

セルロースナノファイバーとプロリン誘導体による不斉有機分子触媒反応

Introduction

有機分子触媒 ▶ 近年報告された、金属・酵素の代替となる第3の触媒

豊富な天然有機元素の CHONPS からなる

▶ 持続的利用が可能 (金属触媒の欠点を解消)

デザイン可能な触媒で高度な反応制御が可能

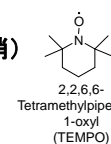
▶ 有機溶媒や高温・高圧にも耐えられる (酵素触媒の欠点を解消)

プロリン: 最初に発見された有機分子触媒
アルドール反応を触媒

問題点 触媒が高濃度の場合においても
収率・エナンチオ選択性に低い

TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TOCN)

セルロース
地球上で最も豊富に存在する
再生可能なバイオマス資源



セルロース結晶界面の一級水酸基のみ酸化 ▶ 結晶面の分子軸に沿って
1 nm ごとにカルボキシ基が規則的に存在する

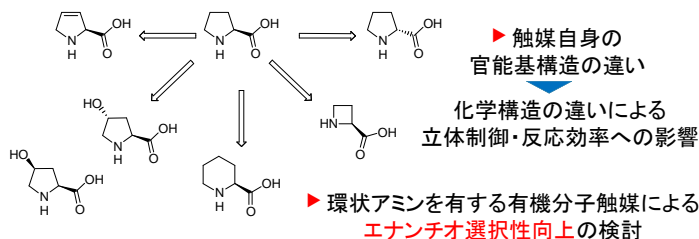


TOCN(Na)

Strategy

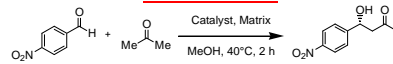
【先行研究】 L-Proline と TOCN(Na) の組み合わせにより
収率・エナンチオ選択性が共に向上

【仮説】 環状アミンの有機分子触媒反応において
TOCN 界面により不斉誘起が起こる



Experimental

Aldol reaction



Compound	Amount	mmol	d	M.w.	eq.
TOCN(Na)	120 mg				
4-Nitrobenzaldehyde	300 mg	2.00		151.12	1.00
L-Proline (derivatives)		0.02			0.01
Acetone	4.00 mL	55.0	0.788	58.08	27.5
MeOH	40.0 mL	1.00	0.792	32.04	



Results & Discussion

● 触媒種による比較

Entry	Catalyst (1 mol%)	Yield (%)		ee (%) / Isomer	
		catalyst	catalyst@TOCN(Na)	catalyst	catalyst@TOCN(Na)
1		16	80	9.00/(R)	>99.9/(R)
2		72	75	51.9/(R)	>99.9/(R)
3		65	77	40.2/(R)	>99.9/(R)
4		88	99	76.0/(R)	80.9/(R)
5		61	99	34.1/(R)	>99.9/(R)
6		15	99	n.d.	87.1/(R)
7		76	91	58.1/(R)	>99.9/(R)

Entry 1, 5, 6 収率、エナンチオ選択性が共に大幅に向上

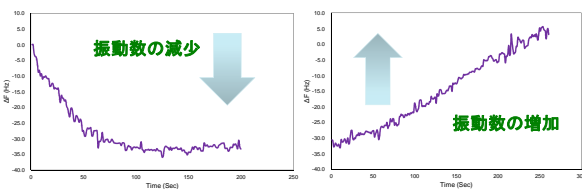
TOCN(Na) 界面により反応効率が劇的に向上
更に、触媒単独では発現困難な不斉反応が進行

Entry 2-4, 7 エナンチオ選択性が大幅に向上

TOCN(Na) 界面により、
反応性の向上と不斉決定を両立

触媒の化学構造に関係なく、
高エナンチオ選択的な不斉触媒反応が進行

● QCM による吸着物質の探索



4-Nitrobenzaldehyde アルデヒドを吸着させた後に
プロリンとアセトンを添加

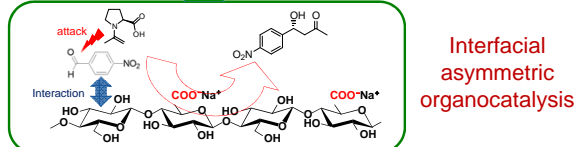
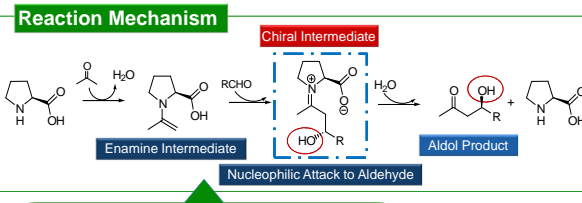
TOCN(Na) 界面に吸着
→ 基質の立体を制約し
一方のみに求核攻撃

生成物が
TOCN(Na) 界面から脱離

プロリンの光学活性や構造の違いに関係なく不斉反応が進行

マトリックス界面による立体制御

● 本反応機構



Conclusion

反応活性や生成物の不斉が触媒種に左右されない
マトリックス界面の
ナノ構造が不斉反応を誘起 ▶ TOCN(Na) により生成物の
立体が決定される

多糖界面がエナンチオ選択性を決定する新規な
不均一系有機分子触媒反応の確立を目指す