

結晶スポンジ法を用いた酵素的不斉ハロ環化反応の研究

(分子研¹・東大院工²) ○三橋 隆章¹・Jiazhuo Chen^{1,2}・藤田 誠^{1,2}

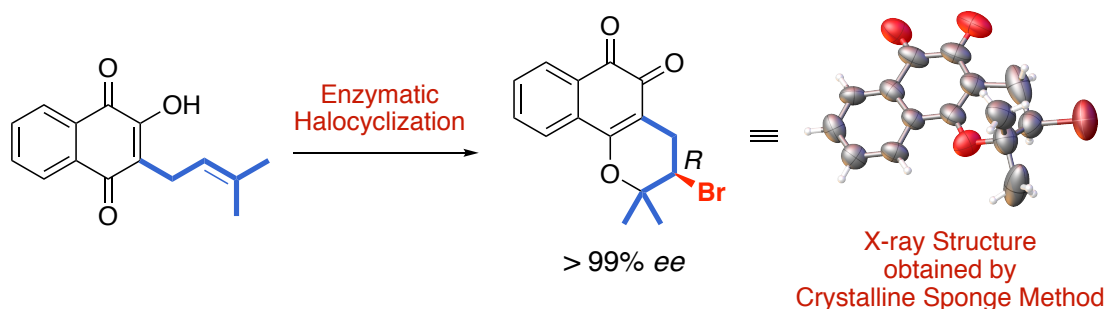
Study on enantio-selective enzymatic halocyclization using the CS method (¹*Institute for Molecular Science*, ²*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Takaaki Mitsuhashi,¹ Jiazhuo Chen,^{1,2} Makoto Fujita^{1,2}

Enzymatic halogenation is valuable because it proceeds in a mild condition and achieve selective halogenation. In this study, we tried a halo-cyclization reaction, using vanadium-dependent haloperoxidases. Previously, only unselective or diastereo-selective halocyclizations by this kind of enzymes were reported. However, we achieved an enantio-selective enzymatic halocyclization. In addition, the CS method¹⁾ was used for the structure determination of enzyme products. This method is known to be suitable for the structure elucidation of halogenated compounds²⁾, and actually greatly facilitated this study.

Keywords : Crystalline Sponge Method; Structure Determination; Enzyme Reaction; Halogenase; Meroterpenoid

酵素を用いたハロゲン化反応は、温和な条件で進行し、選択的な反応を達成できるなどの利点がある。本研究では、バナジウム依存型ハロペルオキシダーゼを用い、酵素的なハロ環化反応を試みた。これまでの研究では、非立体選択的もしくはジアステレオ選択的なハロ環化反応しか達成されていなかったところ、本研究では、エナンチオ選択的なハロ環化反応を達成することができた。

また本研究において、酵素反応産物の構造決定には、結晶スポンジ法¹⁾を使用した。ハロゲン化した化合物は、結晶スポンジ法と特に相性が良いことが知られているが²⁾、実際に、本研究にて得られたハロ環化反応産物も結晶スポンジ法により容易に構造決定することができた。本研究にて得られた酵素反応産物の絶対立体配置の決定は、結晶スポンジ法以外の方法では容易とは言えず、結晶スポンジ法の使用が研究の迅速化に貢献したと言える。



1) Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, 495, 461. 2) J. Chen, T. Kikuchi, K. Takagi, H. Kiyota, K. Adachi, T. Mitsuhashi, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 85.