

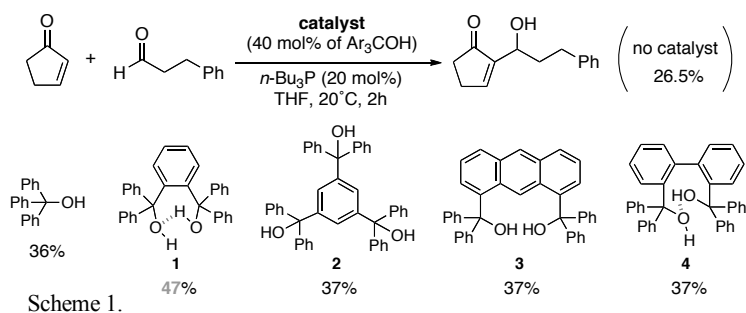
# トリチルアルコール誘導体を触媒とする Morita-Baylis-Hillman 反応

大学院先導機構 特任助教 氏名 今堀龍志  
大学院自然科学研究科 教授 氏名 栗原清二  
物質生命化学科 学部学生 氏名 学園貴大

【目的】 Morita-Baylis-Hillman (MBH) 反応は、 $\alpha,\beta$  不飽和カルボニル化合物の  $\alpha$  位に直接炭素ユニットを導入する有用な有機合成反応である。近年、環境調和の観点から非金属性有機分子触媒の開発が広く進められ、MBH 反応を触媒する有機分子触媒が盛んに開発されている。<sup>1)</sup> 我々の研究室では、光刺激によって触媒活性を切り替える応答性有機分子触媒の開発研究を行っており、その課程においてトリチルアルコール誘導体の MBH 反応触媒能を見出した。新たな有機分子触媒の開発は MBH 反応の新展開へと繋がる可能性を有する。これまでにトリチルアルコール誘導体による触媒的 MBH 反応は報告されておらず、本研究では、その詳細を明らかにする。

【方法】 MBH 反応の高い触媒活性を示したシス型光応答性アゾベンゼン連結ビストリチルアルコールにおける近接した二つトリチルアルコールユニットの配置をもとに、分子内水素結合を形成し得るビストリチルアルコール、あるいは近接したビストリチルアルコールを種々合成し、2-シクロペンテノンに対するトリブチルホスフィンを共触媒とする MBH 反応の、THF 中、20°C、2 時間における触媒活性を評価した (Scheme 1)。また、フェニル基に置換基を導入することで酸性度を調節したトリチルアルコール誘導体の触媒活性についても調査する。

【結果と考察】 二つのトリチルアルコールユニット間の水素結合形成が推定されるビストリチルアルコール **1** を 20 mol% 用いることで、MBH 反応は触媒無しの条件から約 20% 加速された。一方、分子内水素結合を形成しないビストリチルアルコール **2**、**3** は追加的な加速効果を示さなかった。以上の結果から、ビストリチルアルコールの



MBH 反応触媒能にはトリチルアルコール間の水素結合形成が必要であると考えられたが、同様な分子内水素結合形成が推定される **4** は加速効果を示さず、ビストリチルアルコール間の水素結合が MBH 反応の触媒能に対する必要十分条件ではないと考えられる。フェニル基に置換基を導入したトリチルアルコール誘導体の触媒活性については、現在、調査を行っている。

Reference: 1) McDougal, N. T.; Schaus, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12094-12095.

(第 28 回日本薬学会九州支部大会、福岡、2011. 12.)