
反応活性種の分子認識：光不斉アミノ化反応

(研究課題番号 10650837)

平成10～12年度科学研究費補助金 (基盤(C) (2)) 研究成果報告書

平成13年4月

研究代表者 保田 昌秀
(宮崎大学工学部 教授)

1.研究課題および課題番号

反応活性種の分子認識：光不斉アミノ化反応

(研究課題番号 10650837)

3.研究組織 (研究代表者)

保田昌秀 (宮崎大学工学部 教授)

4.研究組織 (研究代表者)

白上 努 (宮崎大学・工学部・助教授) 平成10-12年度

志摩健介 (宮崎大学工学部 教授) 平成10-11年度

5.研究経費

平成10年度 2,000 千円

平成11年度 70 千円

平成12年度 70 千円

合計 3,400 千円

6.研究発表等

1.学会誌等

- 1) Photoamination of Alkenylnaphthalenes with Ammonia via Electron Transfer, M. Yasuda, R. Kojima, R. Ohira, T. Shiragami, and K. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71** 1655-1660 (1998).
- 2) Photochemistry of Flavins in Micells: Specific Effects of Anionic Surfactants on the Monomerization of Thymine Cyclobutane Dimers Photosensitized by Tetra-O-acyl Riboflavins, M. Yasuda, Y. Nishinaka, T. Nakazono, T. Hamasaki, N. Nakamura, T. Shiragami, C. Pac, and K. Shima, *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **67** 192-197 (1998).

- 3) Benzophenone-Photosensitized Alkylation of Arylalkenes with Acetone, Dimethyl Sulfoxide, and Their Related Compounds in the Presence of Tert-Butylamine, T. Yamashita, M. Watanabe, R. Kojima, T. Shiragami, K. Shima, M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **118** 165-171 (1998).
- 4) Solvent Parameter Based on the Exciplex Emission of (2-Naphthoxy)polyalkyl p-Cyanobenzoates, M. Yasuda, Y. Kawahito, K. Sasano, Y. Andou, T. Shiragami, K. Shima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **121** 149-155 (1999).
- 5) Photoamination of 1,2-Diarylcylopropanes Using 2,2'-Dialkoxy-1,1'-binaphthalene as Redox-Photosensitizer, M. Yasuda, R. Kojima, H. Tsutsui, L. A. Watanabe, J. Hobo, T. Yamashita, T. Shiragami, and K. Shima, *Chem. Lett.*, **1999**, 1269-1270

2. 総説

- 1) Photoamination via Electron Transfer, M. Yasuda, T. Yamashita, T. Shiragami, and K. Shima, *Recent Research Development in Photochemistry & Photobiology*, **3**, 65-76 (1999).
- 2) 汎用性のある光化学反応をめざして：光アミノ化反応、保田昌秀、志摩健介、*光化学*、**30**, 215-222 (1999).

口頭発表

- 1) M. Yasuda, H. Tsutsui, and T. Shiragami, 「2,2'-Dialkyl-1,1'-binaphthalene as Redox Photosensitizer」 第13回若手研究者のための有機合成日韓合同セミナー (大分大学) 2000年11月18日
- 2) 山本大輔・白上 努・志摩健介・保田昌秀・浜井三洋 「酒石酸を不斉源とする π 電子供与体の β -シクロデキストリンへの包接挙動」 日本化学会中国四国支部・同九州支部合同大会 2F21 (鹿児島大学) 2000年10月29-30日
- 3) 保田昌秀 「汎用性のある光化学反応をめざして：光アミノ化反応」 第11回若手研究者のための有機合成日韓合同セミナー (福岡大学講義棟) 1999年11月20日
- 4) 保田昌秀・筒井 宏・白上 努・志摩健介 「ビナフチル誘導体を増感剤とするシクロプロパン類のレドックス光増感光アミノ化反応」 宮崎大学工学部 1999年光化学討論会 2A213 (岡山大学) 1999年9月16-18日
- 5) 山本大輔・保田昌秀・白上 努・志摩健介 「酒石酸を不斉源とするキラルな π 電子供与体の β -シクロデキストリンへのインターカレーション」 1999年光化学討論会 B165 (岡山大学) 1999年9月16-18日
- 6) 保田昌秀 「Amination of aromatic compounds by photoinduced electron transfer reaction; application of extensively conjugated cation radicals to hole carrier」 *The second SANKEN international symposium on chemical and physical perspective for molecular devices* SL-14 (大阪大学銀杏会館) 1999年1月26-27日
- 7) 保田昌秀・白上 努・志摩健介 「(2-ナフトキシ) ポリオキサアルキル p-シアノ安息香酸エステル分子内エキシプレックス発光に基づく溶媒極性パラメーター」 1999年光化学討論会 2A105 (東京都立大学) 1998年9月28-30日
- 8) 小島隆志・保田昌秀・白上 努・志摩健介 「ビナフチル誘導体を増感剤とする光増感アミノ化反応」 1999年光化学討論会 B107 (東京都立大学) 1998年9月28-30日
- 9) 小島隆志・大平隆二郎・保田昌秀・白上 努・志摩健介 「ナフチル置換アルケンの光アミノ化反応」 日本化学会第74春季年会 1J217 (同志社大学田辺キャンパス) 1998年3月27-30日
- 10) 伊集院兼治・山下敏明・小野裕士・田村かよ・白上 努・保田昌秀・志摩健介 「ジベンゾ[a,d]シクロヘプテンイミンの光化学的合成」 日本化学会第74春季年会 3PB198 (同志社大学田辺キャンパス) 1998年3月27-30日

7. 研究成果

7.1 はじめに

励起種および活性種を利用した光反応の反応設計を高度に行うためには、光学的に発生させた励起種およびそこから誘導される反応活性種と試剤との相互作用、つまり「励起状態における分子認識」が重要となる。

そこで、本研究では電子受容体と電子供与体間の光誘起電子移動反応で発生させた励起錯体（エキシプレックス）またはイオン対などの活性中間体と試剤との相互作用（分子認識）をキラルな化合物を用いて検討を行った。また、キラル電子供与体とβ-シクロデキストリンとの相互作用を蛍光スペクトルを用いて検討した。

(1) レドックス光増感アミノ化反応

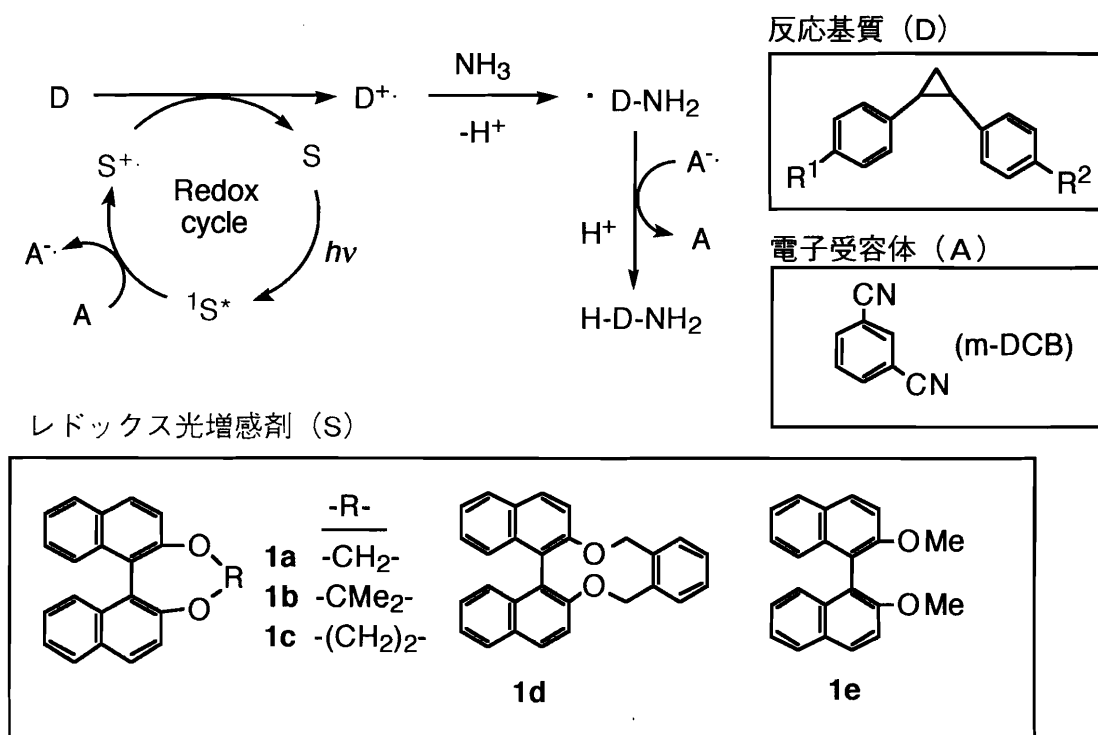


図1. レドックス光増感反応

従来からレドックス光増感反応における増感剤としてフェナントレンなどの芳香族炭化水素が用いられている。しかし、芳香族炭化水素を増感剤とするレドックス光増感反応を光アミノ化反応に適応しようとした場合、増感剤がアンモニアとの反応で消費されるために適応できていない。そこで、光アミノ化反応に使用できる増感剤の開発を行った。種々の候補となる化合物について検討した結果、ビナフトール類の水酸基をアルコキシ基で架橋したジアルコキシビナフトール類

(1a-e)が適当であることが分かった。

1a-eを増感剤として用いる1,2-ジアリールシクロプロパン類の光アミノ化反応について検討した。その結果、レドックス光増感反応でアミノ化反応が進行し、1-アミノ-1,3-ジアリールプロパンが生成した。反応収率は用いる1a-eによって変化した。架橋差が短い1a-cでは二つのナフタレン環の二面角が小さく、そのカチオンラジカルの正電荷は二つのナフタレン環に非局在化している。また、酸化電位も比較的高くなっている。一方、架橋差の長い1dや架橋したていない1eでは二面角が大きく、そのカチオンラジカルの正電荷は一つナフタレン環に局在化している。また、酸化電位も比較的低くなっている。このことから、光増感アミノ化反応の効率は増感剤の酸化電位および増感剤カチオンラジカルの構造によって決定されていると思われる。

また、ジアルコキシビナフトール類は面不斉を持つことから、ジアルコキシビナフトール類の光学活性体を合成し、これを用いて1,2-ジアリールシクロプロパンの光不斉アミノ化反応について検討したが、1,2-ジアリールシクロプロパン類の不斉アミノ化反応が起こらなかった。これは、光アミノ化反応はアセトニトリル-水(9:1)の様な極性溶媒が用いられるために、増感剤のカチオンラジカルから基質へのホール移動が離れた位置から起こり、安定な錯体を形成しないために増感剤の不斉情報が基質に伝わらなかったと思われる。

(2) キラル π ドナー存在下の光アミノ化反応

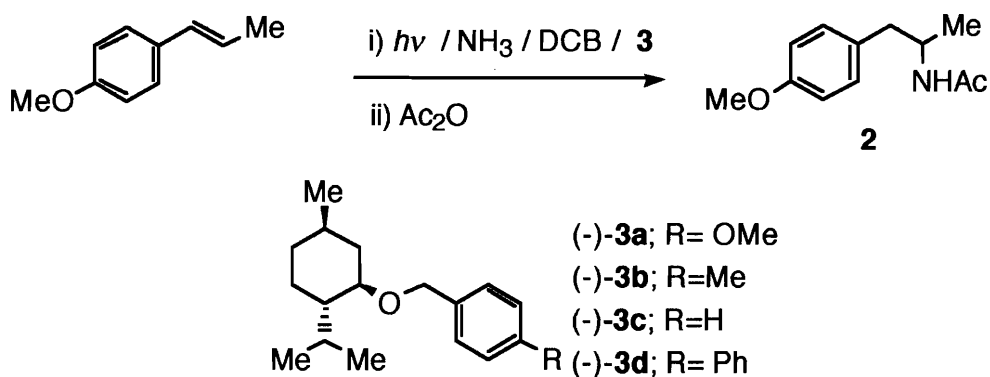


図2 アネトールの光アミノ化反応

電子供与体および電子受容体間の光誘起電子移動反応で発生させた電子供与体のカチオンラジカルとアンモニアとの反応で起こる光アミノ化反応はベンゼンおよびビフェニル誘導体などの π ドナーを添加することで、収率が大幅に向上されることを我々が見いだしている。これは光誘起電子移動反応で発生した電子供与体カチオンラジカルと π ドナーが π 錯体を形成することでカチオンラジカルの安

定化が起こるためだと思われる。そこで、キラル性 π ドナーを用いると電子供与体カチオンラジカルとキラル性 π ドナーとの間の π 錯体にアンモニアの求核攻撃が起こる段階で不斉認識が起こり、アミノ化反応に不斉誘導が起こるのではないかと考え、その可能性について検討した。

キラル性 π ドナーとして、(-)-および(+)-メントールと置換ベンジルアルコールとの反応で合成した置換ベンジルメンチルエーテル類(**3a-d**)を用いた(図2)。フェニル基の置換基を変えて π ドナーの酸化電位を変化させることで芳香環の π 性を変化させることができる。

光反応は *p*-アネトール、*m*-ジシアノベンゼン、および π -ドナー(**3**)を含むアンモニア飽和 MeCN-H₂O 溶液を光照射し、2-アミノ-1-(*p*-メトキシフェニル)プロパンを得た。反応温度を 20、4、-20、-40℃ と変化させて光アミノ化反応を行い、アミノ化反応物のアセトアミド体(**2**)を単離し、比旋光度 $[\alpha]_D$ を測定した。その結果、**2** の比旋光度は反応温度および用いた置換ベンジルメンチルエーテル類(**3a-d**)の種類によって変化した。比旋光度を $1/T$ に対してプロットしたとき、それぞれ一つの直線上にプロットされた(図3)。しかし、比旋光度の値が小さく、またキラル π ドナーとして(+)-**3a** と(-)-**3a** を用いた実験において、比旋光度の $1/T$ に対するプロットは対照的な関係を示さなかったので、有為な値とは認め難く明確な不斉誘導が確認できなかった。

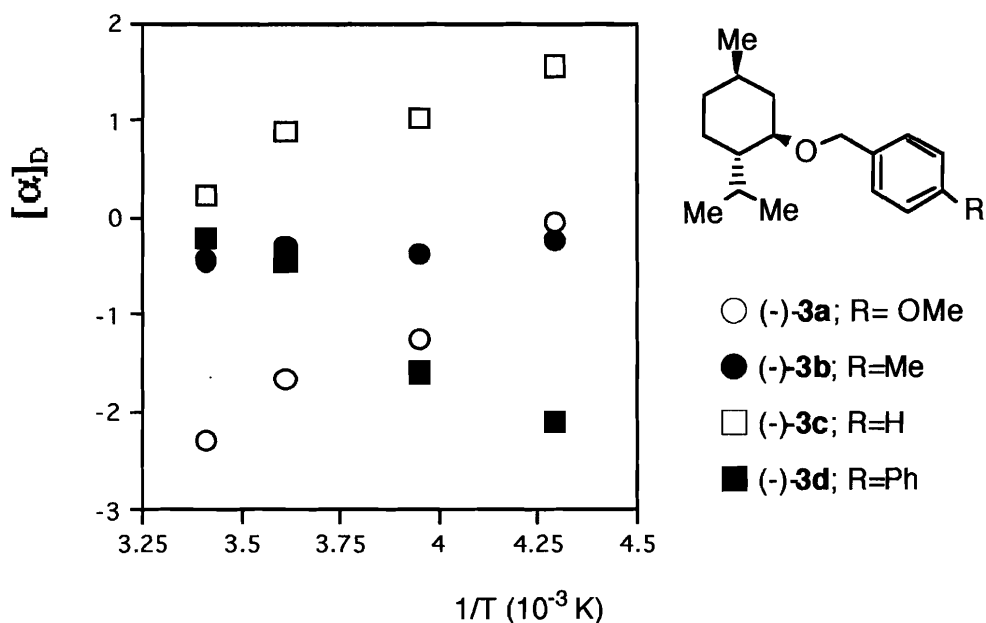


図3 キラル π ドナー存在下での光アミノ化反応

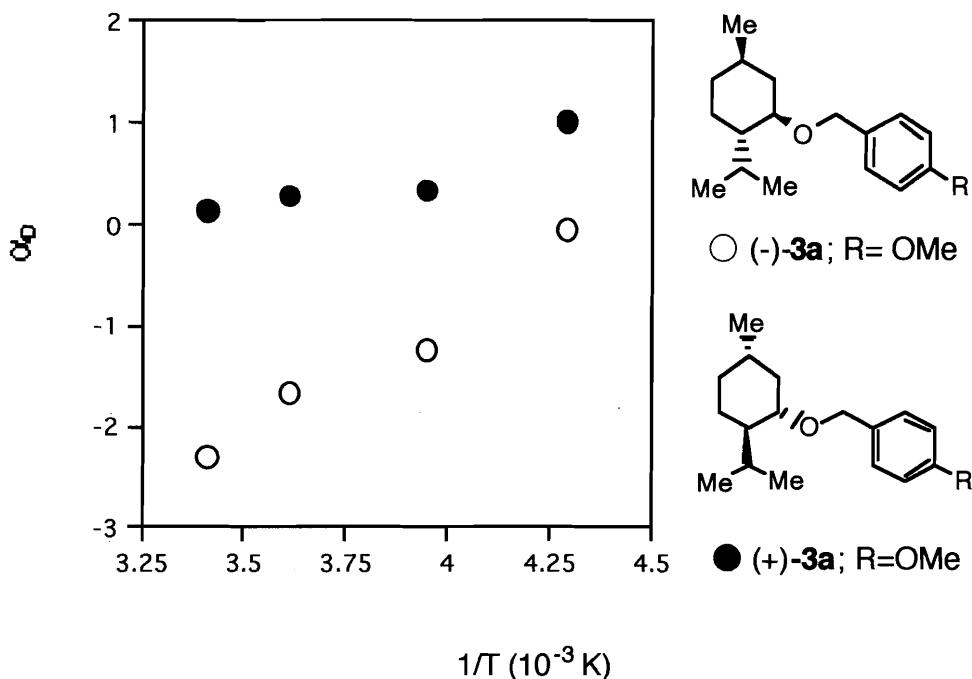
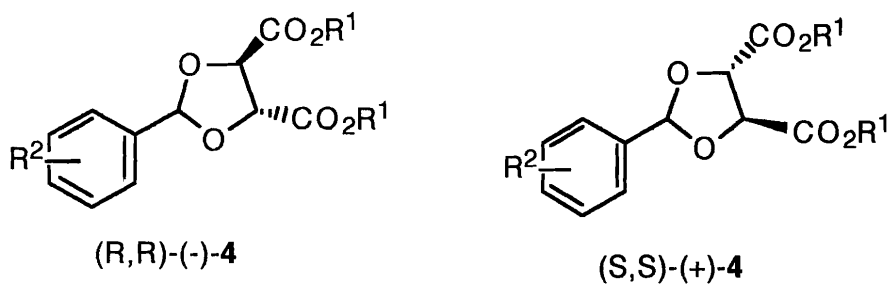


図4 (-)および(+)-3a存在下での光アミノ化反応

(3) キラルπドナーのβ-シクロデキストリンへの包接挙動

図5に示す酒石酸を不斉源とするπドナー(4a-f)を合成し、4a-fのβ-シクロデキストリンへ(β-CyD)の包接挙動を蛍光スペクトルを用いて検討した。4a-fの水溶液にβ-CyDを添加すると、4a-fの蛍光強度の増加が見られた。また、(-)-4と(+)-4の蛍光強度の増加割合に違いが観測された。一例として図6に4aの結果を示す。これは4がβ-CyDの疎水的環境の空洞に包接されることによって発光の量子収率が向上するためである。また、蛍光の増加割合に違いが見られたのは(-)-4と(+)-4において包接挙動が異なるためであると思われる。特に、*m*-メトキシ体4cにおいて大きな増加割合の違いが観測された。Benesi-Hildebrand法による平衡定数の測定および測定温度を10~40℃の幅で変化させて平衡定数を求めvan't Hoffプロットすることで熱力学的パラメーターの解析を行った。その結果、包接に働く力は疎水的相互作用およびvan der Waals力であることが分かった。また、β-CyDによる4の不斉認識にはβ-CyDの空洞内よりも下部の二級水酸基が大きな働きをしていることも分かった。



	R ¹	R ²	λ _{max} /nm
4a	Me	<i>p</i> -MeO	297
4b	Et	<i>p</i> -MeO	296
4c	Me	<i>m</i> -MeO	302
4d	Et	<i>m</i> -MeO	302
4e	Me	<i>o</i> -MeO	303
4f	Me	3,4-OCH ₂ O	320

図5 キラルπドナー

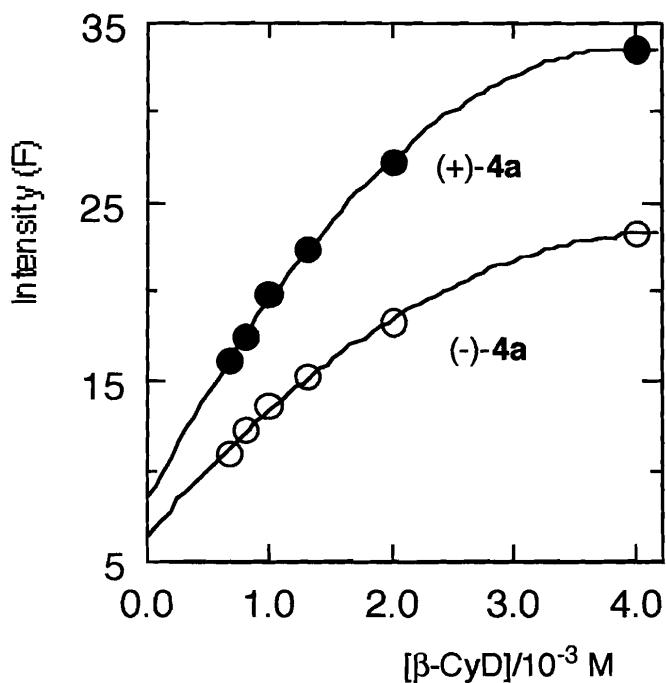


図6 β-CyD添加による蛍光強度変化