

アゾベンゼンを基盤とする光応答性協同機能酸触媒の開発

Development of Azobenzene-based Photoresponsive Cooperative Acid Catalysts

今堀龍志¹、山口令²、栗原清二² (熊大院先導機構¹、熊大自然)

外部刺激によって反応性を切り替える刺激応答性の分子触媒は、反応系中での化学反応制御や複数種触媒共存によるマルチ触媒システムの構築を可能にし、従来までの単一反応性の分子触媒では実現困難な新たな化学変換を展開する可能性を有する。本研究では、クリーンで非侵襲性かつ多様性の獲得が容易な光を刺激として用いて触媒活性を切り替える、光応答性触媒の開発を目的とする。

広い適用性を有し、一般的な触媒開発が可能な光応答性分子触媒の開発を目指し、近年発展目覚ましい多官能性分子触媒に着目した。複数の触媒機能性部位が協同的に働く多官能性触媒に光応答性の構造変化を導入することで、触媒機能性部位の集積/発散による協同機能の制御から触媒活性を切り替える光応答性協同機能触媒を設計した。

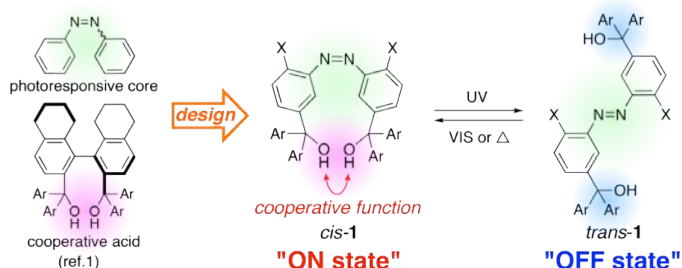


Figure 1. Design of photoswitchable cooperative acid catalyst

光応答性の構造変化は、大きな可逆的光異性化を実現するアゾベンゼンを触媒の核として用いることで実現し、多官能性には単純な二官能性触媒から協同機能型の水素結合触媒 (協同機能酸触媒) として知られるビス (トリチルアルコール)¹⁾ を採用した。アゾベンゼンの *cis* 体において、二つのトリチルアルコール部が集積することで協同機能酸として機能発現し、*trans* 体となることでトリチルアルコール部の発散によって機能停止する光応答性協同機能酸触媒の開発を行った (Figure 1)。

目的とするアゾベンゼン連結ビス (トリチルアルコール) 触媒 **1** を合成し、可逆的な *trans-1/cis-1* 光異性化挙動を分光学的手法によって確認した。その後、種々の酸触媒反応に適用し、光応答性の触媒活性を評価した。検討の結果、触媒 **1a** (X = Me, Ar = Ph) は、ホスフィンを求核触媒として用いる Morita-Baylis-Hillman (MBH) 反応において興味深い光応答性の触媒活性を示すことが明らかとなった (Figure 2)。²⁾ 本発表では、触媒の最適化、反応機構解析について詳細を述べる。

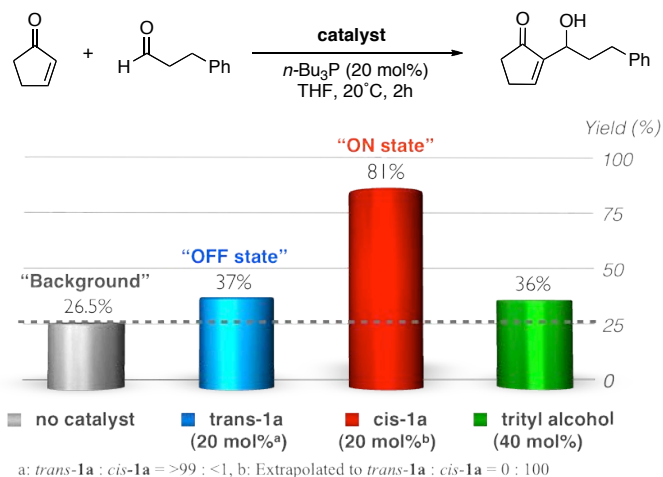


Figure 2. Photoresponsive catalyst activity of **1** in MBH reaction

<参考文献>

- 1) A. K. Unni, N. Takenaka, H. Yamamoto, V. H. Rawal, *J. Am. Soc. Chem.* **2005**, *127*, 1336–1337.
- 2) T. Imahori, R. Yamaguchi, S. Kurihara, submitted.

発表者紹介

氏名 山口 令 (やまぐち りょう)
所属 熊本大学大学院自然科学研究科
物質生命化学専攻 (栗原研究室)
学年 修士1年
研究室 熊本大学大学院先導機構 今堀研究室

