

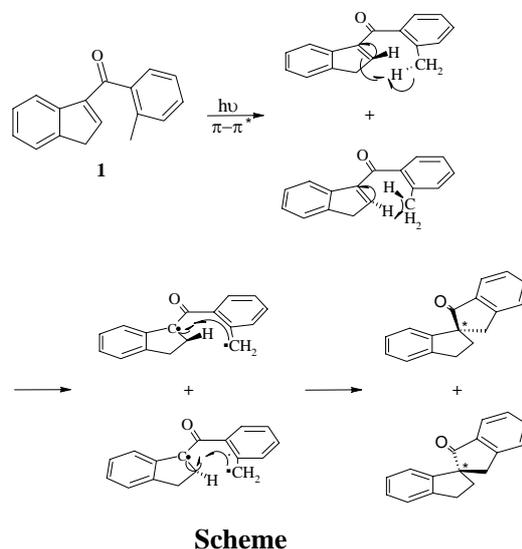
らせん状高分子を反応場とする*o*-メチルベンゾイルインデンの光環化反応

日大生産工(院) 杉 奈央子
日大生産工 津野 孝

1 緒言

高選択的な不斉反応の開発は合成化学上の重要なテーマの一つであり、これまで多くの研究者によって開発されてきた。通常、光学活性体を得るためには、反応プロセスのどこかで外的不斉源を用いなければならない。しかし、結晶が自然に形作る不斉な環境を用いると外的不斉源がなくても光学活性体を得ることができる。高分子は固体と液体の双方の物理的性質を兼ね備えており、高分子を反応場とする合成反応では、反応基質の自由度が変化し特異的な反応が進行するものと予想される。また、使用した高分子のリサイクルが可能であり、環境への負担を軽減できる。このような背景を基に、高分子を反応場とする幾つかの報告があるが、不斉高分子を反応場とする不斉合成の報告は本研究室以外ない¹⁾。光学活性らせん状高分子であるポリトリチルメタクリレート(PTrMA)は、固体内部・表面に分子不斉となる反応場を有してして新たな不斉環境場として期待できる。本研究室では、PTrMAを反応場として用い、その中に反応基質を閉じ込めた状態で光照射を行うと不斉誘起された生成物が得られることを見出した。しかし、この方法では反応場のPTrMAがアモルファス状であるため、高い

不斉収率を得るには限界があり、また光の透過性の問題もあった。先に演者らは、**1**をPTrMA膜中で反応基質の光反応を行うと不斉誘起された生成物が得られることを報告した(Scheme)²⁾。この結果は、**1**が分子不斉となるヘリカル構造で濃縮されている事を示唆するものであった。一方、坂本ら³⁻⁴⁾は、分子不斉結晶を低温の溶媒に溶解させるとラセミ化の進行が抑制され、ある程度の時間、分子不斉が保持されていることを見出している。演者らは、PTrMA表面上に反応基質を不斉濃縮させ、それを低温の溶媒中へリリースした場合、分子不斉を保持した状態で溶解し、前述のマトリックス内での問題を解決できるものと考察した。



Photocyclization of *o*-methylbenzoylindene in helical polymer as reaction media

Naoko SUGI and Takashi TSUNO

今回, PTrMA膜, PTrMAを化学修飾させたPE粒子, THFに不溶なPTrMAを反応場とした *o*-メチルベンゾイルインデンの不斉光環化反応について報告する.

2 実験

住友精化製のPE粒子(LE-2080:平均粒子径 12 μm)をベンゾフェノン-アセトン溶液に浸し, 乾燥させた. 続いて減圧したアセチレンジカルボン酸ジメチル雰囲気下でPE粒子に照射した. 反応終了後, アセトンで洗浄し, 乾燥させた. 続いて, -78 で調製したPTrMAアニオン溶液に表面処理したPE粒子を浸した. 吸引ろ過後, ソックスレー抽出装置でPE表面を洗浄し, PTrMA-PE粒子を得た.

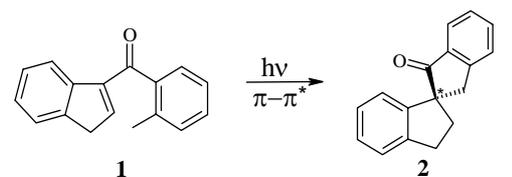
反応基質として用いる *o*-メチルベンゾイルインデンは文献⁵⁾に従って合成した.

1のTHF溶液にPTrMA-PE粒子, またはTHFに不溶なPTrMAを加え, しばらく浸透させた後に, THFを濃縮留去し真空乾燥させた. 残分を室温, -30 , -78 のTHF中に加えた後, 石英ジャケット付き100-W高圧水銀灯を用いて7 h照射した. 反応溶液を吸引ろ過し, 母液を濃縮除去した残分をTLCにかけ, 生成物を単離した. 生成物の光学純度はHPLCを用いて決定した.

3 結果および考察

それぞれの反応場, 温度における不斉収率をTableに示す. 全ての反応は(+)-PTrMAを用いて行ったところ, 生成物は全て(+)-体過剰であった. PTrMA膜中における光反応では, HPLCより室温で4% ee, -30 で6% ee, -78 で7% eeとなり, 温度低下に伴い ee値がわずかに増加した. PTrMA-PE粒子上に吸着させ, THF中に分散し照射した場合は, 室温で5% ee, -30 で6% ee, -78 で5% eeとなり, 温度の影響はほとんど認められなかった. 続いてTHFに不溶のPTrMAへ直接吸着させた場合は, 室温で2% ee, -30 で8% ee,

Table Photolysis of 1



Reaction media	Temp.		
	r.t.	-30	-78
(+)-PTrMA matrix	4% ee	6% ee	7% ee
(+)-PTrMA-PE-beads	5% ee	6% ee	5% ee
(+)-PTrMA(insol. THF)	2% ee	8% ee	9% ee

-78 で9% eeとなり, 温度と共に ee値が増加し, 検討した条件で最も不斉収率を得た.

4 結論

THF不溶性のPTrMAに1を吸着させ, -78 の結果が最も不斉収率が高い. この結果は, 1のヘリカル構造がPTrMAにより不斉濃縮されたのち, その構造を保持した状態で, 溶液中へ溶解していることを示すものである.

5 参考文献

- 1) Tsuno, T.; Uchida, Y.; Sugiyama, K. *18th International Congress of Heterocyclic Chemistry* **2001**, 31-PO-78, 374.
- 2) 杉 奈央子, 津野 孝 日本化学会第87春季年会 **2007**, 3PB-251.
- 3) Sakamoto, M.; Sekine, N.; Miyoshi, H.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10210-10211.
- 4) Sakamoto, M.; Kobaru, S.; Mino, T.; Fujita, T. *Chem. Commun.* **2004**, 1002-1003.
- 5) Pandey, B.; Khire, R. U.; Ayyangar, R. N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1791.

