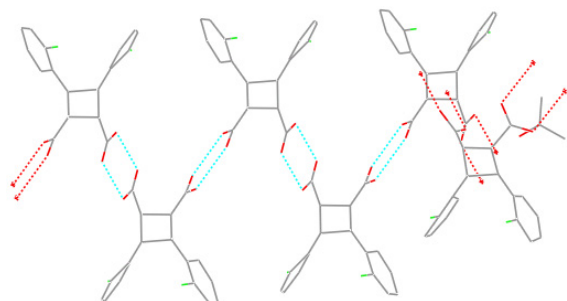


ケイ皮酸誘導体クラスレートの合成と特性

日大生産工 ○杉山 邦夫

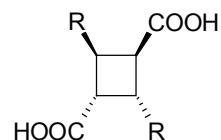
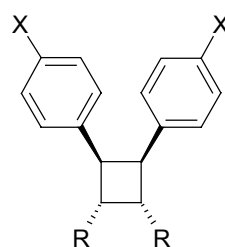
【序】近年、クラスレートを用いた研究は急速に拡大し様々な分野で利用されている。中でも立体選択性を活用した分野は有機合成において非常に興味深い分野の一つである¹⁾。また、このクラスレート形成に際しては様々な選択性があり、これを利用した分離、分析が期待される。一方けい皮酸の二量体である、トルキシル酸、トルキシシン酸誘導体は分子内に2個あるカルボキシル基による水素結合が可能であること、嵩高い置換基として芳香環を有すること等から包接能が高いことが期待される。また、分子間の水素結合が結晶構造の主鎖を形成し、前者二量体は直線的に配置されるのに対して、後者はジクザク型であり、その分空間が増え、ゲストを取り込みやすくなる可能性がある。



そこで、トルキシシン酸型二量体はその結晶構造から、選択的包接化による分離や選択的な反応が期待される。本研究ではケイ皮酸誘導体から選択的にトルキシシン酸誘導体を合成し、これとゲスト分子を水素結合が可能な環状エノン、不飽和カルボン酸とする包接化およびその光化学反応について検討した。更に、トルキシシン酸から誘導されるアルコール系ホスト分子との

クラスレート化とその光化学反応についても検討した。

【実験】置換ケイ皮酸をヘキサン中で懸濁し光照射を行い光反応生成物 **1a** 及び **1b** を得た。同様に、ナフチル(**1g**)、アントリルアクリル酸誘導体等について光反応を行った。**1a**, **1b** はエタノール中硫酸触媒でエステル化しブロモベンゼンを用いてグリニャール反応によりアルコール生成物 **1c** ~ **1f** を得た。ゲスト化合物として環状エノン類 (**3a** ~ **3e**) を用いた。包接体はそれぞれのホスト化合物とゲスト化合物を mol 比 2:1 で混合し、再結晶により形成させた。包接体の形成は ¹H NMR スペクトル



1a: X = Cl, R = COOH

1b: X = Br, R = COOH

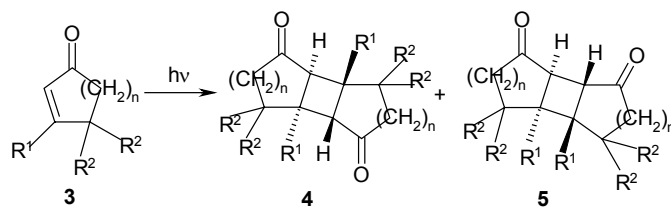
1c: X = Cl, R = C(Me)₂OH

1d: X = Br, R = C(Me)₂OH

1e: X = Cl, R = C(Et)₂OH

1f: X = Br, R = C(Et)₂OH

2: R = 4-Benzoylphenyl



a: R¹ = H, R² = H, n = 1 **d**: R¹ = Me, R² = H, n = 2
b: R¹ = Me, R² = H, n = 1 **e**: R¹ = Me, R² = Me, n = 2
c: R¹ = H, R² = H, n = 2

Synthesis and Characteristics of Clathrates Using Cinnamic Acid Derivatives

Kunio SUGIYAMA

測定及び融点測定, FT-IR 測定, 紫外可視拡散反射スペクトル測定, X線構造解析結果から確認した. 包接体の光反応は Pyrex ジャケット付 100-W 高圧水銀灯を用いて光照射を行い, 光反応生成物は $^1\text{H NMR}$ により構造解析を行った.

【結果・考察】 トルキシシン酸 (**1a**) とゲスト (**3**) をエーテル-ヘキサン (1:1, v/v) により再結晶させると, トルキシシン酸 : 環状エノン = 1:1 となるクラスレート(**4a**–**4g**)を形成した. トルキシシン酸 (**1b**) を用いたクラスレート(**5a**–**5g**)もエーテル溶媒により同様に得た. クラスレート結晶の FT-IR 測定によりイソホロンをゲストとして用いた場合以外のクラスレートでは水素結合が介在している事を確認した. イソホロンをゲストとして用いた際に水素結合が認められないことはホスト分子の隙間を埋める形で結晶が安定化していることを示唆する結果である. しかし, フランをゲストとした場合にはクラスレートが得られなかった. **3d** をゲストとする **1a** のクラスレート(**4d**)は, 光照射により *anti*-head to tail 型二量体(**6**)を与えた. ヘキサン溶液中では, *anti* head-to-head : *anti* head-to-tail = 83 : 27 であり, **1a** をホストとする [2+2]環化反応に対しての立体選択性が示された. 一方, **3a** をゲストとするクラスレート(**4a**)の光照射からは, [2+2]付加体の生成は認められなかった. クラスレート **4d** の X線解析 (Figure 1)では *anti* head-to-tail 型となる **3d** の立体配置が確認されたが, **2** の分子間の最短距離は 6.8 Åであった. この値は Schmidt 則の 4.7 Åよりも大きく, クラスレート中において **2** がある程度の自由度を持ち, 環化できることを示唆する結果である. 一方, クラスレート **4a** の X線解析(Figure 2)では, **3a** の分子間最短距離は 7.8 Åであった. また, **3a** の分子間に **1** の芳香環が入り環化を抑制していることが考えられる. また Figure 3 には head-to-head 型の二量体を与える例として **1g** の解析図を示す.

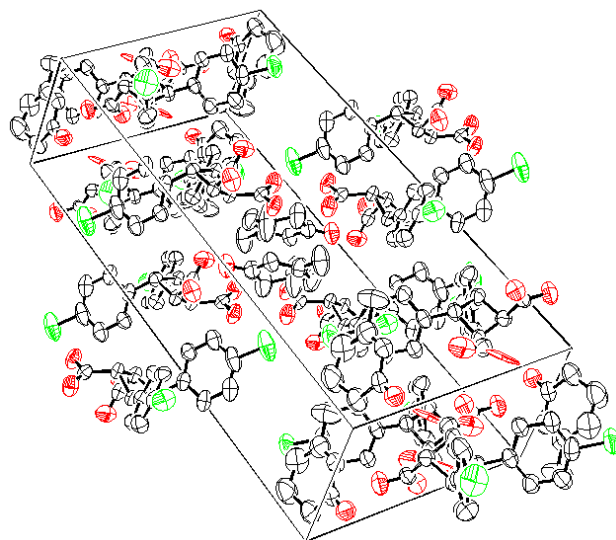


Figure 1. ORTEP Drawing of **4d**

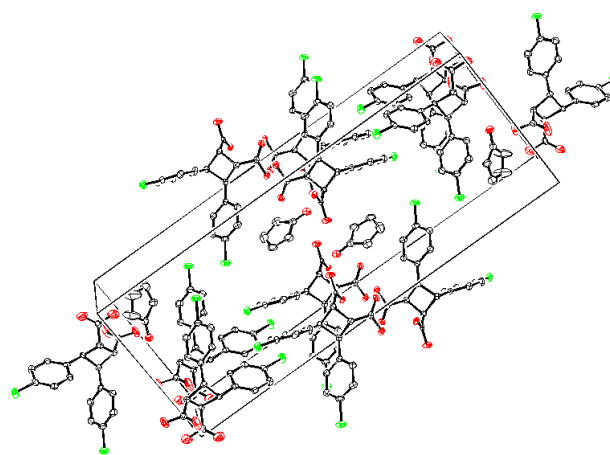


Figure 2. ORTEP Drawing of **4a**

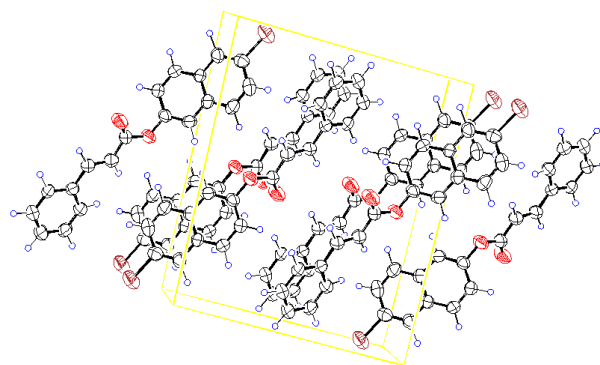


Figure 3. ORTEP Drawing of **1g**

【参考文献】

- 1) Dongbo, Z.; Kuiling, D.; *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1349-1351; Toda, F.; Tanaka, T. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3255-3257