

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-8. 光反応場
小項目	1-8-2. 超分子系の光反応

<p>概要</p> <p>超分子光反応は、均一系に比較して弱い相互作用の協同効果などに基づく、高選択的、高効率な反応空間構築を実現するナノリアクターや超分子系ホストを利用した光反応制御法の一つで、特にキラル超分子を用いた超分子不斉光反応は近年重要な分野となっている。励起状態相互作用のみならず基底状態相互作用を利用し、光反応を制御する超分子光化学反応では、収率・選択性の向上に加え、低エントロピー環境等に基づく均一系とは大きく異なる反応性・選択性も報告され、新しい光反応制御法として基礎・応用両面から一層の研究発展が期待される。</p>	<p>光反応基質 → 超分子錯体 → 生成物</p> <p>超分子ホストの例</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>修飾ゼオライト</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>ナノ多孔材料</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>キラルテンプレート</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p>シクロデキストリン</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>ナノカプセル</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>DNA</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>タンパク質</p> </div> </div>
<p>現状と最前線</p> <p>電子の励起状態を経由して反応が進行し、広い温度範囲で反応機構が変化することなく、多環化合物や高歪み化合物など、特異な構造を有する化合物を一段階で合成できるなどの優れた特徴を有する光合成は、熱的合成と相補的な合成法として注目されている。しかし、二分子系反応や増感反応、そして光による不斉合成法、不斉光化学反応においては、反応選択性や反応効率を決定する最も重要な因子である励起状態相互作用は、励起状態寿命が短く、また励起状態相互作用も多くの系で強くはないため、一般的に効率良い反応制御は困難であると考えられてきた。</p> <p>一方、近年均一系より高効率な反応空間の構築を目的としたナノリアクターや超分子系ホスト化合物が注目されている。これら分子レベルのナノサイズ空孔系を有する規制反応空間においては、①局所濃度が向上する”濃度効果”、②分子間距離が接近する”距離効果”、③分子の散逸が抑制される”カゴ効果”、④”溶媒和や熱振動の減少”などの寄与により、大きな距離依存性を示す水素結合や、カチオン-π相互作用、van der Waals 相互作用などの弱い相互作用が、均一系に比較して、協同的かつ効果的に反応制御に寄与することが報告されている。</p> <p>超分子光反応は、上記光反応と超分子化学の特徴を融合し、励起状態相互作用のみならず、</p>	

基底状態相互作用を利用して高効率・高選択的光反応の制御を実現する新しい方法論である。

超分子光反応は、立体選択性や収率の向上を目的とした光合成系への適用も報告されているが、主に検討されているのは光による不斉合成、不斉光化学反応系への適用であり、キラル超分子などを不斉反応場とする超分子不斉反応が代表的である。超分子不斉光化学反応系におけるキラル超分子ホスト分子としては、キラル修飾ゼオライトやメソポーラスシリカ、シクロデキストリンや金属錯体を用いたナノカプセルなど、多様な合成系分子が報告されている。また、最近、単純な構造を有する低分子キラルテンプレートを用いた不斉光反応が報告され、基底状態相互作用や光反応結果の解析も容易で、キラルテンプレートの合理的な設計・合成指針の確立も期待される系として注目されている。さらに生体高分子である、二重らせん DNA や、血清アルブミンなどのタンパク質を反応場とする超分子不斉光反応系も報告されている。蛋白質を不斉反応場とする熱的不斉合成は既に多く検討されており、比較的高い光学収率も報告されているが、熱反応が進行する高温において、蛋白質の変性や構造安定性の低下が誘起され、蛋白質構造が安定な低温においては熱反応が進行しないという、本質的で相反する重大な問題が存在し、有効な不斉合成法とは成り得ていない。一方、光不斉反応では、生体高分子の高次構造・不斉反応場が安定に存在する低温においても反応は十分に進行すると共に、生体高分子の吸収がなく、光反応基質のみが吸収する波長の光を選択照射する事により、生体高分子不斉反応場にダメージを与えることなく不斉光化学反応が進行することが報告され、生体高分子を活用した有効な合成法として期待されている。

従来、熱的不斉合成に比較して一般的に低い光学収率しか得られなかった不斉光化学反応でも、超分子不斉光化学反応を適用することにより 90%程度の光学収率が報告され、効果的な光反応制御法として注目されている。さらに、規制反応空間内での光反応の温度依存性の検討から、均一溶液系とは大きく異なる温度依存性を示す系も報告され、規制反応空間中における低エントロピー環境も提案され、新しい微視的環境因子による光反応制御の観点からも興味を持たれている。

このように超分子光反応は、主に「基底状態における分子認識」に主眼が置かれていた超分子化学と、光反応を融合した文字通り境界領域の新しい研究分野である。世界的に多くの優れた研究者が参入してきているが、日本はこの分野における先導的立場にあると考えられており、今後基礎・応用両面で一層オリジナリティーに富むグローバルスタンダードと成り得る優れた研究を重ね、先導的立場を確保し続ける必要があると考える。

将来予想と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

現在多くの系で基質に対し当量以上必要なキラルホスト・不斉補助剤の当量数の低減、超分子形成光反応基質の選択励起などを用いた真の触媒的不斉合成へ展開

繰り返し再利用可能な生体高分子キラル反応場を開発し、生分解性で不斉修飾金属触媒などと比較して格段に環境負荷が少なく、クリーンなエネルギーソースである光を駆動力とする 21 世紀環境調和型反応システムの構築

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

超分子（不斉）光反応適用基質の拡大

キラル超分子ホストのラショナルデザイン法の確立

超分子（不斉）光化学反応生成物の医薬品など実用化合物への応用展開

キーワード

・規制反応空間・基底状態相互作用・光反応制御・不斉光化学反応・弱い相互作用・低エントロピー環境

(執筆者：和田健彦)