

令和5年10月1日発行(毎月1回1日発行) 通巻869号 昭和15年4月18日第3種郵便物認可 CODEN:KAKYAU ISSN 0451-1964

C H E M I S T R Y

化学

OCTOBER
2023
Vol.78

10

解説 • Research article

口腔がんの 早期発見センサ の開発

解説 • Research article

ミッシング・プラスチックの謎 プラスチックごみの行方を追う

解説 • Research article

DNAナノポアを人工細胞膜 に挿入する新技術

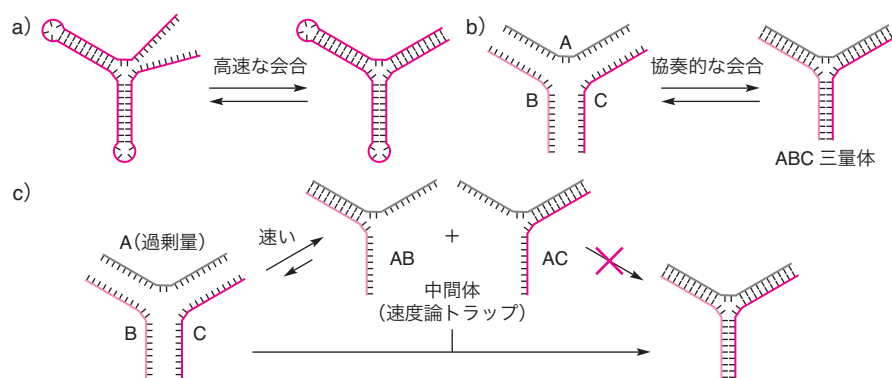


図1 ナノシステムのモデルとしてのDNA構造体の設計

a) 単成分(1本の鎖)からなるDNA構造体, b) 複数成分(3本の鎖)からなるDNAの構造体, c) 構造体形成における速度論制御の例。図は $[A] \gg [B], [C]$ のとき。

状態が優先的に形成され、B鎖とC鎖が消費されてしまうためにそのまま三量体にはなれず、三量体の形成反応は二量体の解離が律速となる。つまり中間体が速度論トラップとなるため、A鎖の濃度を増加させると三量体形成速度に影響を与えることなく、中間体 $AB \cdot AC$ の形

成を促進させられるのに対し、B鎖とC鎖の濃度を増加させると三量体形成を促進できることが確認された。同様の制御は特定の場所への変異導入でも実現可能なことがわかった。さらに複雑な触媒ナノシステムのモデルとして、RNA切断活性をもつDNA(DNAzyme)を断片化

し、機能を人工的に進化させたシステムを構築することにも成功しており、この断片化戦略の単純さと有用性を証明した。

天然のタンパク質は、単量体のものと多量体のものがそれぞれ進化してきたため、構成分子の数による影響か否かを切り分けて評価することが不可能だった⁵⁾。この論文ではDNAの自己集合特性に着目し、これまで明らかにされてこなかったナノシステムの多成分化による利点と欠点を明確に示すことに成功した。このような多成分戦略は、すでに存在するナノシステムを分割するだけで実現できるため、新たな構成要素をゼロから設計するよりも容易で優れた手法である。

【名古屋大学大学院工学研究科】

1) B. A. Grzybowski, W. T. S. Huck, *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 585 (2016). 2) M. Lynch, *Mol. Biol. Evol.*, **29**, 1353 (2012). 3) A. S. Pillai et al., *Nature*, **581**, 480 (2020). 4) J. P. Sadowski et al., *ACS Nano*, **8**, 3251 (2014). 5) L. N. Kinch et al., *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **12**, 400 (2002).

注目の論文

Synthetic Organic Chemistry

“可視光”をエネルギー源とする不斉合成 キラル対アニオンが制御する不斉光触媒反応

Tanaka Kenta
田中 健太

“Asymmetric Counteranion-Directed Photoredox Catalysis,” S. Das, C. Zhu, D. Demirbas, E. Bill, C. K. De, B. List, *Science*, **379**, 494 (2023).

近年、光エネルギーを活用する有機合成反応が注目されている。キラルなリン酸誘導体(IDPi)をカウンターアニオンとするイオン性有機フォトレドックス触媒を利用することにより、可視光照射下スチレン類のエナンチオ選択的[2+2]光環化付加反応に成功した。

地球環境問題への世界的な関心の高まりから、近年環境に対する負荷を軽減しようとする新たな合成プロセスの開発が試みられている。そのなかでも、「光エネルギー」を利用した合成反応は地球上に無尽蔵に降り注ぐエネルギー源であ

る太陽光の活用につながることから注目を集めている。地上に届く太陽光の各波長領域の強度分布は紫外光6%、可視光52%、赤外光42%で構成されており、可視光が半分以上の割合を占めている。そのため、可視光を利用した新たな合成反応の開発は、クリーンで持続可能な社会の実現のために重要と考えられる。

2008年に可視光を光源として利用できるフォトレドックス触媒反応がMacMillanらによって報告されて以降、有機合成化学分野では可視光を用いた合成反応が活発に研究されている^{1,2)}。最近では不斉触媒反応への応用も精力的に進められており、おもにフォトレドックス触媒サイクルと不斉触媒サイクルの協働により不斉を制御するアプローチが検討

されてきた³⁾。一方、Listらのグループはイオン性フォトレドックス触媒(PC⁺)のカウンターアニオンにキラルなアニオン(*X)を用いることで、一つの触媒サイクルで不斉を制御する新たなアプローチを報告した(図1a)。すなわち、①可視光によりキラルなカウンターアニオンをもつフォトレドックス触媒(PC⁺*X)が励起状態となる(PC⁺*X)*。②その後、フォトレドックス触媒が基質(sub)を1電子酸化することによりラジカルカチオン(sub⁺)を与える。③このラジカルカチオンがキラルなカウンターアニオン(*X)とイオンペアを組むことで不斉反応場が構築され、もう一つの基質(sub2)と反応することによりキラルな生成物のラジカルカチオン(*pdt⁺)を与える。④最後にこれが1電子還元されることで、キラルな生成物(*pdt)を与えるとともにフォトレドックス触媒が再生するというアプローチである。

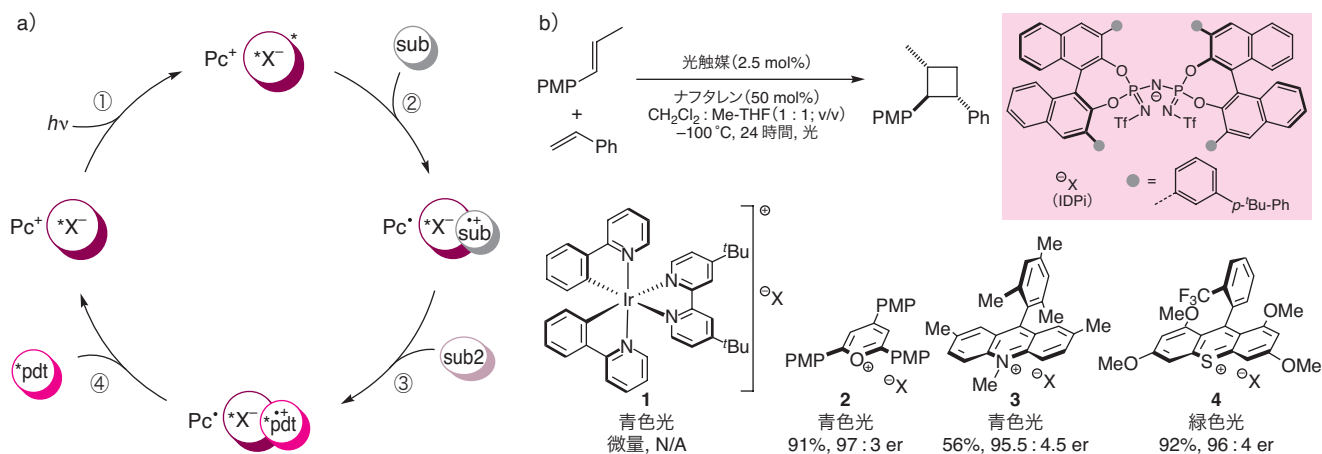


図 1 可視光を利用したイオン性フォトレドックス触媒による不斉光触媒反応

a) キラルなカウンターアニオンをもつイオン性フォトレドックス触媒の触媒サイクル。b) IDPi をカウンターアニオンとするイオン性フォトレドックス触媒によるスチレン類のエナント選択的クロス[2+2]光環化付加反応。

List らはこれまで酸性度の高いキラルなイミドジホスホルイミド酸触媒 (IDPi) を独自に開発している。IDPi は Brønsted 酸触媒としての活用のみならず、キラルなカウンターアニオンとしても優れた機能を発揮し、カウンターアニオンが制御する不斉触媒反応の開発に成功している^{4,5)}。このような背景を踏まえ、IDPi をカウンターアニオンとするイオン性フォトレドックス触媒を用いたスチレン類のエナント選択的クロス [2+2] 光環化付加反応を検討した (図 1 b)。その結果、遷移金属を含むフォトレドックス触媒 **1** では反応が効率的に進行しな

かったものの、酸化力の高い有機フォトレドックス触媒 **2** ~ **4** では円滑に反応が進行し、高エナント選択的に目的とするシクロブタンを得ることに成功した。カウンターアニオンとして IDPi よりも塩基性の強いものを用いた場合には反応が進行しないことから、エナント選択性のみならず反応の進行にも IDPi が重要な役割を果たしていることが示唆された。この反応は官能基許容性が高く、電子求引基や電子供与基を含む多様なスチレン誘導体にも適用可能である。

ここでは可視光を光エネルギー源としたキラルなカウンターアニオンが制御す

る新しいアプローチでの不斉光触媒反応を紹介した。この研究は可視光照射下におけるラジカルイオンを経由したさまざまな不斉触媒反応への展開が期待できる。2008 年から始まったフォトレドックス触媒反応の化学は今なお急速に進化を遂げており、今後の発展がますます楽しみです。

【岡山大学異分野基礎科学研究所】

1) D. A. Nicewicz et al., *Science*, **322**, 77 (2008). 2) N. A. Romero et al., *Chem. Rev.*, **116**, 10075 (2016). 3) W. Yao et al., *ChemCatChem*, **14**, e202101292 (2022). 4) S. Lee et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 2156 (2017). 5) R. Properzi et al., *Nat. Chem.*, **12**, 1174 (2020).

注目の論文

金属のように電気を流す非晶質な導電性配位高分子
これまでの理論では説明できない!? 不思議な現象を観測

“Intrinsic Glassy-Metallic Transport in an Amorphous Coordination Polymer,”
J. Xie, S. Ewing, J.-N. Boyn, B. Cheng, A. S. Filatov, T. Ma, N. Zhao, R. Itani, X. Sun, H. Cho, S. N. Patel, D. V. Talapin, J. Park, D. A. Mazziotti, J. S. Anderson, *Nature*, **611**, 479 (2022).

導電性高分子材料で高い導電率を得る

Electronic Materials

Akiyoshi Ryohei
秋吉 亮平

には、化学ドーピング処理や高い構造周期性が必要不可欠だった。非晶質でありながら金属のように電気を流すまったく新しい導電性高分子材料の開発に成功した。

ホリアセチレンに代表される導電性高分子は、スマートフォンのタッ

チパネルや有機 EL ディスプレイに応用されるなど、現代のエレクトロニクス社会に欠かせない材料群である¹⁾。しかし、その導電性は化学ドーピング処理 (電子受容体・電子供与体の添加) によって注入された電荷キャリアが担っているため²⁾、湿気、高温、酸や塩基に曝されると導電率が著しく低下するなど安定性に課題がある。加えて、導電性高分子は成形加工プロセスで構造の周期性に乱れが生じ、デバイス性能の低下につながる。そのため、非晶質かつドーピングさ