

円偏光が誘起する高エナンチオ選択的ストレッカーアミノ酸合成

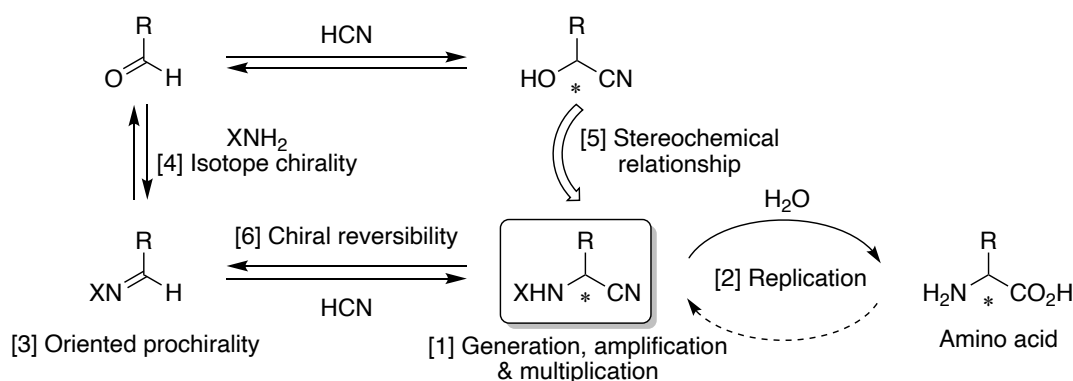
(東京理科大学理学部) 川崎 常臣

tkawa@rs.tus.ac.jp

生体関連化合物の多くは、L 型アミノ酸や D 型糖類に見られるように、存在し得る一对の鏡像異性体のうち、ほぼ一方から構成されている。この不斉の起源と増幅過程は、生命の起源と密接に関わる長年の謎である。一方で、ストレッカー合成はアミノ酸の非生物的生成経路の一つとして考えられてきた。

我々は、アキラルな三成分 (HCN、アルデヒド、アミン) によるストレッカー合成の結果、アミノニトリルが鏡像体過剰率をもって自発的に析出することを報告した^[1]。さらに、固体アミノニトリルの顕著な不斉増幅と組み合わせることにより、アミノ酸が自らの合成中間体を不斉誘導する「不斉自己複製プロセス」を見出し報告した^[2]。また、アキラル中間体イミンの二次元的分子配向^[3]や、キラル結晶化を起源とする不斉シアニド付加反応を明らかにし^[4]、水素同位体置換キラルアミン^[5]やシアノヒドリンが形成するクリプトラセメート^[6]を利用した不斉ストレッカー合成についても報告している。

このように、ストレッカー型合成過程の内部に不斉の起源を見出す一連の研究を踏まえ、本発表では、円偏光など外的な物理的キラル要因を起源とするストレッカー合成について議論する。円偏光やキラル結晶化現象は不斉の起源の一つと考えられており、これらに基づく高エナンチオ選択的アミノ酸合成は、ホモキラリティの起源研究としての意義をもつ。



- [1] T. Kawasaki, N. Takamatsu, S. Aiba, Y. Tokunaga, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 14377. [2] S. Aiba, N. Takamatsu, T. Sasai, Y. Tokunaga, T. Kawasaki, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10834. [3] S. Miyagawa, K. Yoshimura, Y. Yamazaki, N. Takamatsu, T. Kuraishi, S. Aiba, Y. Tokunaga, T. Kawasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1055. [4] Y. Machida, Y. Tanaka, Y. Masuda, A. Kimura, T. Kawasaki, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 4480. [5] T. Kawasaki, H. Kubo, S. Nishiyama, T. Saijo, R. Yokoi, Y. Tokunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 19525. [6] Y. Yoshimura, Y. Tanaka, R. Kobayashi, K. Niikura, T. Kawasaki, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, 21, 520.