

動的キラル分子と外的キラル因子の相互作用の大きさはエナンチオマーによって異なるために、動的キラル分子のエナンチオマーの存在比に偏りが生じて光学活性になる。なお、DYASINで得られた光学活性な動的キラル分子はそのままではラセミ化してしまうので、速やか、かつ立体選択的に静的キラル分子に変換してキラリティーを定着させる。動的キラル分子とその変換法は多様であり、両者の組み合わせによって多種多様な静的キラル分子を光学活性体として調製することが出来る。



### 【期待される成果と意義】

技術面では、従来の光学分割法、不斉合成法と相補的な新しいキラル工学の確立が期待される。なお、DYASIN法は室温下、空気雰囲気下に簡便に行うことができ工業化にも適している。学術面では動的キラル分子の立体化学挙動の精査、DYASINの機構研究等を通じてキラル分子化学の学理探求が進むことが期待される。

### 【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

1. Preparation of Enantioenriched Chiral Organic Molecules by Dynamic Asymmetric Induction from Outer Chiral Source. Igawa, K.; Kawasaki, Y.; Ano, Y.; Kashiwagi, T.; Ogawa, K.; Hayashi, J.; Morita, R. Yoshioka, Y.; Uehara, K.; Tomooka, K. *Chem. Lett.* **2019**, 48, 726-729.

### 【研究期間と研究経費】

令和2年度—令和6年度 152,800千円

### 【ホームページ等】

<http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/tomooka/>  
ktomooka@cm.kyushu-u.ac.jp