

金属配位を活用したタンパク質系新規超分子不斉光反応系の構築

(¹ 東北大多元研・² 阪大院工) ○金澤なぎさ¹・程 岩¹・西嶋政樹¹・森 直²・荒木保幸¹・和田健彦¹

Construction of asymmetric coordination space of biopolymer mediated supramolecular asymmetric photochirogenesis

(¹*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University,* ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Nagisa Kanazawa,¹ Cheng Yan,¹ Masaki Nishijima,¹ Tadashi Mori,² Yasuyuki Araki,¹ Takehiko Wada¹

The biopolymers, especially proteins, possessing chiral binding pockets for guest molecules, are of particular interest as potential chiral reaction cavities and/or fields for supramolecular asymmetric photoreaction (SMAP), although such an approach has not extensively been investigated. We have employed Bovine, Human, Porcine, Canine Serum Albumin (BSA, HAS, PSA, CSA) as chiral supramolecular photoreaction media and anthracenecarboxylate derivatives (AC) as substrates. The photocyclodimerization of ACs was performed in aqueous buffer solutions in the presence of CSA to give the [4+4] cyclodimers with high enantioselectivities of up to 96% ee and PSA to give the antipodal AC dimer with up to 90% ee. However, little is reported about metal coordinated proteins. In this study, we tried to extend our strategy to SMAP mediated by metal coordinated asymmetry scaffold with biopolymers.

Keywords : Metal Coordination, Supramolecular, asymmetric reaction, coordination asymmetry, Photochirogenesis

我々は、熱的不斉合成を補完しうる不斉合成法として生体高分子をキラル反応場として活用する超分子不斉光反応 (SMAP) を提案・検討してきた。具体的には血清アルブミン (SA) を用いた 2-アントラセンカルボン酸 (AC) の超分子不斉光二量化反応系を中心に詳細に検討してきた¹。その結果、犬 SA を用いた系で 97 % の鏡像体過剰率 (ee) が得られ、豚 SA 系では対掌体が 92% ee で得られ、SA が有効な反応場として機能することを明らかとした。さらに 2,6-アントラセンジカルボン酸 (AD) の SMAP も検討し、*anti*、*syn* 型各々 90% ee 以上で得られ、さらにナフタレン環を有する新奇二量体 (*Slip Dimer*) も 98% ee で得られ、SMAP が有効な不斉合成法であることを実証した。

本研究ではタンパク質を金属配位スカッホールドとして活用する「配位アシンメトリー非対称空間キラル反応場」の構築と、超分子不斉光反応場としての活用を検討した。具体的には、既に基礎的知見を得ているヒト血清アルブミン (HSA) を、金属配位スカッホールド・キラル空間として選択し、銅や亜鉛、ニッケルなど金属イオンの結合特性を検討し、積極的な不斉反応場構築に取り組んだ。次に、金属あるいは配位子に高い親和性を示す光反応基質、特にアントラセン誘導体を選択し、生体高分子系配位アシンメトリー非対称空間への基質取り込み挙動や相互作用を検討した後、超分子不斉光反応を検討したので報告する。

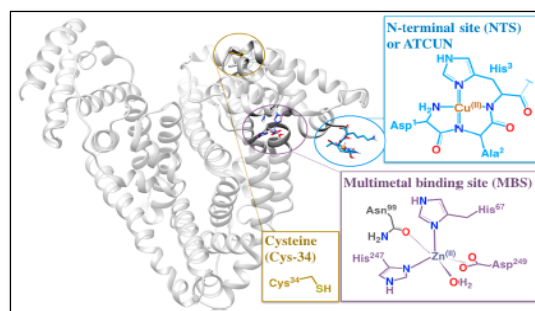


Fig. 1 Metal coordination to HSA. (K.L.Haas *et al.* *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15057.)