

有機結晶を反応場とする光環状
付加反応の研究

Studies on photocycloaddition reactions of organic
substrates at the organic crystal condition

2008年3月

鹿児島大学大学院理工研究科

物質生産工学専攻

王 衛東

第1章 緒論

1.1 緒言

光化学反応は励起状態の分子の反応であり、その中でも光環状付加反応は反応理論上および高歪化合物や天然物合成などのキー反応として極めて重要な反応の1つとなっている。従来の有機光化学の研究は溶液中での反応が主流であり、固相光化学は残された重要な分野である。結晶は分子が3次元的に規則正しく配列しているため、その結晶格子空間においては溶液とは異なる反応、溶液よりも選択性の高い反応が起こることが予想される。またその結晶構造は物質ごとに異なるので多様な反応も期待できる。すなわち、結晶は溶液とは異なる魅力的な反応場としての可能性をもっている。

有機結晶の光化学反応は比較的古くから研究されている。特に光化学的な環状付加反応については1964年 Schmidt らに始まる系統的な研究があり、結晶のパッキングの状態と分子の位置関係に大きく依存すること、すなわち[2+2]型付加反応においては、二重結合は平行に位置し、その間の距離が4.2 Å以内でないと反応しないことが知られている^{1,2)}。

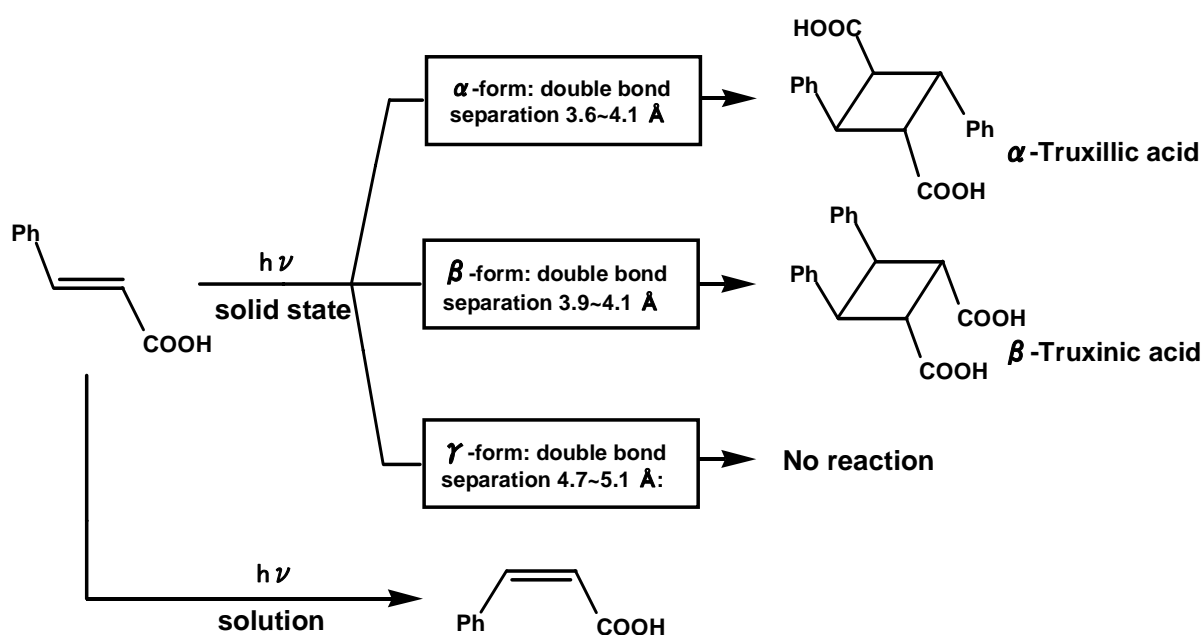
例えば *trans*-ケイ皮酸では、溶液中での光反応は *cis-trans* 異性化により *cis*-ケイ皮酸を与えた。一方、結晶中では[2+2]型二量化生成物を与えその構造は、もとの結晶構造(α 型および β 型)に対応して、選択的にカルボキシル基がそれぞれ1,3-*trans*型あるいは1,2-*cis*型のシクロブタン誘導体となる。これらの基質では、二重結合間の距離は3.6~4.1 Åであるが、これらと異なる γ 型の結晶ではその距離は4.7~5.1 Åと長くなるため、光照射しても反応しない(Scheme 1-1)²⁾。このように、原子や分子の空間的な位置関係で制御された反応はトポケミカル反応と呼ばれ、有機結晶の反応の大きな特徴となっている。

もう1つの例として、光照射による1-クロロアントラセンの[4+4]型環状付加反応は溶液中では4種の異性体を与えるのに対し、結晶状態では *anti* 型の異性体のみが

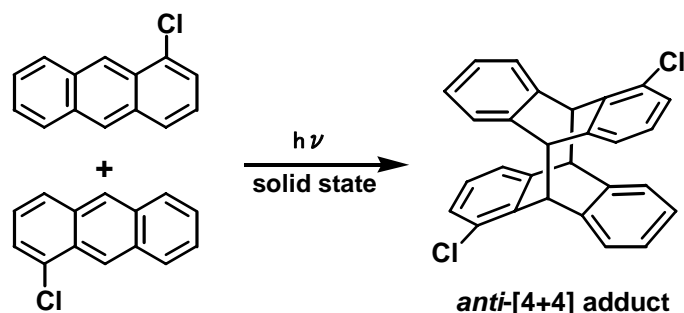
選択的に生成する (Scheme 1-2) ³⁾。

結晶中に配向した有機分子が、液相や気相の場合と異なる反応性を示すということは興味深いことであり、固相状態での反応は、その反応前後での結晶格子の変化に依存しているために、溶液中とは異なる反応や高立体選択性的な反応が起こるために、これまで溶液中で行われてきた天然物合成などへの応用が期待されている。従来の固体光化学は包接化合物に閉じ込めた分子の分子内反応か、あるいは分子間反応としては単分子結晶、よく似た分子同士の結晶の[2+2]付加反応にほとんど限られており広がり欠けていた ⁴⁻⁶⁾。このために固相光化学の面白さや有用性が理解されず一般的な分野にまで広まるには至らなかった。固相光化学の本格的な発展のためには固相における異なる分子間の二分子反応系を開拓することが最も重要である。

Scheme 1-1



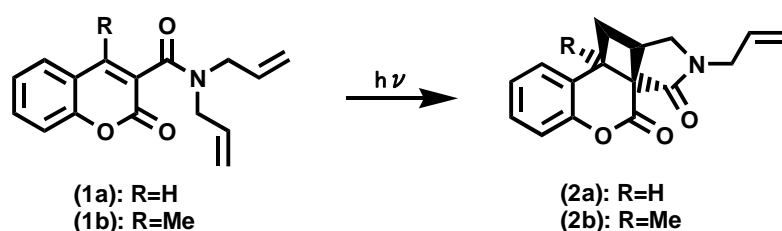
Scheme 1-2



1.2 近年の関連ある文献

現在までの固相光反応の報告例は分子内反応、二量化反応および類似の二分子間での反応に関するものがほとんどである。例えば、Sakamoto らは N,N-ジアリルクマリン-3-カルボキサミド(**1**)の固相および溶液光反応について報告しており⁷⁾、固相光反応は溶液反応より効率的に進行し、分子内[2+2]付加体を得ている (Table 1-1)。この固相反応において、置換基がないアミド(**1a**)の場合は反応が結晶形を保持して進行し、反応部位の二重結合距離が 3.59\AA (d_1) および 3.83\AA (d_2) である。しかし、4位にメチル基を持つアミド(**1b**)の場合は、二重結合距離 d_2 が 4-位メチルとアリル基の間の立体反発のため 4.2\AA より長く、光反応は(**1a**)より遅くなり、非晶質の化合物を与えたことを報告している (Table 1-2)。この反応はヘテロ芳香族化合物の立体制御された分子内光環状付加反応のすばらしい例であることを示す。

Table 1-1 Photochemical reaction of N,N-diallylcoumarin-3-carboxamides (**1**).



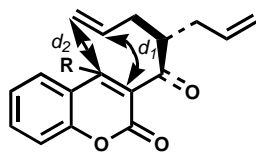
entry	amide (1)	conditions ^a	conversion (%)	yield (%) of (2) ^b
1	(1a)	benzene (5h) ^c	100	98
2	(1a)	solid-state (2h)	100	100
3	(1b)	benzene (12h) ^c	47	50
4	(1b)	solid-state (6h)	46	100
5	(1b)	solid-state (12h)	99	74

^a A 0.02 M benzene solution in a Pyrex vessel under argon was irradiated with a 500 W high pressure mercury lamp.

^b Chemical yields were determined on the basis of consumed coumarins.

^c Number in parentheses is irradiation time.

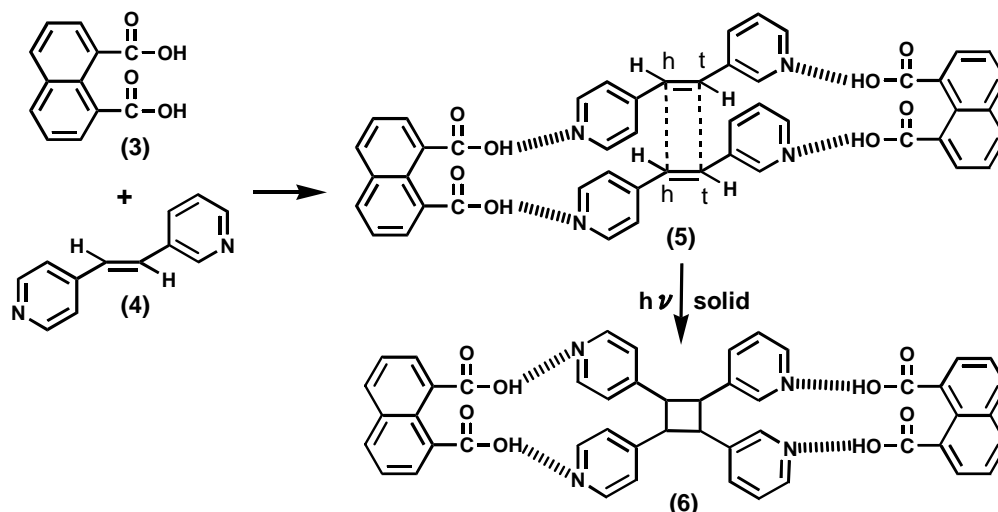
Table 1-2 Distances between the reacting carbon atoms.



coumarin	distance (Å)	
	d ₁	d ₂
(1a)	3.59	3.83
(1b)	3.68	4.21

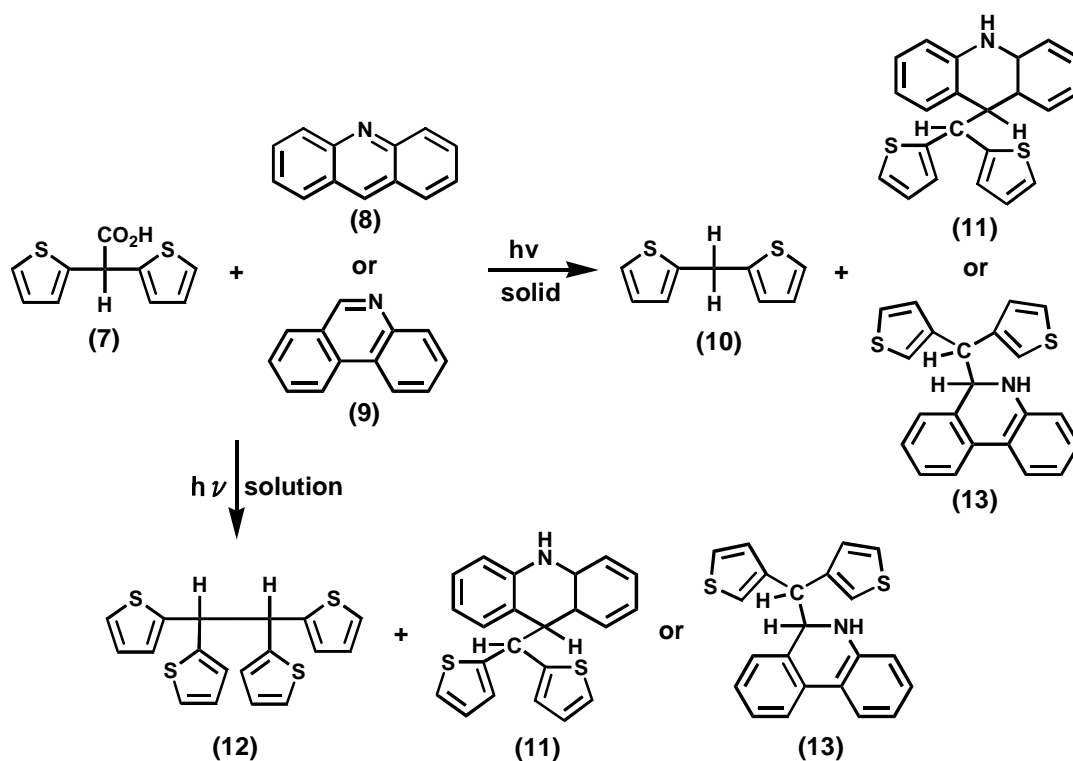
Varshney らは、1,8-ナフタレンジカルボン酸 (1,8-nap) **(3)** と trans-1-(3-ピリジル)-2-(4-ピリジル)エチレン(3,4-bpe)**(4)** との共結晶は不連続な固相の分子集合体を与えたことを報告している⁸⁾。2(3,4-bpe)・2(1,8-nap)**(5)** はジカルボン酸**(3)** が 4 つ O—H···N 水素結合により [2+2] 二量化しやすい位置に固定されている。その反応は光照射により、固相条件下では単結晶—単結晶反応がおこり head-to-head 二量体**(6)** を与えた (Scheme 1-3)。すなわち、光反応の前後で**(5)** の成分はそれぞれの分子集団が 4 つ O—H···N 水素結合 [O···N 距離 2.6 Å] で 1 つの集合体を形成し、光反応物**(6)** は反応前の分子集団と同様に 4 つの O—H···N 水素結合 [O···N 距離 2.6~2.7 Å] の距離を保っている。この反応は固相中で超分子的に [2+2] 光付加反応の配向制御を達成する手段として有効である。

Scheme 1-3



これらの2報をはじめとする固相光反応の多くは一分子での反応や、形の類似している二分子間での反応であるが、Koshimaらは異種二分子間固相光反応の例としてビス(2-チエニル)酢酸(7)とアクリジン(8)やフェナントリジン(9)との光反応を報告した⁹⁾。二分子を溶液中で光照射したところ、脱炭酸が起こり、それぞれ対応する縮合生成物(11)または(13)と二量体の1,1,2,2-テトラキス(2-チエニル)エタン(12)を得た。一方、固相条件下で光照射を行うと(7・8)の場合では(10)と縮合生成物(11)が生成し、(7・9)の場合では(10)と(13)を得た。これらの光反応は、400nm以上の波長ではアクリジン分子が励起して反応が起こり、光脱炭酸やラジカル中間体を経て縮合生成物が生成したことを報告した(Scheme 1-4)。結晶(7・9)のX線結晶解析により、2つの分子はH1-N1間が1.73ÅでO-H...N水素結合を形成していた。また、フェナントリジン分子同士はほぼ平行で面間の距離は3.6Åであり、c軸に沿ってスタッキング構造をとっていた(Figure 1-1)。

Scheme 1-4



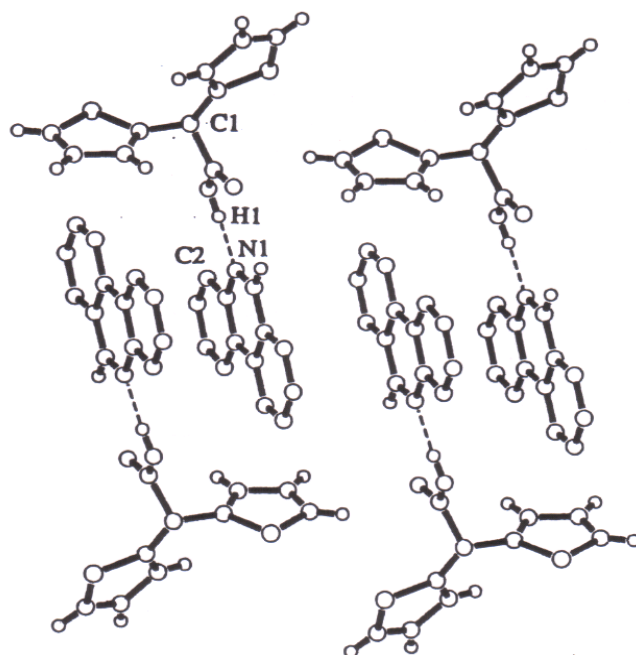
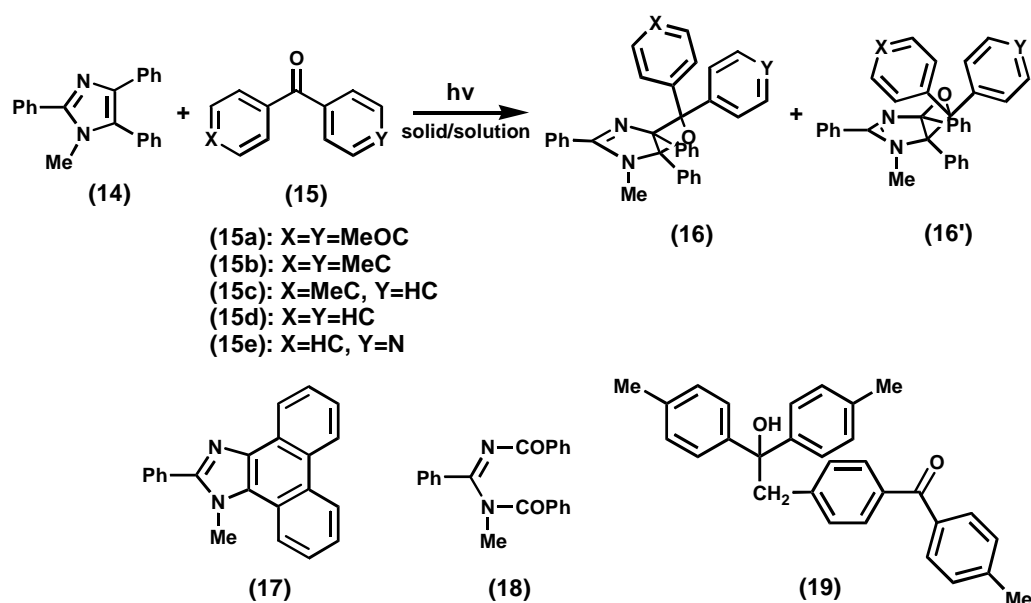


Figure 1-1 Reaction path in the crystal structure (7 · 9)

Y.Ito らは、1-メチル-2,4,5-トリフェニルイミダゾール(14)とベンゾフェノン誘導体(15a-e)の光反応で、オキセタン型[2+2]付加物を得たことを報告した(Scheme 1-5)¹⁰⁾。ここで注目すべきことは溶液中での反応では、主にオキセタン型付加物(16), (16')を生成し、副生成物として(17)を生成しているのに対し、固相の反応においては(15d)の組み合わせのみオキセタン生成物が得られ、他の組み合わせの反応では副生成物として(18),(19)が得られた(Tables 1-3,4)。なお、この文献では固相と溶液中での反応生成物の違いと収率を報告しているのみで、1:1 結晶での分子間相互作用や分子パッキングなどは報告されていない。固相光反応での最初のオキセタン生成の報告であり、大変興味深い。

Scheme 1-5

Table 1-3 Photoreaction of 1-methy-2,4,5-triphenylimidazole (**14**) with benzophenones (**15a-e**) in solution state.

run	(15)	yield (%)		
		oxetane (16)	phenanthrene (17)	recovered (14)
1	a	0	54	46
2	b	53	9	38
3	c	59	6	35
4	d	64	13	33
5	e	22	1	77

Table 1-4 Photoreaction of 1-methy-2,4,5-triphenylimidazole (**14**) with benzophenones (**15a-e**) in the solid state.

run	(15)	yield (%)		
		oxetane (16)	recovered (14)	others
1	a	0	85	15(18)
2	b	0	99	1(18), 15(19)
3	c	0	92	8(18)
4	d	47	53	none
5	e	0	94	6(18)

1.3 本研究の目的

本研究では前述したような固相光反応の背景に基づき、まだ成功例の少ない異種二分子間での固相光環状付加反応に着目した。異種二分子間における固相光反応の一般性を開拓していくにあたり、基底状態の両分子を接近させる方法として考えられる分子間相互作用は、静電相互作用、水素結合、 π - π スタッキング、CH- π 相互作用分子間などがあり、結晶中の分子設計を構築するには複数の相互作用を利用することが有効である^{11,12)}。1.2 節に挙げた報告例をはじめとし、それらの相互作用を考慮していくらかの研究が行われている。

ところで、Shimo らは、2-ピロン類とマレイミドの両基質を基底状態において、複数の相互作用により結晶中で規則正しく配列させることに成功し、高選択的な固相光反応が進行することを明らかにしてきた¹³⁻¹⁶⁾。(20a-o)と(21)のそれぞれ等モルを固相状態で光照射を行ったところ、高立体選択的な反応が進行し、付加体(22a-d), (22g), (22h), (22j)を良好な収率で与えた (Scheme 1-6)。(20a)と(21)との 1:1 結晶の X 線結晶構造 (Figure 1-2) を行い、その情報から、両者が反応する二重結合間の距離は 3.63 Å、3.74 Å とトポケミカル則 (4.2 Å) 以内であることや、両者間における水素結合や CH- π 相互作用、 π - π スタッキング効果などの存在が観察された。さらに、粉末 X 線解析からも 1:1 結晶の創製が確認された。反応機構の解明のために、分子軌道 (MO) 法 (Win MOPAC AM1 (Fujitsu)) の遷移状態解析を行った結果、2-ピロンの励起一重項状態を経て進行することが明らかになった¹⁵⁾。

Scheme 1-6

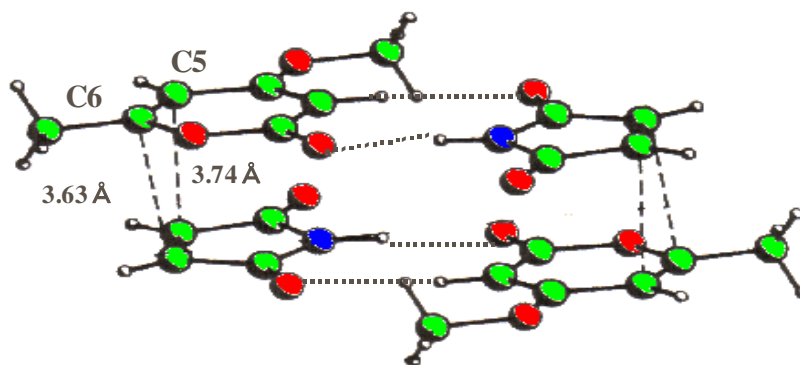
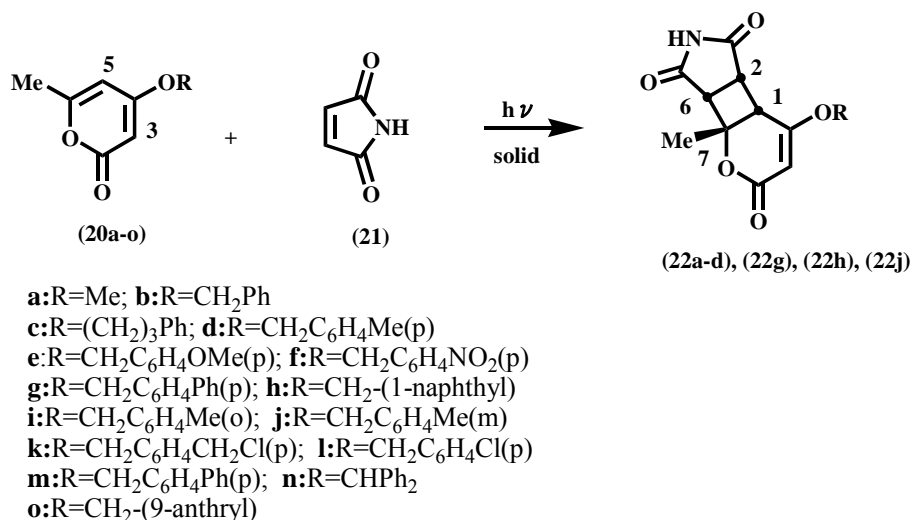


Figure 1-2 Molecular packing diagram of (20a-21) showing two facing double bonds.

本研究では上述のような様々な反応性の考えられる 2-ピロン類やジ-2-ピロン類をはじめとして、静電相互作用、分子間水素結合および π - π スタッキングなどの分子間相互作用を考慮して主にカルボニル化合物との多く分子の組み合わせでの固相光反応を検討し、新しい合成反応系の開拓および固相光反応の反応性の一般化を目的とした。

なお、2-ピロンのオレフィン部とカルボニル化合物との反応で生成が期待されるオキセタ骨格の合成法としては、分子内求核置換反応によるものが知られているが¹⁷⁾、エネルギー的に非常に不利な反応であるのであまり一般的ではない。最も汎用性に富む反応としては、アルケンとカルボニル化合物との光[2+2]環状付加反応、いわゆる

Paternò - Büchi 反応が知られている (Scheme 1-7) ¹⁸⁻²⁰⁾。ところで、このオキセタン骨格をもつ化合物には、光カチオン硬化タイプの反応性希釈剤として、外部刺激に極めて安定で保存安定性に優れ、皮膚刺激性も少ないものがあり ²¹⁾、さらに特異な生理活性を有するもの ²²⁻²⁵⁾ および重要な抗がん剤の 1 つ ^{26,27)} が知られており (例えば Figure 1-3)、効率的なオキセタン骨格構築法を利用して、生理活性物質合成や天然物合成等への新規な応用が期待できる。

Scheme 1-7

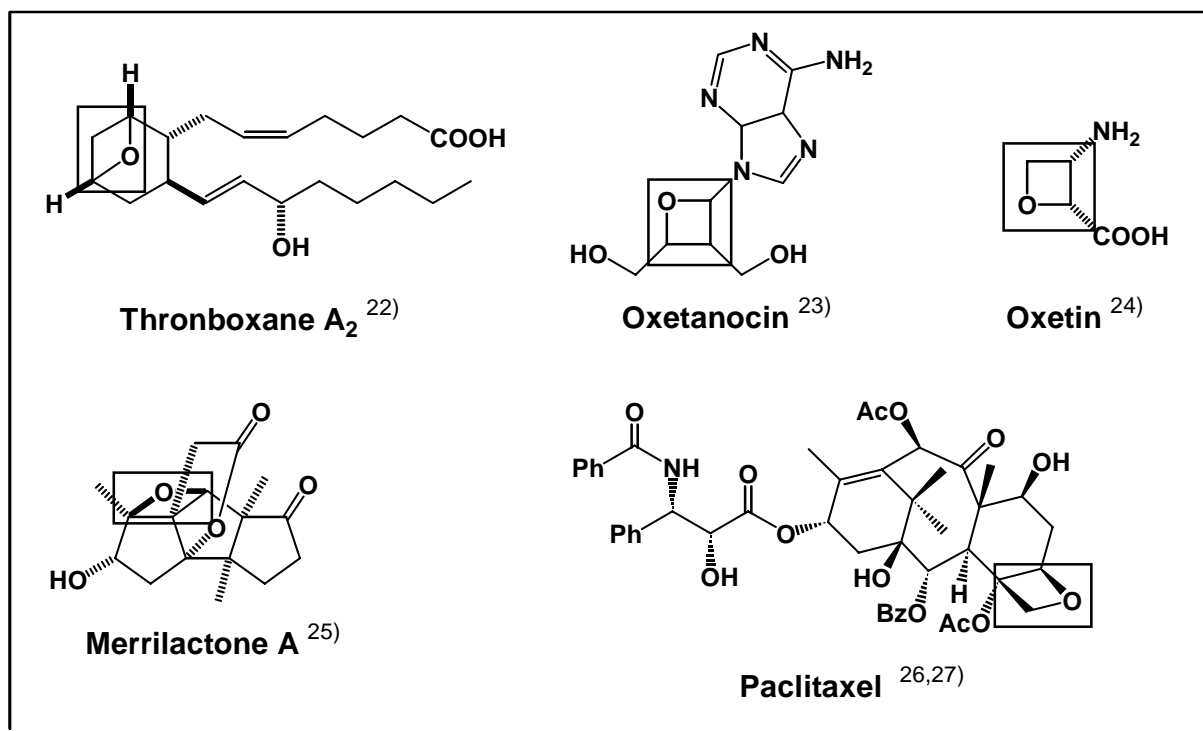
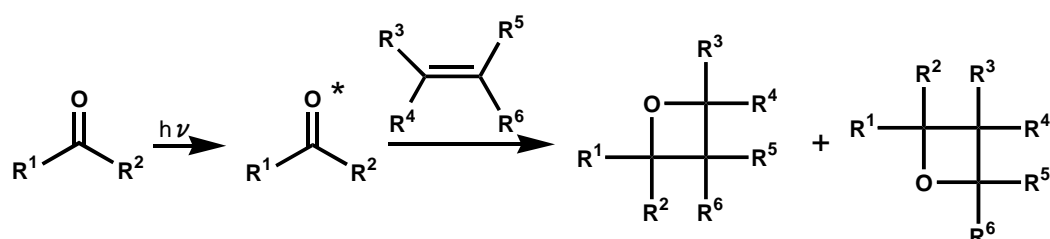


Figure 1-3 Biologically important oxetane derivatives.

参考文献

- 1) M. D. Cohen and G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, 1996 (1964); V. Ramamurthy and K. Venkatesan, *Chem. Rev.*, **87**, 433 (1987).
- 2) G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 647 (1971).
- 3) E. Heller and G. M. J. Schmidt, *Israel J. Chem.*, **27**, 647 (1971).
- 4) 小島秀子, 松蒲輝男, 光化学, **19**, 10, (1995).
- 5) K. Tanaka and F. Toda, *Chem.Rev.*, **100**, 1047 (2000).
- 6) 長谷川正木, 有合化, **46**, 764, (1988).
- 7) M. Sakamoto, M. Kato, E. Oda, S. Kobaru, T. Mino and T. Fujita, *Tetrahedron*, **62**, 3028 (2006).
- 8) D. B. Varshney, G. S. Papaefstathiou and L. R. Macgillivray, *Chem.Comm*, 1964, (2002).
- 9) H. Koshima, D. Matsushige, M. Miyauchi and J. Fjita, *Tetrahedron*, **56**, 6845 (2000).
- 10) Y. Ito, M. Ji-Ben, S. Suzuki, Y. Kusunaga and T. Matsuura, *Terahedron Lett.*, **26**, 17, 2093 (1985).
- 11) Y. Ito, *Synthesis*, 1 (1998).
- 12) K. Tanaka, and F. Toda, *Chem. Rev.*, **100**, 1047 (2000).
- 13) T. Obata, T. Shimo, S. Yoshimoto, K. Somekawa, and M. Kawaminami, *Chem. Lett.*, 181 (1999).
- 14) T. Obata, T. Shimo, M. Yasutake, T. Shinmyozu, M. Kawaminami, R. Yoshida, and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **57**, 1531 (2001).
- 15) T. Shimo, T. Uezono, T. Obata, M. Yasutake, T. Shinmyozu and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **58**, 6111 (2002).

- 16) T. Shimo and K. Somekawa, “*CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (2nd ed.)”, eds. By W. M. Horspool and F. Lenci, CRC Press, Boca Raton, 2004, pp. 82-1-82-19 Chapter 82.
- 17) W. C. Torii, *Tetrahedron Lett.* **17**, 2115 (1976).
- 18) (a) D. R. Arnold, *Adv. Photochem.*, **6**, 301 (1968); (b) H. A. Carless, “*Synthetic Organic Photochemistry*”, ed. By W. M. Horspool, Plenum Press, New York, 1984, p. 425; (c) A. G. Griesbeck, “*CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*”, eds. By W. M. Horspool and P. -S. Song, CRC Press, Boca Raton, 1994, p. 522 and 550.
- 19) E. Paternò and G. Chieffi, *Gazz. Chim. Ital.*, **39**, 341 (1909).
- 20) G. Büchi, C. G. Ihman, and E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4327 (1954).
- 21) A. Kuriyama, *Rad. Tech. Japan 2000 Symposium*. p. 141 (2000).
- 22) S. S. Bhalgwat, P. R. Hamann, and W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6372 (1985).
- 23) D. W. Norbeck and J. B. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7217 (1988).
- 24) Y. Kawabata, S. Takatsuto, N. Ikekawa, M. Murata, and S. Omura, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 3102 (1986).
- 25) J. -M. Huang, R. Yokokawa, C. -S. Yang, and Y. Fukuyama, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6111 (2000).
- 26) S. G. Arbuck, M. C. Christian, J. S. Fisherman, L. A. Cazenave, G. Sarosy, M. Suffness, J. Adams, R. Canetta, K. E. Cole, and M. A. friedman, *J. Natl. Cancer Inst. Monogr.*, **15**, 11 (1993).
- 27) E. K. Rowinsky, L. A. Cazenave, and R. C. Donehower, *J. Natl. Cancer Inst.*, **82**, 1247 (1990).

第2章 2-ピロン類とベンゾフェノン類の光反応

2.1 緒言

2-ピロン類とマレイミドとの固相光反応は第1章で述べたように、2-ピロンの5,6-位[2+2]付加体を与える¹⁾。また、固相光反応では分子間水素結合、スタッキング効果などの分子間相互作用により、結晶中で規則正しく分子を配列させることを考慮しなければならない²⁾。本章では、2-ピロン類を用いた環状付加反応を開拓するにあたり、静電相互作用や分子間水素結合を考慮した分子の組み合わせとして、2-ピロン類(1)とベンゾフェノン類(2)との固相光反応を検討した。

2.2 固相光反応

4-メトキシ-6-メチル-2-ピロン(1a)または4-(4-メチルベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン(1b)とベンゾフェノン類(2a-g)との等モル混合物を乳鉢を用いて10分間すり潰し、パイレックスガラス板に挟んで室温で24時間光照射を行なった結果、1a,bと2a-d,gとの反応では1の5,6位とカルボニル部位とのPaternò-Büchi反応が進行し、オキセタン型[2+2]付加体(3aa-bg)が良好な収率で得られた³⁾。1a,bと非対称な2b,d,gとの光反応では¹H NMRから付加物の7-位における立体異性体の存在が確認され、その生成比は、約1:1であった(Scheme 2-1, Table 2-1)。

次に、2-ピロン類の4位の置換基効果の考察のために、他の4-置換2-ピロン類(1c-j)とベンゾフェノン(2a)との12時間光反応を行なった。その結果、文献1)で述べた固相光反応と異なる反応を見出した。すなわち、2-ピロン類とマレイミドの固相光反応では[2+2]付加反応が進行しなかった2-ピロン類(4-(2-メチルベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン(1c), 4-(4-メトキシベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン(1f), および4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-6-メチル-2-ピロン(1i))が、2aとの組み合わせでは反応が進行したことである(Scheme 2-2, Table 2-2)。2-ピロン類(1c,f,i)と2aの系では2-ピロンの置換基と2aとの相互作用により混晶が形成され易かったものと考えら

れる。一方、2-ピロン類とマレイミドとの組み合わせと同様に、強い電子求引性基を持っている 4-(*m*-ニトロベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン(**1g**)および 4-(*p*-ニトロベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン(**1h**)と **2a** との反応は進行しなかった。なお、溶液光反応については 2.4 節で述べる。

Scheme 2-1

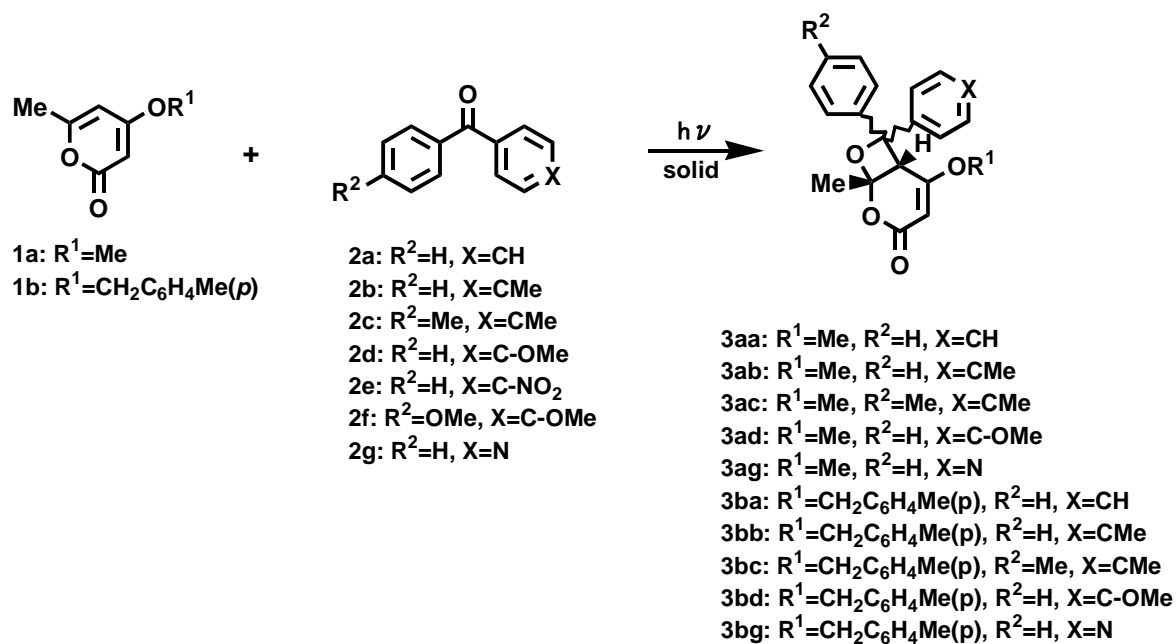


Table 2-1 Photoreactions of 2-pyrone (**1a**, **b**) with benzophenones (**2a-g**) in the solid state^a and in solution.^b

2-pyrone	benzophenone	yield (%) ^c in the solid state		yield (%) ^d in solution
		oxetane 3	recovered 2	3 ^d
1a	2a	86 (3aa)	14	19
	2b	36 (3ab)	54	25
	2c	60 (3ac)	40	6
	2d	28 (3ad)	72	13
	2e	0	100	0
	2f	0	100	0
	2g	42 (3ag)	58	24
1b	2a	84 (3ba)	16	41
	2b	45 (3bb)	47	25
	2c	80 (3bc)	20	20
	2d	42 (3bd)	58	21
	2e	0	100	0
	2f	0	100	0
	2g	58 (3bg)	42	29

^a Equimolar mixture of **1** and **2** was irradiated for 24h. ^b Equimolar solution of 2-pyrone (**1a** or **2b**) and **2** was irradiated for 24h. ^c Estimated from NMR spectral analyses based on total integral between **2** and oxetanes. ^d Calculated yield using internal standard (pyrazine) in acetonitrile solution (25 mM).

Scheme 2-2

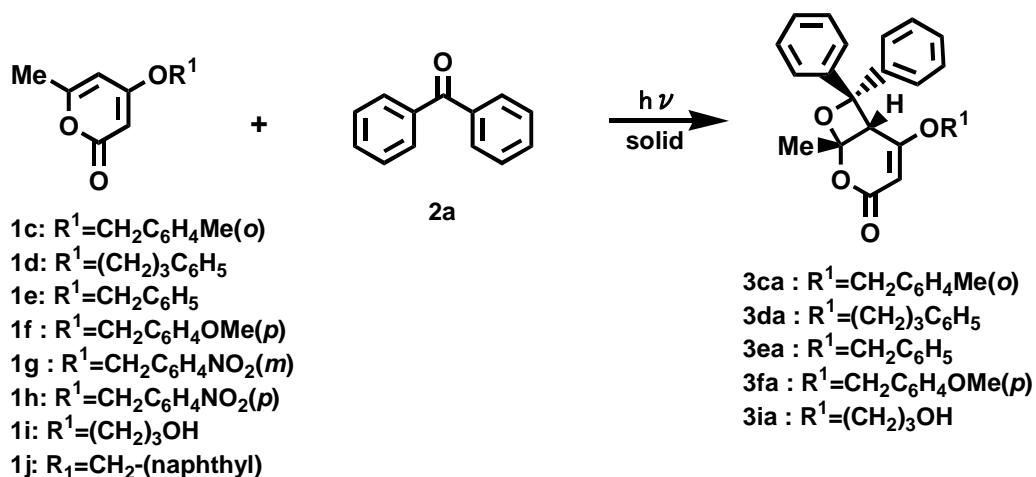


Table 2-2 Photoreactions of 2-pyrones (**1**) with benzophenone (**2a**) in the solid state and in solution.^a

2-pyrone	solid-state reaction		solution reaction	
	conversion of 1 (%)	yield of oxetane 3 (%)	conversion of 1 (%)	yield of oxetane 3 (%)
1a	100	58(3aa)	93	8
1b	89	60(3ba)	90	10
1c	76	62(3ca)	95, 37 ^b	8, 12 ^b
1d	91	80(3da)	92	10
1e	96	56(3ea)	96, 38 ^b	9, 19 ^b
1f	68	72(3fa)	89, 28 ^b	11, 11 ^b
1g	0	0	38	0
1h	0	0	35	0
1i	85	92(3ia)	88	12

^a Estimated from NMR spectral analyses using internal standard (pyrazine) after irradiation for 12h. ^b Estimated from NMR after irradiation for 3h.

次に、原料 **1** と **2** の光反応前の両基質間における相互作用の有無を検討するために、原料およびそれらの 1:1 混晶の IR データの比較を行い、両者のカルボニル吸収位置の変化を比較した。結果を Table 2-3 に示す。付加反応が進行した組合せについては、**1** のカルボニルの吸収位置が最大 27cm⁻¹ 程度低波数側にシフトしていたが、反応が進行しなかった **1a,b** と **2e,f, 1g,h** と **2a** などとの 1:1 混晶では変化はほとんど見られなかった。これらの結果から、2-ピロン体 **1** のカルボニル部位と **2** の *o* 位、または *p* 位の水素が弱い分子間水素結合を形成している可能性があることが推察された。MOPAC PM5 計算より、それぞれの水素結合距離は 2.3, 2.4 Å と見積もられた (Figure 2-1)。

Table 2-3 IR absorptions of **1**, **2** and 1:1 mixed crystal.

Entry		ν CO (cm ⁻¹)					
		1	→	1:1	2	→	1:1
1	1a + 2a (=3aa)	1745	→	1740 (-5)	1650	→	1650 (0)
2	1a + 2b (=3ab)	1745	→	1741 (-4)	1646	→	1646 (0)
3	1a + 2c (=3ac)	1745	→	1740 (-5)	1645	→	1645 (0)
4	1a + 2d (=3ad)	1745	→	1735 (-10)	1648	→	1645 (-3)
5	1a + 2e	1745	→	1740 (-5)	1658	→	1655 (-3)
6	1a + 2f	1745	→	1740 (-5)	1645	→	1645 (0)
7	1a + 2g (=3ag)	1745	→	1738 (-7)	1658	→	1650 (-8)
8	1b + 2a (=3ba)	1735	→	1730 (-5)	1650	→	1650 (0)
9	1b + 2b (=3bb)	1735	→	1732 (-3)	1646	→	1643 (-3)
10	1b + 2c (=3bc)	1735	→	1730 (-5)	1645	→	1642 (-3)
11	1b + 2d (=3bd)	1735	→	1735 (0)	1648	→	1648 (0)
12	1b + 2e	1735	→	1730 (-5)	1658	→	1653 (-5)
13	1b + 2f	1735	→	1730 (-5)	1645	→	1642 (-3)
14	1b + 2g (=3bg)	1735	→	1730 (-5)	1658	→	1650 (-8)
15	1c + 2a (=3ca)	1710	→	1709 (-1)	1650	→	1650 (0)
16	1d + 2a (=3da)	1708	→	1706 (-2)	1650	→	1650 (0)
17	1e + 2a (=3ea)	1735	→	1730 (-5)	1650	→	1648 (-2)
18	1f + 2a (=3fa)	1730	→	1720 (-10)	1650	→	1641 (-9)
19	1g + 2a	1718	→	1718 (0)	1650	→	1650 (0)
20	1h + 2a	1740	→	1740 (0)	1650	→	1650 (0)
21	1i + 2a (=3ia)	1728	→	1701 (-27)	1650	→	1642 (-8)

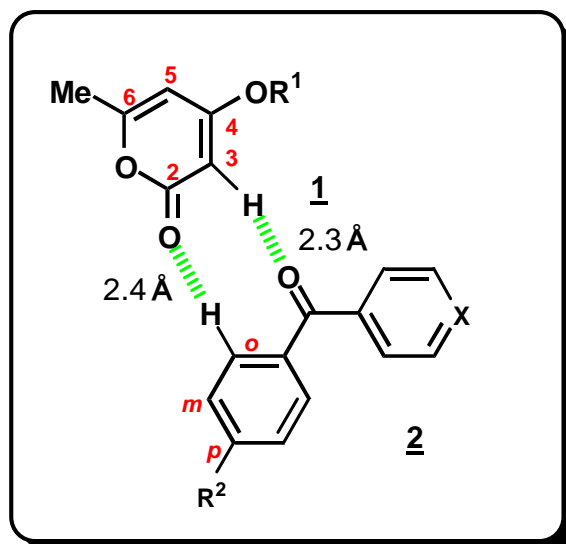


Figure 2-1 Estimated hydrogen bonds between **1** and **2**.

2.3 オキセタン型[2+2]付加体の X 線結晶構造解析

2.2 節の固相光反応で[2+2]付加体を得られたもののうち、単結晶で得られたものについて単結晶 X 線構造解析を行った。

2.3.1 **1a** と **2a** との等モル混晶から得られた付加体 **3aa** の X 線構造解析

1a と **2a** との等モル混晶から得られた付加体 **3aa** (酢酸エチルーヘキサンから再結晶) の構造解析の結果を Figure 2-2、X 線解析の結晶データを Table 2-4 に示す。4 員環のメチル基と水素は *cis* 配置であり、2 つのベンゼン環の結合角は 113° であった。また、4 員環とジヒドロピロン環との結合角は 115° (C(1)-C(14)-C(15)) と 108° (O(2)-C(18)-O(3)) であった。

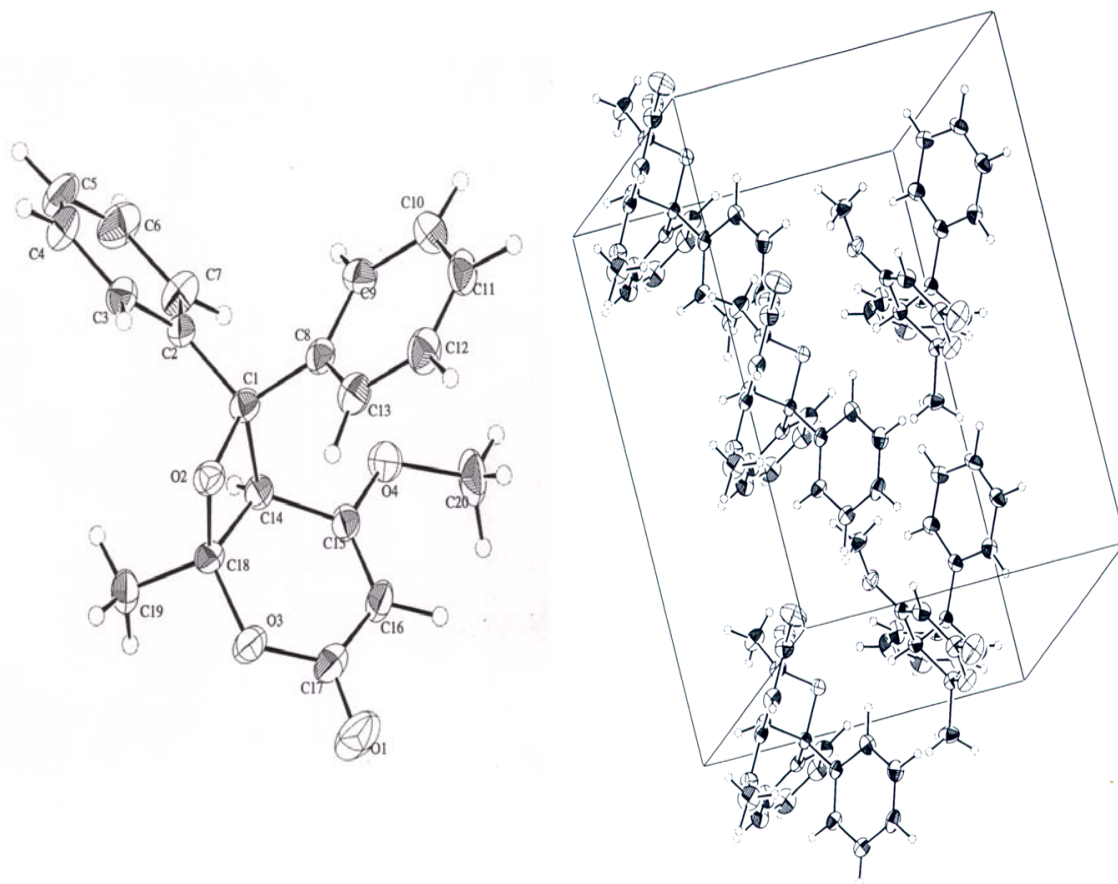


Figure 2-2 X-ray crystallographic analysis of **3aa**.

Table 2-4 Crystal and experimental data of **3aa**.

Empirical Formula	C ₂₀ H ₁₈ O ₄
Formula Weight	322.36
Crystal Color, Habit	colorless, needle
Crystal Dimensions	0.18 × 0.82 × 0.12 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	C-centered
No. of Reflections Used for Unit Cell Determination (2θ range)	4234 (4.8 – 54.9°)
Indexing Images	3 oscillations at 5.0 minutes
Camera Radius	127.40 mm
Lattice Parameters	a = 10.508 (1) Å b = 15.146(1) Å c = 10.871 (1) Å β=97.941 (2)° V=1713.5 (3) Å ³
Space Group	Cc (#9)
Z value	4
Dcalc	1.250 g/cm ³
F ₀₀₀	680.00
μ (MoKα)	0.87 cm ⁻¹
Diffractionmeter	Rigaku RAXIS-RAPID Imaging Plate
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å) graphite monochromated
Temperature	23.0°C
Voltage, Current	50 kV, 32mA
Collimator Size	0.5 mm
Detector Aperture	270.0 mm × 256.0 mm

Data Images degree	44 exposures at 1.7 minutes per
Oscillation Range ($\phi=0.0^\circ, \chi=45.0^\circ$)	ω 130.0 – 190.0° with 5.0° step
Oscillation Range ($\phi=180.0^\circ, \chi=45.0^\circ$)	ω 0.0 – 160.0° with 5.0° step
Camera Radius	127.40 mm
Pixel Size	0.100 mm
$2\theta_{\max}$	54.9°
No. of Reflections Measured	Total: 6582 Unique: 1942 ($R_{\text{int}} = 0.091$)
Corrections	Lorentz- polarization Absorption (trans. factors: 0.4629 – 0.9901)
Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
Least Squares Weights	$\omega=1 / \sigma^2 (F_o^2)$
p-factor	0.0300
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. of Reflections ($I > 0.00 \sigma (1), 2 \theta < 54.95^\circ$)	1885
No. Variables	271
Reflection/Parameter Ratio	8.69
Residuals: R; Rw	0.135; 0.113
Residuals: R_1	0.060
No. of Reflections to calc R1	978
Goodness of Fit Indicator	1.06
Max Shift/Error in Final Cycle	0.042
Maximum peak in Final Diff. Map	0.43 e-/ \AA^3
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.42 e-/ \AA^3

2.3.2 1e と 2a との等モル混晶から得られた付加体 3ea の X 線構造解析

1e と 2a との等モル混晶から得られた付加体 3ea (ジエチルエーテルから再結晶) の構造解析の結果を Figure 2-3、X 線解析の結晶データを Table 2-5 に示す。4 員環のメチル基と水素は *cis* 配置であり、2 つのベンゼン環の結合角は 113° であった。また、4 員環とジヒドロピロン環との結合角は 116° (C(3)-C(4)-C(7)) と 109° (O(3)-C(5)-O(4)) であった。

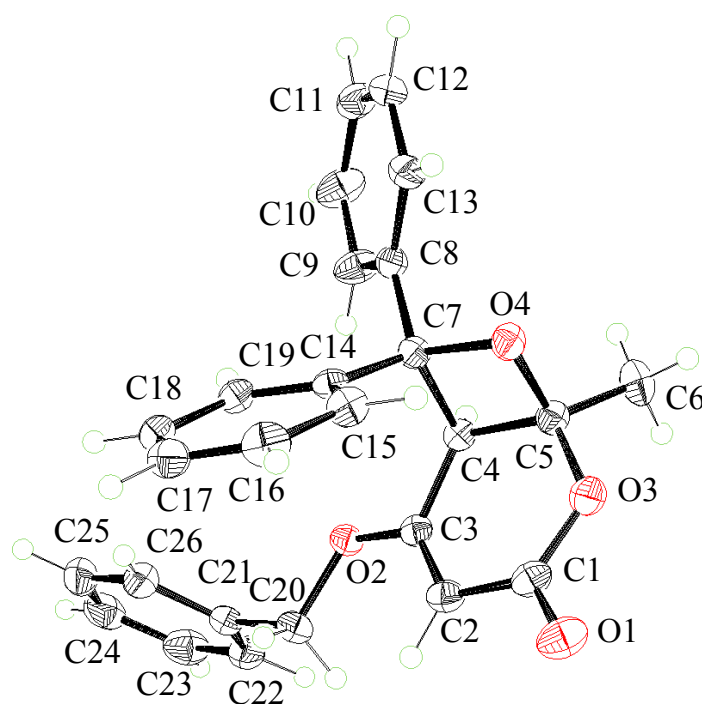


Figure 2-3 X-ray crystallographic analysis of 3ea.

Table 2-5 Crystal and experimental data of **3ea**.

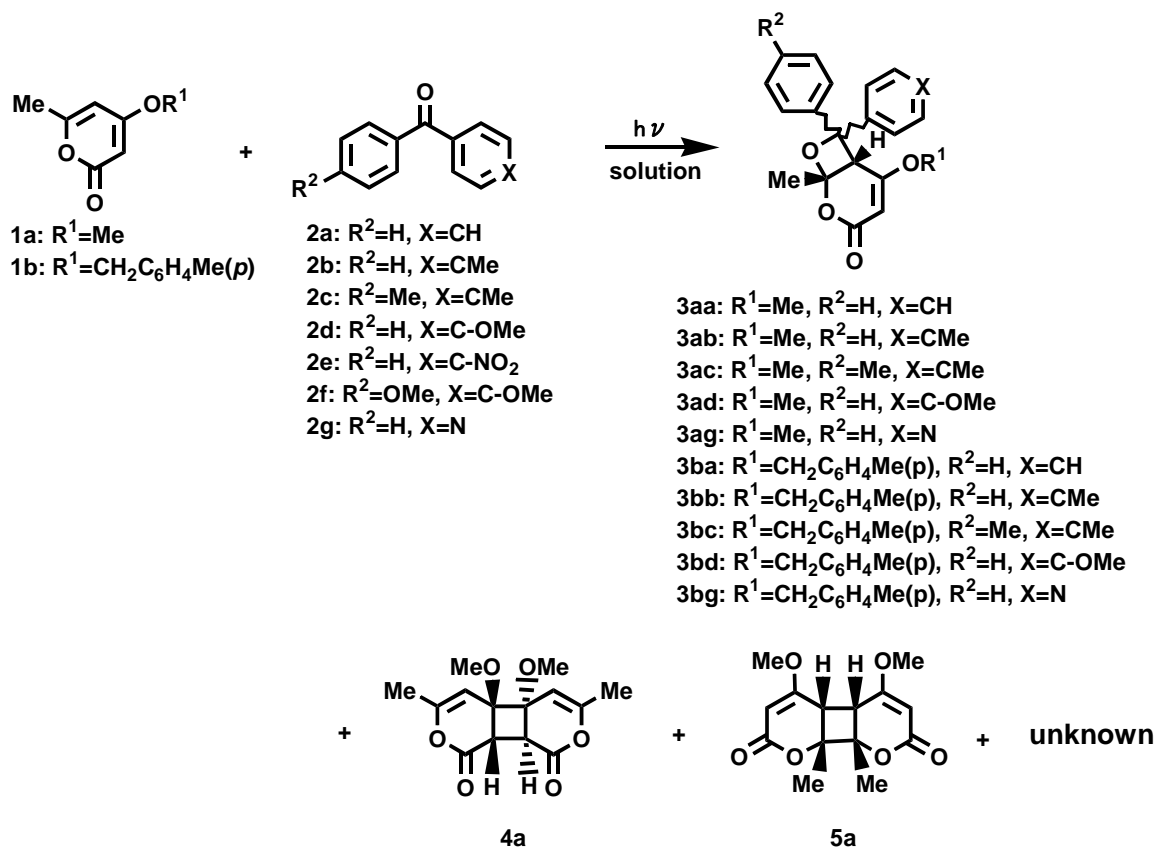
Empirical Formula	C ₂₆ H ₂₂ O ₄
Formula Weight	398.46
Crystal Color, Habit	colorless, prism
Crystal Dimensions	0.75 × 0.48 × 0.15 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	primitive
No. of Reflections Used for Unit Cell Determination (2θ range)	22736 (4.2 – 54.8°)
Indexing Images	3 oscillations at 3.0 minutes
Camera Radius	127.40 mm
Lattice Parameters	a = 10.9585 (3) Å b = 13.6810 (3) Å c = 14.3751 (4) Å β=103.7827 (8)° V=2093.09 (9) Å ³
Space Group	p2 ₁ / c (# 14)
Z value	4
D _{calc}	1.264 g/cm ³
F ₀₀₀	840.00
μ (MoKα)	0.85 cm ⁻¹
Diffractionmeter	Rigaku RAXIS-RAPID Imaging Plate
Radiation	MoKα (λ = 0.71096 Å) graphite monochromated
Temperature	-160.0°C
Voltage, Current	50 kV, 32mA
Collimator Size	0.3 mm
Detector Aperture	270.0 mm × 256.0 mm

Data Images degree	74 exposures at 10.8 minutes per
Oscillation Range ($\varphi=0.0^\circ$, $\chi=45.0^\circ$)	ω 130.0 – 190.0° with 3.0° step
Oscillation Range ($\varphi=180.0^\circ$, $\chi=45.0^\circ$)	ω 0.0 – 162.0° with 3.0° step
Camera Radius	127.40 mm
Pixel Size	0.100 mm
$2\theta_{\max}$	54.8°
No. of Reflections Measured	Total: 19864 Unique: 4760 ($R_{\text{int}} = 0.036$)
Corrections	Lorentz- polarization Absorption (trans. factors: 0.7213 – 0.9874)
Structure Solution	Direct Methods (SIR97)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\sum \omega (F_o^2 - F_c^2)^2$
Least Squares Weights	$\omega=1 / \sigma^2 (F_o^2)$
p-factor	0.0500
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. of Reflections (All, $2\sigma < 54.83^\circ$)	4760
No. Variables	271
Reflection/Parameter Ratio	17.56
Residuals: R; R _w	0.056; 0.115
Residuals: R1	0.038
No. of Reflections to calc R1	4006
Goodness of Fit Indicator	1.44
Max Shift/Error in Final Cycle	0.001
Maximum peak in Final Diff. Map	0.27 e-/ Å ³
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.17 e-/ Å ³

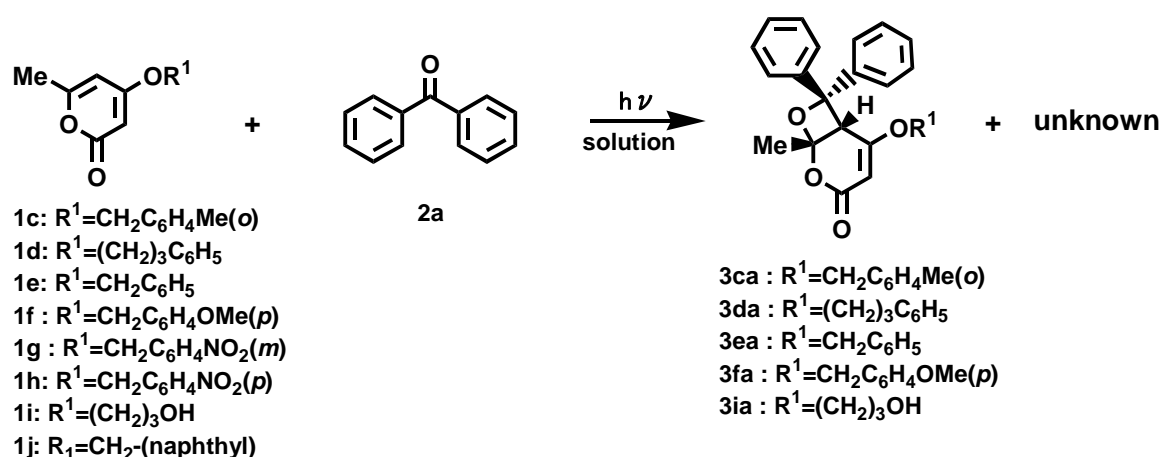
2.4 溶液光反応

第1章で述べたように、固相光反応と溶液光反応では異なる反応が期待される。そこで、固相光反応との反応性を比較するために、2-ピロン類 (**1a,b**) とベンゾフェノン類 (**2a-g**) との溶液光反応を検討した。アセトニトリル溶液中における溶液光反応を24時間行った結果、固相光反応で得られたオキセタン型[2+2]付加体 **3** のほかに、**1** の2種類の二量体 **4a,5a** など複数の生成物が得られた (Scheme 2-3)。**4a,5a** の構造は文献⁴⁾によって推定された。なお、**1b** と **2** との溶液反応も複数の生成物が生成しており、それらを単離、帰属することはできなかった。それぞれのオキセタン **3** の収率を2.1節のTable 2-1にまとめた。また、2-ピロン類 (**1a-j**) と **2a** との12時間溶液光反応および **1c, 1e,f** と **2a** との3時間溶液光反応の結果をScheme 2-4 および2.2節のTable 2-2にまとめた。これらの結果から、固相反応の方が溶液反応よりオキセタン化合物の生成率は高いことが明らかになった。

Scheme 2-3



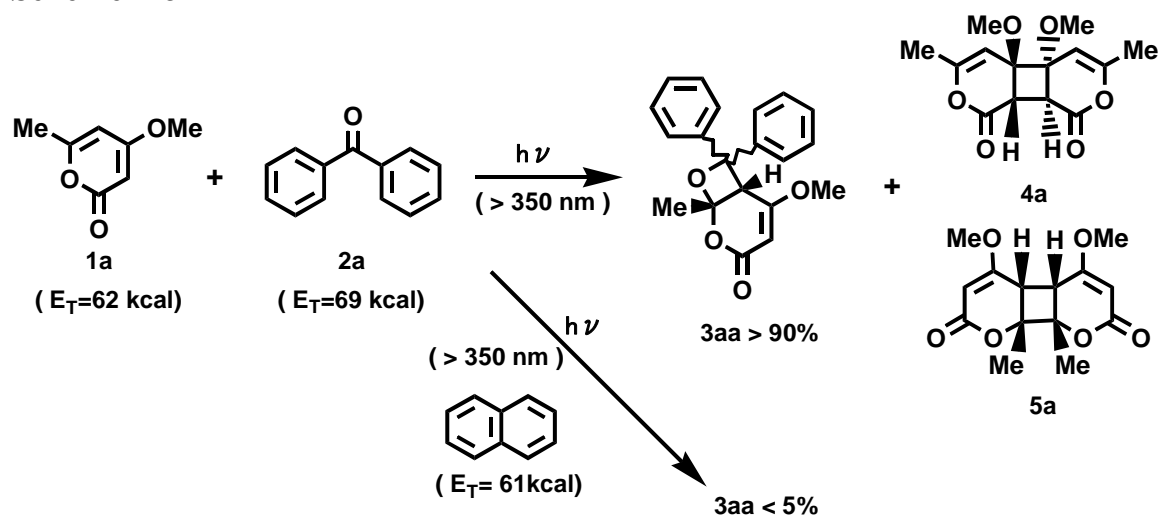
Scheme 2-4



2.5 消光反応

2-ピロン体 **1a** と **2a** との光反応における反応機構を検討するために三重項消光剤としてナフタレン ($E_T=61$ kcal/mol) を用いた消光実験を行なった (Scheme 2-5, Figure 2-4)。その結果、2成分の固相反応では、[2+2]付加物 **3aa** (収率 90%) および 2-ピロン体の二量体 (**4a**, **5a**) の存在が確認され、一方、3成分の消光反応では **3aa** の収率が 5% 以下に減少した。また、溶液中においてもほとんど同様な結果が得られた。この消光実験結果から考えられる三重項エネルギーダイアグラムを Figure 2-5 に示した。この結果から **1** と **2** の光反応ではベンゾフェノン類が光を吸収し、三重項励起状態を経て反応が進行したことが明らかになった。

Scheme 2-5



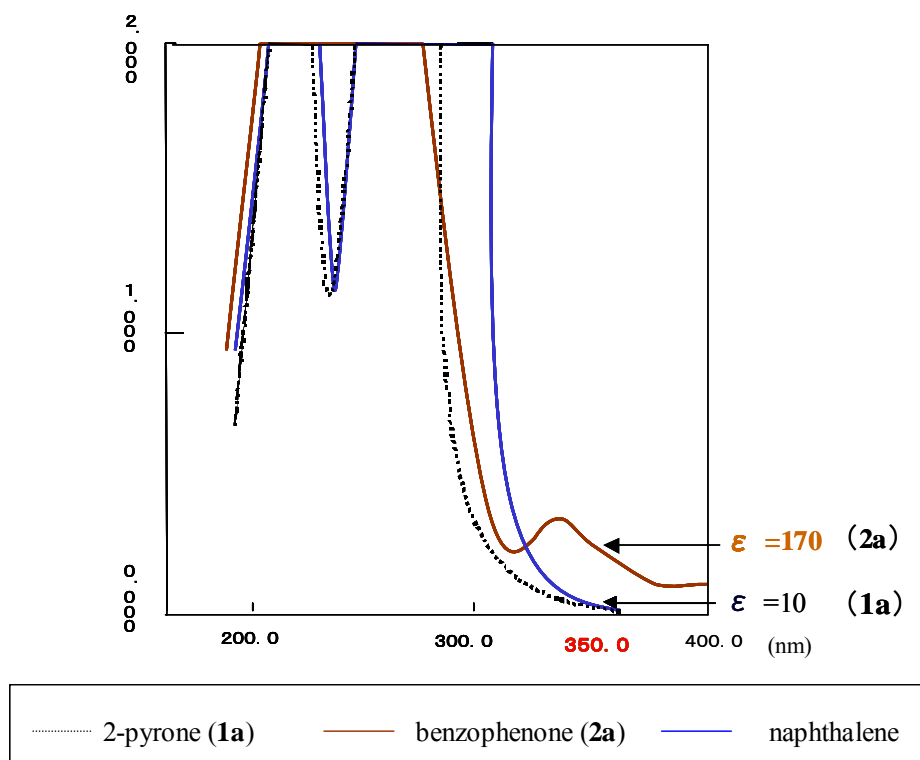


Figure 2-4 UV spectra in acetonitrile (1.0×10^{-3} M).

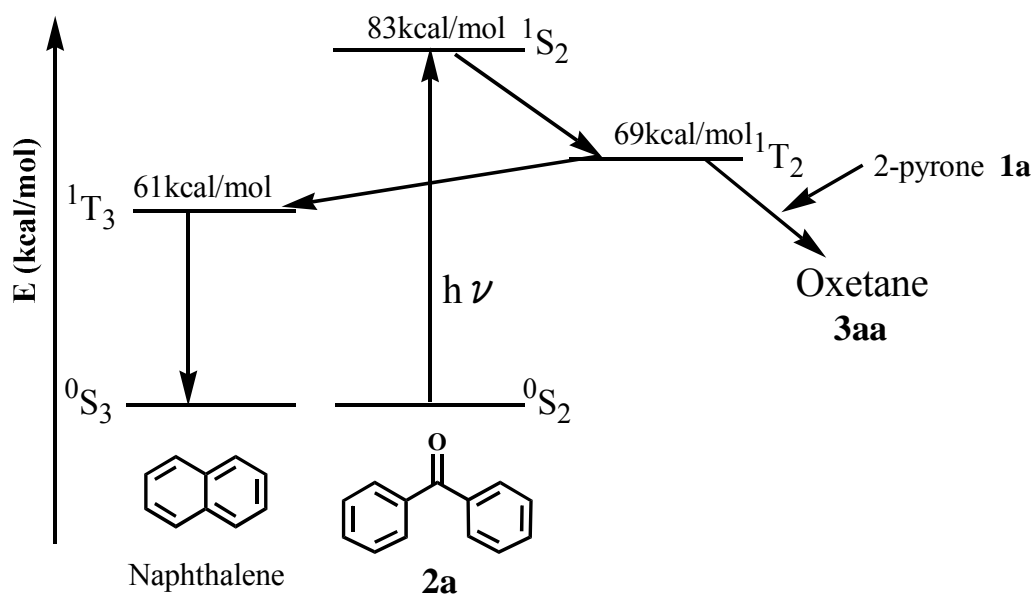


Figure 2-5 Energy diagram for oxetane (**3aa**) formation of triplet benzophenone with 2-pyrene **1a** and the quenching by naphthalene.

2.6 分子軌道 (MO) 法を用いた反応機構の考察

1と2の電子密度の計算による[2+2]付加反応の位置-配向選択性の考察を行った。基底状態 **1a**(0S_1)と励起状態 **2a**(1T_2)における電荷密度による静電的な相互作用を検討したところ(Figure 2-6)、ビラジカル A と B の形成が考えられた。ジヒドロ-2-ピロン環の共鳴構造の安定性の考察から、ビラジカル A がビラジカル B より安定であることが推定された。

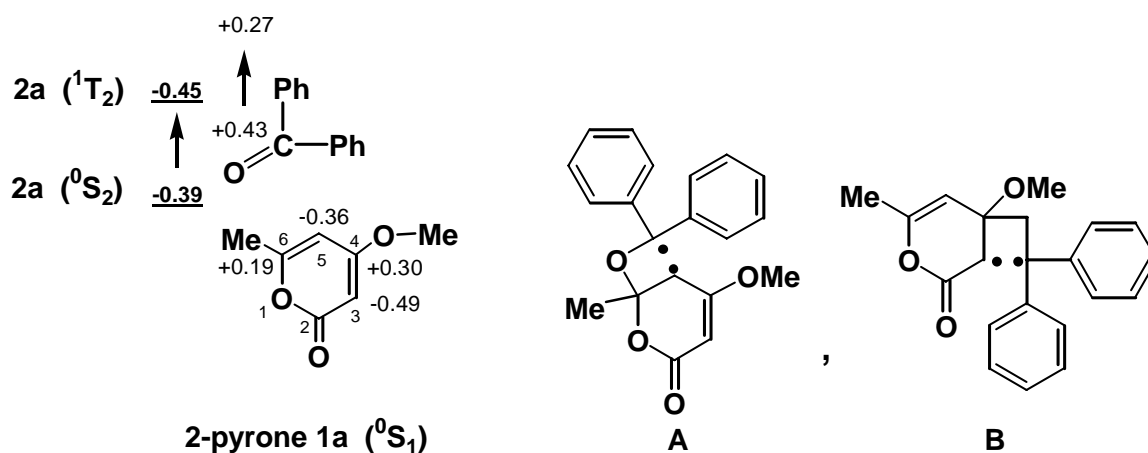


Figure 2-6 Electron density change of **2a** from the ground state (0S_2) to the triplet state (1T_2) and ground state electron density (0S_1) of **1a**.

2.7 実験

2.7.1 分析

本論文に記載の融点 (mp) は Yamagimoto 微量融点測定装置を用いて測定し、すべて未補正である。¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルは日本電子 JNM-GSX400 型スペクトロメーターを用い、TMS を内部基準として測定した。IR スペクトルは日本分光工業 JASCO IR Report-100 型赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法、液膜法、および溶液法で測定した。UV スペクトルは日立 228 型ダブルビーム分光光度計を用いて測定した。マススペクトルは九州大学 (日本電子 JEOL JMS-HX110A (FAB MS) 型マススペクトルメーター (m-nitrobenzyl alcohol マトリックス)) に依頼した。元素分析は九州大学理学部中央分析センター (Yanaco MT-5) に依頼した。

2.7.2 試薬の調製

4-メトキシ-6-メチル-2-ピロン⁵⁾ (**1a**, 収率 70%)、4-(4-メチルベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン⁶⁾ (**1b**, 収率 20%)、4-(2-メチルベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン¹⁾ (**1c**, 収率 70%)、4-(3-フェニルプロポキシ)-6-メチル-2-ピロン⁶⁾ (**1d**, 収率 16%)、4-ベンジルオキシ-6-メチル-2-ピロン⁶⁾ (**1e**, 収率 50%)、4-(4-メトキシベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン⁶⁾ (**1f**, 収率 16%)、4-(3-ニトロベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン¹⁾ (**1g**, 収率 17%)、4-(4-ニトロベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロン⁶⁾ (**1h**, 収率 17%)、4-(3-ヒドロキシプロポキシ)-6-メチル-2-ピロン⁷⁾ (**1i**, 収率 82%)、4-(1-ナフチルメチルオキシ)-6-メチル-2-ピロン⁶⁾ (**1j**, 収率 30%) は文献の方法により調製した。その他の試薬類は市販のものを用い、溶媒類は必要に応じて蒸留して用いた。

2.7.3 実験法

本論文に記載の光反応用の 1:1 混晶は粉碎法および溶媒から再結晶法により調製した。光反応は理工科学産業製 400W 高圧水銀灯および英光社製光化学反応用メリーゴーラウンドを用いて行った。反応の追跡は ¹H NMR、薄層クロマトグラフィー (TLC)

で行い、生成物の単離、精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル 60, 0.063-0.200mm)または分取TLCプレート(20×20 cm シリカゲル 60F₂₅₄, 2mm)、再結晶で行った。

5-メトキシ-1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (3aa) : **1a** (140 mg, 1.0 mmol) と **2a** (182 mg, 1.0 mmol) の等モル混合物を乳鉢で10分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で24時間光照射を行った。その結果、¹H NMR より環状付加反応の進行がみられ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:1 v/v) により単離、精製を行い、2-ピロン体の5,6位で付加したオキセタン型[2+2]環状付加物 **3aa** (105 mg, 収率 36%) を得た。同じの方法で **1a** (14 mg, 0.10 mmol) と **2a** (18 mg, 0.10 mmol) との1:1混晶による24時間光反応を行なった。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3aa** の計算収率が50% (conversion 100%) であった。

3aa : mp 149-150 °C. IR (KBr) 1721, 1715 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.64 (3H, s, Me), 3.34 (3H, s, OCH₃), 4.11 (1H, s, CH), 4.99 (1H, s, =CH), 7.18-7.48 (10H, m ArH). LR FAB MS *m/z* 322(MH⁺). 元素分析(%); 計算値 C, 74.52; H, 5.63 分析値 C, 74.30; H, 5.69 (C₂₀H₁₈O₄ として)。

3aa の単結晶 X線構造解析 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:1 の混合溶媒からの再結晶により得られた結晶の X線構造解析は Rigaku RAXIS-RAPID 回折計を用いて行なった。回折データは MoK α 照射により補正され、teXsan 結果構造解析プログラムで解析した。構造は SIR92 を用いた直説法により解析された。水素原子以外の原子は異方的に精密化され、水素原子は等方的に精密化された。

5-メトキシ-1-メチル-7-(*p*-メチル)フェニル-7-フェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (3ab and 3ab') : 粉碎法で **1a** (210 mg, 1.5 mmol) と **2b** (294 mg, 1.5 mmol) の等モル混晶に24時間光照射を行った。反応後の試料をシリカ

ゲルカラムクロマトグラフィー処理（展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン=2:1 v/v）により 7-位における立体異性体 **3ab** および **3ab'** の 1:1 混合物（31 mg, 収率 6%）を得た。

3ab と **3ab'** の混合物 (**3ab** / **3ab'**=1.0) : 無色オイル。IR (NaCl) 1710 cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.62 (3H, s, Me), 2.25, 2.35 (each 3H, s, Ar-Me), 3.32, 3.36 (each 3H, s, OCH_3), 4.10 (1H, s, CH), 4.99, 5.00 (each 1H, s, =CH), 7.02-7.48 (9H, m ArH)。LR FAB MS m/z 337(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 337.1440 分析値 337.1436 ($\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4$ として)。

5-メトキシ-1-メチル-7,7-ビス(4-メチルフェニル)-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3ac**) : 粉碎法で **1a** (140 mg, 1.0 mmol) と **2c** (210 mg, 1.0 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理（展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン=1:5 v/v）により **3ac** (182 mg, 収率 52%) を得た。

3ac: mp $45\text{-}46\text{ }^\circ\text{C}$ 。IR (KBr) 1718 cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.64 (3H, s, Me), 2.26, 2.36 (each 3H, s, Ar-Me), 3.36 (3H, s, OCH_3), 4.08 (1H, s, CH), 4.99 (1H, s, =CH), 7.21-7.31 (8H, m ArH)。LR FAB MS m/z 351(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 351.1596 分析値 351.1599 ($\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_4$ として)。

5-メトキシ-1-メチル-7-(*p*-メトキシ)フェニル-7-フェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3ad** and **3ad'**) : 粉碎法で **1a** (140 mg, 1.00 mmol) と **2d** (212 mg, 1.00 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理（展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン=5:1 v/v）により 7-位における立体異性体 **3ad** および **3ad'** の 1:1 混合物（47 mg, 収率 13%）を得た。

3ad と **3ad'** の混合物 (**3ad** / **3ad'**=1.0) : 無色オイル。IR (KBr) 1718 cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 1.63, 1.64 (each 3H, s, Me), 3.37, 3.32 (each 3H, s, OMe), 3.74, 3.82

(each 3H, s, Ar-OCH₃), 4.09 (each 1H, s, CH), 5.02, 4.97 (each 1H, s, =CH), 6.77, 6.93 (each 2H, $J = 9.2\text{Hz}$, Ar-(*m*)), 7.24-7.44 (7H, m ArH). LR FAB MS m/z 353(MH⁺). HR FAB MS (MH⁺); 計算値 353.1389 分析値 353.1371 (C₂₁H₂₁O₅として)。

5-メトキシ-1-メチル-7-フェニル-7-ピリジル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3af** and **3af'**): 粉碎法で **1a** (35 mg, 0.25 mmol) と **2f** (46 mg, 0.25 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理 (展開溶媒: 酢酸エチル: ヘキサン=1:5 v/v) により 7-位におけるベンゼン環とピリジン環が逆の立体異性体 **3af** および **3af'** の 1:1 混合物 (32 mg, 収率 39%) を得た。

3af と **3af'** の混合物 (**3af**/**3af'**=1.0): mp 46-49 °C。IR (KBr) 1720 cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.65, 1.66 (each 3H, s, Me), 3.37, 3.42 (each 3H, s, OMe), 4.04, 4.13 (each 1H, s, CH), 5.01, 5.04 (each 1H, s, =CH), 7.26-7.46 (7H, m ArH), 8.51, 8.68 (each , d, 7-Py(*m*))。LR FAB MS m/z 324(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺); 計算値 324.1236 分析値 324.1242 (C₁₉H₁₈O₄Nとして)。

5-(4-メチルベンゾイルオキシ)-1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3ba**): 粉碎法で **1b** (58 mg, 0.25 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料を四塩化炭素: ヘキサン=1:1 混合溶媒により再結晶を行い、**3ba** (54 mg, 収率 49%) を得た。同じ方法で **1b** (23 mg, 0.10 mmol) と **2a** (18 mg, 0.10 mmol) との 1:1 混晶に 24 時間光反応を行なった。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3ba** の計算収率が 83% (conversion 88%) であった。

3ba: mp 75-78 °C。IR (KBr) 1720 cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.64 (3H, s, Me), 2.39 (3H, s, Ar-Me), 4.19 (1H, s, CH), 4.57, 4.59 (2H, d, $J = 11.2\text{ Hz}$, OCH₂), 5.13 (1H, s, =CH), 7.10-7.42 (14H, m ArH)。LR FAB MS m/z 413(MH⁺)。

5-(4-メチルベンゾイルオキシ)-1-メチル-7-(*p*-メチル)フェニル-7-フェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3bb** and **3bb'**) : 粉碎法で **1b** (230 mg, 1.00 mmol) と **2b** (196 mg, 1.00 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 2:1 v/v) により 7-位における立体異性体 **3bb** および **3bb'** の 1:1 混合物 (148 mg, 収率 35%) を得た。

3bb と **3bb'** の混合物 (**3bb**/**3bb'**=1.0) : 無色オイル。IR (CHCl₃) 1715 cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.61 (3H, s, Me), 2.27, 2.33 (each 3H, s, 7-Ar-Me(*p*)), 4.10, 4.11 (each 1H, s, CH), 4.20, 4.60 (each 3H, s, 5-OCH₂-C₆H₄-Me(*p*)), 5.10, 5.12 (each 1H, s, =CH), 7.05-7.48 (13H, m ArH)。LR FAB MS *m/z* 427(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 427.1909 分析値 427.1905 (C₂₈H₂₆O₄ として)。

5-(4-メチルベンゾイルオキシ)-1-メチル-7,7-ビス(4-メチルフェニル)-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3bc**) : 粉碎法で **1b** (46 mg, 0.20 mmol) と **2c** (42 mg, 0.20 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 5:1 v/v) により **3bc** (47 mg, 収率 53%) を得た。

3bc : mp 34-36 °C。IR (KBr) 1710 cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.63 (3H, s, Me), 2.29, 2.34 (each 3H, s, 7-Ar-Me(*p*)), 2.39 (3H, s, 5-OCH₂-C₆H₄-Me(*p*)), 4.11 (1H, s, CH), 4.18, 4.58 (each 1H, dd, *J*=10.8, 11.2Hz, CH₂), 5.12 (each 1H, s, =CH), 7.03-7.30 (12H, m ArH)。LR FAB MS *m/z* 441(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 441.2066 分析値 441.2065 (C₂₉H₂₉O₄ として)。

5-(4-メチルベンゾイルオキシ)-1-メチル-7-(*p*-メトキシ)フェニル-7-フェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3bd** and **3bd'**) : 粉碎法で **1b** (287 mg, 1.25 mmol) と **2d** (265 mg, 1.25 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキ

サン=1:5 v/v) により 7-位における立体異性体 **3bd** および **3bd'** の 1:1 混合物 (116 mg, 収率 21%) を得た。

3bd と **3bd'** の混合物 (**3bd**/**3bd'**=1.0) : 無色オイル。IR (CHCl₃) 1710 cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.61, 1.64 (each 3H, s, Me), 2.38 (each 3H, s, Ar-Me(*p*)), 3.76, 3.79 (each 3H, s, OMe), 4.12 (each 1H, s, CH), 4.12, 4.21 (each 1H, d, *J*=11.2Hz, 5-OCH₂), 4.54, 4.62 (each 1H, d, *J*=11.2Hz, 5-OCH₂), 5.11, 5.15 (each 1H, s, =CH), 6.77, 6.89 (each 2H, d, 7-Ar-(*m*)), 7.07-7.42 (11H, m ArH)。LR FAB MS *m/z* 443(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 443.1858 分析値 443.1900 (C₂₈H₂₇O₄ として)。

5-(4-メチルベンゾイルオキシ)-1-メチル-7-フェニル-7-ピリジル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3bf** and **3bf'**) : 粉碎法で **1b** (69 mg, 0.30 mmol) と **2f** (55 mg, 0.30 mmol) の等モル混晶に 24 時間光照射を行った。反応後の試料をシリカゲルカラムクロマトグラフィー処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン=1:1 v/v) により 7-位における立体異性体 **3bf** および **3bf'** の 1:1 混合物 (12 mg, 収率 10%) を得た。

3bf と **3bf'** の混合物 (**3bf**/**3bf'**=1.0) : 無色オイル。IR (CHCl₃) 1718 cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.64, 1.65 (each 3H, s, Me), 2.40 (each 3H, s, Ar-Me(*p*)), 4.06 (each 1H, s, CH), 4.16, 4.19 (each 1H, d, *J*=11.2Hz, 5-OCH₂), 4.59, 4.62 (each 1H, dd, *J*=11.2Hz, 5-OCH₂), 5.15, 5.18 (each 1H, s, =CH), 7.09-7.30 (9H, m ArH), 7.37, 7.41 (each 2H, m, pyridine), 8.65, 8.52 (each 2H, d, *J*=1.6Hz, pyridine)。LR FAB MS *m/z* 414(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 414.1705 分析値 414.1727 (C₂₈H₂₇O₄ として)。

5-(2-メチルベンゾイルオキシ)-1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3ca**) : 粉碎法で **1c** (253 mg, 1.1 mmol) と **2a** (200 mg, 1.1 mmol) の等モル混晶に 12 時間光照射を行った。反応後の試料を分取 TLC 処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン=1:2 v/v) により **3ca** (83 mg, 収率 18%) を得た。

同じ方法で **1c** (23 mg, 0.10 mmol) と **2a** (18mg, 0.10 mmol) との 1:1 混晶に 12 時間光反応を行なった。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3ca** の計算収率が 62% (conversion 76%) であった。

3ca: mp 191-193 °C。IR (KBr) 1713, 1638 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ 1.65 (3H, s, Me), 2.26 (3H, s, 2'-Me), 4.15 (1H, s, CH), 4.17 (1H, d, *J*= 11Hz, OCH₂), 4.71 (1H, d, *J*=11Hz, OCH₂), 5.18 (1H, s, =CH), 7.11~7.41 (14H, m, ArH)。 LR FAB MS *m/z* 413 (MH⁺)。 HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 413.1753 分析値 413.1753 (C₂₇H₂₅O₄ として)。

5-フェニルプロピルオキシ-1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ [4.2.0] オクタ-4-エン-3-オン (**3da**) : 粉砕法で **1d** (266 mg, 1.1 mmol) と **2a** (200 mg, 1.1 mmol) の等モル混晶に 12 時間光照射を行った。反応後の試料を分取 TLC 処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:2 v/v) により **3da** (159 mg, 収率 34%) を得た。同じ方法で **1d** (24 mg, 0.10 mmol) と **2a** (18 mg, 0.10 mmol) との 1:1 混晶に 12 時間光反応を行なった。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3da** の計算収率が 80% (conversion 91%) であった。

3da : mp 41-45 °C。IR (KBr) 1727, 1640 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ 1.63 (3H, s, Me), 1.90 (2H, m, 4-OCH₂CH₂CH₂Ph), 2.17 (3H, s, Me), 2.64 (2H, m, 4-OCH₂CH₂CH₂Ph), 3.14 (1H, m, 4-OCH₂CH₂CH₂Ph), 3.67 (1H, m, 4-OCH₂CH₂CH₂Ph), 4.08 (1H, s, CH), 4.96 (1H, s, =CH), 7.15~7.45 (15H, m, ArH)。 LR FAB MS *m/z* 429 (MH⁺)。 HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 427.1909 分析値 427.1962 (C₂₈H₂₇O₄ として)。

5-ベンジルオキシ-1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ [4.2.0] オクタ-4-エン-3-オン (**3ea**) : 粉砕法で **1e** (130 mg, 0.60 mmol) と **2a** (109 mg, 0.60 mmol) の等モル混晶に 12 時間光照射を行った。反応後の試料を分取 TLC 処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:2 v/v) により **3ea** (94 mg, 収率 39%) を得た。同じ方法

で **1e** (22 mg, 0.10 mmol) と **2a** (18 mg, 0.10 mmol) との 1:1 混晶に 12 時間光反応を行なった。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3ea** の計算収率が 56% (conversion 96%) であった。

3ea: mp 178-180 °C。IR (KBr) 1717, 1631 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ 1.64 (3H, s, Me), 4.16 (1H, s, CH), 4.19 (1H, d, *J* = 11Hz, OCH₂), 4.62 (1H, d, *J* = 11Hz, OCH₂), 5.13 (1H, s, =CH), 7.19~7.45 (15H, m, ArH)。 ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) δ 27.7, 51.4, 71.0, 87.2, 92.2, 102.8, 125.6, 126.3, 127.6, 127.7, 127.8, 128.1, 128.4, 128.7, 128.8, 134.1, 139.8, 144.0, 163.9, 166.4。 LR FAB MS *m/z* 399 (MH⁺)。 HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 399.1596 分析値 399.1598 (C₂₆H₂₃O₄ として)。 元素分析 (%) ; 計算値 C, 78.37 ; H, 5.56 分析値 C, 78.21 ; H, 5.46 (C₂₆H₂₂O₄ として)。

3ea の単結晶 X 線構造解析 : ジエチルエーテルからの再結晶により得られた **3ea** の単結晶の X 線解析は **3aa** の X 線解析と同様の方法で行なった。 X 線解析データは付録に示す。

5-(4-メトキシベンジルオキシ)-1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ [4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (3fa) : 粉碎法で **1f** (172 mg, 0.70 mmol) と **2a** (128 mg, 0.70 mmol) の等モル混晶に 12 時間光照射を行った。 反応後の試料を分取 TLC 処理 (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:1 v/v) により **3fa** (87 mg, 収率 29%) を得た。 同じ方法で **1f** (25 mg, 0.10 mmol) と **2a** (18 mg, 0.10 mmol) との 1:1 混晶に 12 時間光反応を行なった。 ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3fa** の計算収率が 72% (conversion 68%) であった。

3fa: mp 155-158 °C。 IR (KBr) 1720, 1648 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ 1.64 (3H, s, Me), 3.84 (3H, s, OMe), 4.11 (1H, s, CH), 4.11 (1H, d, *J* = 10Hz, OCH₂), 4.56 (1H, d, *J* = 10Hz, OCH₂), 5.13 (1H, s, =CH), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8, 2.0Hz 3',5'-H), 7.12 (2H, d, *J* = 8.8, 2.0Hz, 2',6'-H), 7.26~7.41 (10H, m, ArH)。 LR FAB MS *m/z* 429 (MH⁺)。 HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 429.4816 分析値 429.4846 (C₂₇H₂₅O₅ とし

て)。

5-(3-ヒドロキシプロピルオキシ)-1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ
[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン (**3ia**) : 粉碎法で **1i** (202 mg, 1.1 mmol) と **2a** (200 mg, 1.1
mmol) の等モル混晶に 12 時間光照射を行った。反応後の試料を分取 TLC 処理 (展開
溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:2 v/v) により **3ia** (37 mg, 収率 10%) を得た。
同じ方法で **1i** (18 mg, 0.10 mmol) と **2a** (18 mg, 0.10 mmol) との 1:1 混晶に 12 時間
光反応を行なった。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、¹H NMR ス
ペクトル分析から **3ia** の計算収率が 92% (conversion 85%) であった。

3ia: mp 136-139 °C。IR (KBr) 1682, 1637 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃, ppm) δ 1.53
(1H, s, OH), 1.63 (3H, s, Me), 1.80(2H, m, 4-OCH₂CH₂CH₂OH), 3.28 (1H, m,
4-OCH₂CH₂CH₂OH), 3.28 (1H, m, 4-OCH₂CH₂CH₂OH), 3.68 (2H, q, *J* = 5.6Hz,
4-OCH₂CH₂CH₂OH), 3.81 (1H, m, 3.28 (1H, m, 4-OCH₂CH₂CH₂OH), 4.10 (1H, s,
CH), 5.05 (1H, s, =CH), 7.25~7.45 (10H, m, ArH)。 LR FAB MS *m/z* 367 (MH⁺)。 HR
FAB MS (MH⁺) ; 計算値 367.1545 分析値 367.1544 (C₂₂H₂₃O₅ として)。

1 と **2a** との溶液光反応 : **1a** (35 mg, 0.25 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol), **2b** (49
mg, 0.25 mmol), **2c** (53 mg, 0.25 mmol), **2d** (53 mg, 0.25 mmol), **2e** (57 mg, 0.25
mmol), **2f** (61 mg, 0.25 mmol), **2g** (46 mg, 0.25 mmol)、および **1b** (58 mg, 0.25
mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol), **2b** (49 mg, 0.25 mmol), **2c** (53 mg, 0.25 mmol),
2d (53 mg, 0.25 mmol), **2e** (57 mg, 0.25 mmol), **2f** (61 mg, 0.25 mmol), **2g** (46 mg,
0.25mmol) とのそれぞれの等モルをアセトニトリル (10ml) に溶解し、窒素置換後、
メリーゴーランド光反応装置を用いて 24 時間光照射を行なった。ピラジン (10mg,
0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析からカラムクロマトグラ
フィーで単離できない未知物とともに **3aa** (収率 23%), **3ab** と **3ab'** の 1:1 混合物 (収
率 25%), **3ac** (収率 11%), **3ad** と **3ad'** の 1:1 混合物 (収率 13%), **3ag** と **3ag'** の 1:1
混合物 (収率 26%), および **3ba** (収率 50%), **3bb** と **3bb'** の 1:1 混合物 (収率 25%),

3bc (収率 8%), **3bd** と **3bd'** の 1:1 混合物 (収率 18%), **3bg** と **3bg'** の 1:1 混合物 (収率 43%) がそれぞれに生成していることがわかった。同じ方法で **1a**(14mg, 0.10mmol), **1b**(14mg, 0.10mmol) , **1c**(23mg, 0.10mmol) , **1d**(24mg, 0.10mmol) , **1e**(22mg, 0.10mmol) , **1f**(25mg, 0.10mmol) , **1i**(18mg, 0.10mmol) と **2a**(18mg, 0.10mmol) とのそれぞれの等モルに 12 時間溶液光反応を行った。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、**3aa**(3%, conversion 93%), **3ba**(10%, conversion 90%), **3ca**(8%, conversion 95%), **3da**(10%, conversion 92%), **3ea**(9%, conversion 96%), **3fa**(11%, conversion 89%), **3ia**(12%, conversion 88%)をそれぞれに得た。同じ方法で **1c**(23mg, 0.10mmol) , **1e**(22mg, 0.10mmol), **1f**(25mg, 0.10mmol)と **2a**(18mg, 0.10mmol) とのそれぞれの等モルに 3 時間溶液光反応を行った。ピラジン (8.0 mg, 0.10 mmol) を内部基準として、**3ca**(12%, conversion 37%), **3ea**(19%, conversion 38%), **3fa**(11%, conversion 28%)をそれぞれに得た。

1a と **2a** との固相消光反応 : **1a**(35 mg, 0.25 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) の 1:1 混晶および三重合消光剤としてナフタレン (16 mg, 0.13 mmol) をクロロホルムから再結晶し、乳鉢で 10 分間粉碎し、紫外線領域が 350 nm 以上の 2 枚の UV カットフィルター (TOSHIBA color glass filter UV 35) を使用し、窒素置換後、30 時間光照射を行った。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3aa** が 5%の収率で生成した。

1a と **2a** との溶液消光反応 : **1a**(35 mg, 0.25 mmol) と **2a**(46 mg, 0.25 mmol) の 1:1 混合物とナフタレン (16 mg, 0.125 mmol) をクロロホルム (15 ml) に溶解し、窒素置換後、同じの UV カットフィルターを使用し、メリーゴーランド光反応装置を用いて 30 時間光照射を行なった。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **3aa** が 4%の収率で生成した。

参考文献

- 1) T. Shimo, T. Uezono, T. Obata, M. Yasutake, T. Shinmyozu and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **58**, 6111 (2002).
- 2) T. Obata, T. Shimo, and K. Somekawa, *J.Heterocyclic Chem.* **35**, 1361 (1998).
- 3) T. Shimo, R. Yamaguchi, Y. Odo, and K. Somekawa, *Heterocycles*, **63**, 1541 (2004).
- 4) T. Shimo, S. Ueda, T. Suishu, and K. Somekawa, *J. Heterocyclic. Chem.*, **32**, 727 (1995).
- 5) J. O. Bullock and H. G. Smith, *J. Chem. Soc.*, 502 (1960).
- 6) T. Obata, T. Shimo, M. Yasutake, T. Shinmyozu, M. Kawaminami, R. Yoshida, and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **57**, 1531 (2001).
- 7) T. Shimo, J. Tajima, T. Suishu, and K. Somekawa, *J. Org. Chem.*, **56**, 7150 (1991).

第3章 メチレン鎖を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の光反応

3.1 緒言

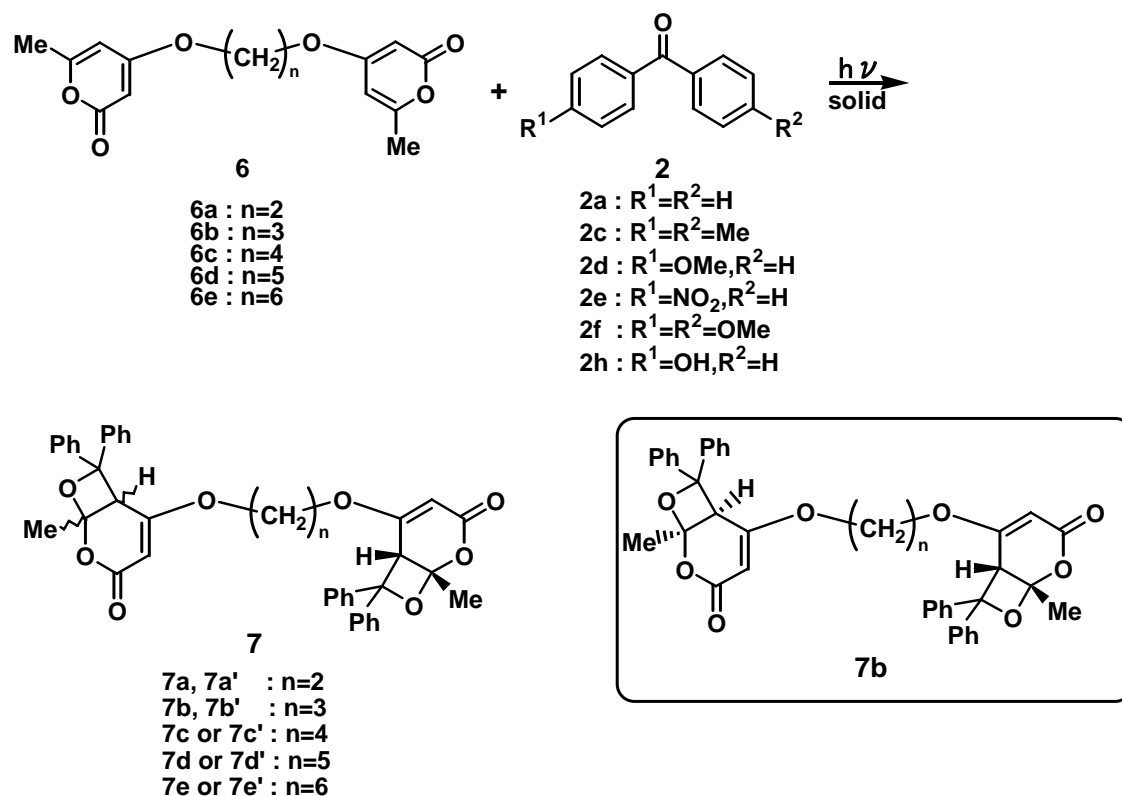
第2章では様々な2-ピロン類による反応を検討し、固相光反応と溶液光反応で反応性に相違がみられた¹⁾。本章では2ヶ所の2-ピロン環との静電相互作用や分子間水素結合を考慮した分子の組み合わせとして、2-ピロン環がメチレン鎖 (n=2~6) を介して2個つながったジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類との光反応を検討した。

3.2 固相光反応

ジクロロメタン、アセトニトリルまたはクロロホルムから結晶化したジ-2-ピロン類 (**6a-e**) とベンゾフェノン (**2a**) との 1:2 混晶をそれぞれ 10 分間粉碎し調製した。室温で 24 時間光照射を行った結果、**6** の 5,6 位と 5',6' 位に **2a** が位置選択的に付加したオキセタン型ダブル[2+2]環状付加体 **7a-e** が得られた (Scheme 3-1)²⁾。**6a,b** と **2a** との光反応では立体異性体 (**7a** と **7a'**, **7b** と **7b'**) の存在が確認され、その異性体比はおよそ 1:1 であり、**6c-e** と **2a** の光反応では付加体 (**7c-e**) が 1 種類ずつ生成した。**6b** と **2a** の付加体 **7b** はカラムクロマトグラフィーで単離されたが (収率 13%)、**7b'** の単離は困難であった。内部基準物質としてピラジンをを用いたそれぞれの計算収率は Table 3-1 に示されている。ただし、**6a-e** とベンゼン環に置換基をもっているベンゾフェノン類 **2c-f,h** との光反応は進行しなかった。

次に、ジ-2-ピロン類 (**6a-e**) とベンゾフェノン (**2a**) との 1:1 混晶を室温で 24 時間光照射を行った結果、1:2 混晶の場合と同様にオキセタン型ダブル[2+2]環状付加体 **7a-e** が得られたが、それぞれの収率は 1:2 混晶の光反応に比べて低かった (Table 3-1)。

Scheme 3-1

Table 3-1 Photoreaction of di-2-pyrones (**6**) with benzophenone (**2a**) in the solid-state. ^a

di-2-pyrone	1:2a = 1:2		1:2a = 1:1	
	conversion of 6 ^b (%)	yield of oxetane 7 ^b (%)	conversion of 6 ^b (%)	yield of 7 ^b (%)
6a (n=2)	41, 10 ^c	87, 20 ^c (7a/7a' =1.0)	26	85 (7a/7a' =1.0)
6b (n=3)	54, 38 ^c	96, 47 ^c (7b/7b' =1.0)	29	86 (7b/7b' =1.0)
6c (n=4)	50, 0 ^c , 31 ^d	53, 0 ^c , 17 ^d (7c or 7c')	21	43 (7c or 7c')
6d (n=5)	63, 43 ^c	74, 62 ^c (7d or 7d')	43	37 (7d or 7d')
6e (n=6)	35, 20 ^c	77, 30 ^c (7e or 7e')	40	35 (7e or 7e')

^a A 1:2 or 1:1 mixture of **6** and **2a** was irradiated for 24h. ^b Estimated from NMR spectral analyses after irradiation for 24h using internal standard (pyrazine). ^c Estimated from NMR after irradiation for 1h. ^d Estimated from NMR after irradiation for 4h.

多種の溶媒を用いて **6** と **2** の 1:2 混晶の結晶化を試みたが、単結晶は得られなかった。**6b** と **2a** の 1:2 混晶の粉末 X 線回折を行なった結果、新ピークは見られなかった。ただし、**6** と **2a** の 1:2 および 1:1 混晶の IR スペクトルにおけるカルボニル基の吸収位置の変化を調査したところ、Table 3-2 に示すように、全ての組み合わせにおいて **6** のカルボニル基の ν CO が $4-12\text{cm}^{-1}$ 、**2a** のカルボニル基の ν CO が $1-12\text{cm}^{-1}$ それぞれ低波数側にシフトしていることから、**2a** の σ 位の水素がジ-2-ピロンのカルボニル基と弱い分子間水素結合を形成していることが推察された。

Table 3-2 IR absorptions of **6**, **2a** and 1:2 and 1:1 mixed crystal

	$\nu\text{CO (cm}^{-1}\text{)}$	
	6a-e \rightarrow 1:2	2a \rightarrow 1:2
6a+2a (=7a and 7a')	1719 \rightarrow 1707 (-12)	1650 \rightarrow 1642 (-8)
6b+2a (=7b and 7b')	1745 \rightarrow 1736 (-9)	1650 \rightarrow 1638 (-12)
6c+2a (=7c or 7c')	1715 \rightarrow 1707 (-8)	1650 \rightarrow 1642 (-8)
6d+2a (=7d or 7d')	1722 \rightarrow 1718 (-4)	1650 \rightarrow 1648 (-2)
6e+2a (=7e or 7e')	1724 \rightarrow 1720 (-4)	1650 \rightarrow 1649 (-1)
	$\nu\text{CO (cm}^{-1}\text{)}$	
	6a-e \rightarrow 1:1	2a \rightarrow 1:1
6a+2a (=7a and 7a')	1719 \rightarrow 1713 (-6)	1650 \rightarrow 1649 (-1)
6b+2a (=7b and 7b')	1745 \rightarrow 1737 (-8)	1650 \rightarrow 1647 (-3)
6c+2a (=7c or 7c')	1715 \rightarrow 1711 (-4)	1650 \rightarrow 1649 (-1)
6d+2a (=7d or 7d')	1722 \rightarrow 1718 (-4)	1650 \rightarrow 1649 (-1)
6e+2a (=7e or 7e')	1724 \rightarrow 1719 (-5)	1650 \rightarrow 1645 (-5)

次に、ジ-2-ピロンのメチレン鎖長が反応に及ぼす効果を調べるために、1時間および24時間の光反応を行なった (Table 3-1)。その結果、同じの反応条件で奇数のメチレン鎖を介するジ-2-ピロン (6b,d) ではオキセタン 7 が生成しやすい傾向にあることが示された (Figure 3-1)。奇数のメチレン鎖 (n=3,5) をもつジ-2-ピロン (6b,d) とベンゾフェノン (2a) の固相光反応の収率は偶数のメチレン鎖 (n=2,4,6) をもつジ-2-ピロン (6a,c,e) の固相光反応より高いことから、前者と後者では2つのピロン環の立体配置が逆になるため、前者の混晶の形成は後者より容易であることが推察された。

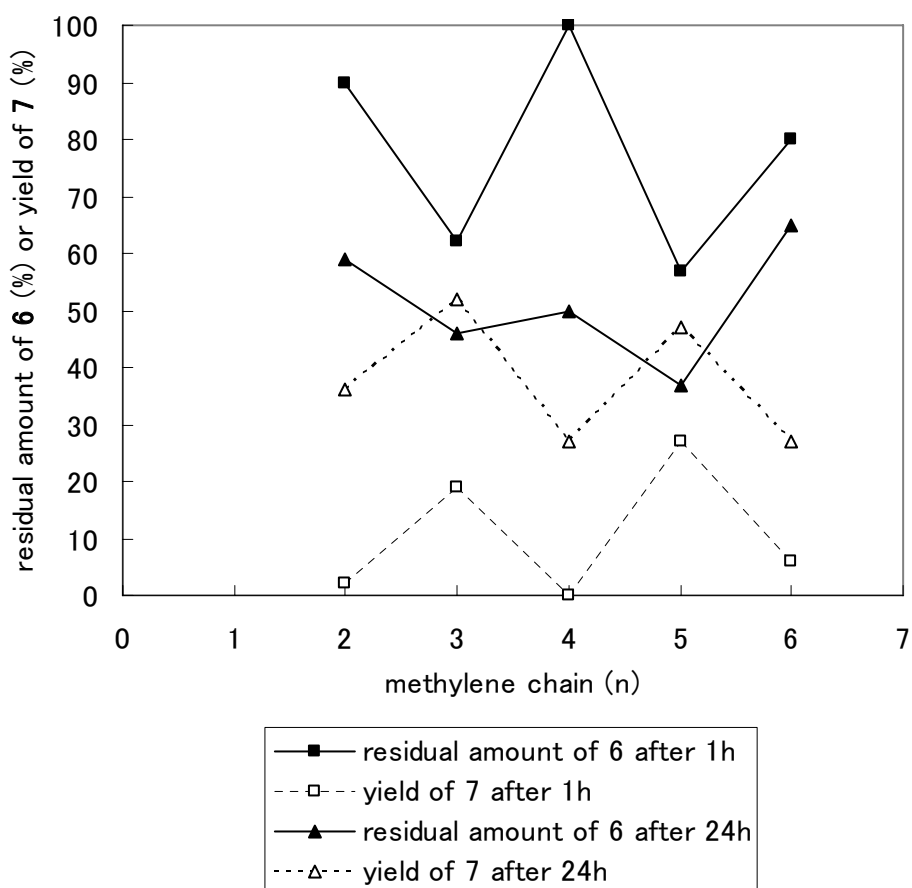


Figure 3-1 Effect of methylene chains for the residual amount of 6 and the yields of 7.

3.3 オキセタン型ダブル[2+2]付加体の X 線結晶構造解析

6b と **2a** との等モル混晶から得られた付加体 **7b** の構造解析の結果を Fig 3-2、X 線解析の結晶データを Table 3-3 に示す。4員環のメチル基と水素は *cis* 配置であり、2つのベンゼン環の結合角は 112° であった。また、4員環とそれぞれ接合しているジヒドロピロン環との結合角は 119° (C(1)-C(14)-C(19))、 109° (O(1)-C(15)-O(2))、 117° (C(23)-C(26)-C(29))、 109° (O(7)-C(27)-O(8)) であった。

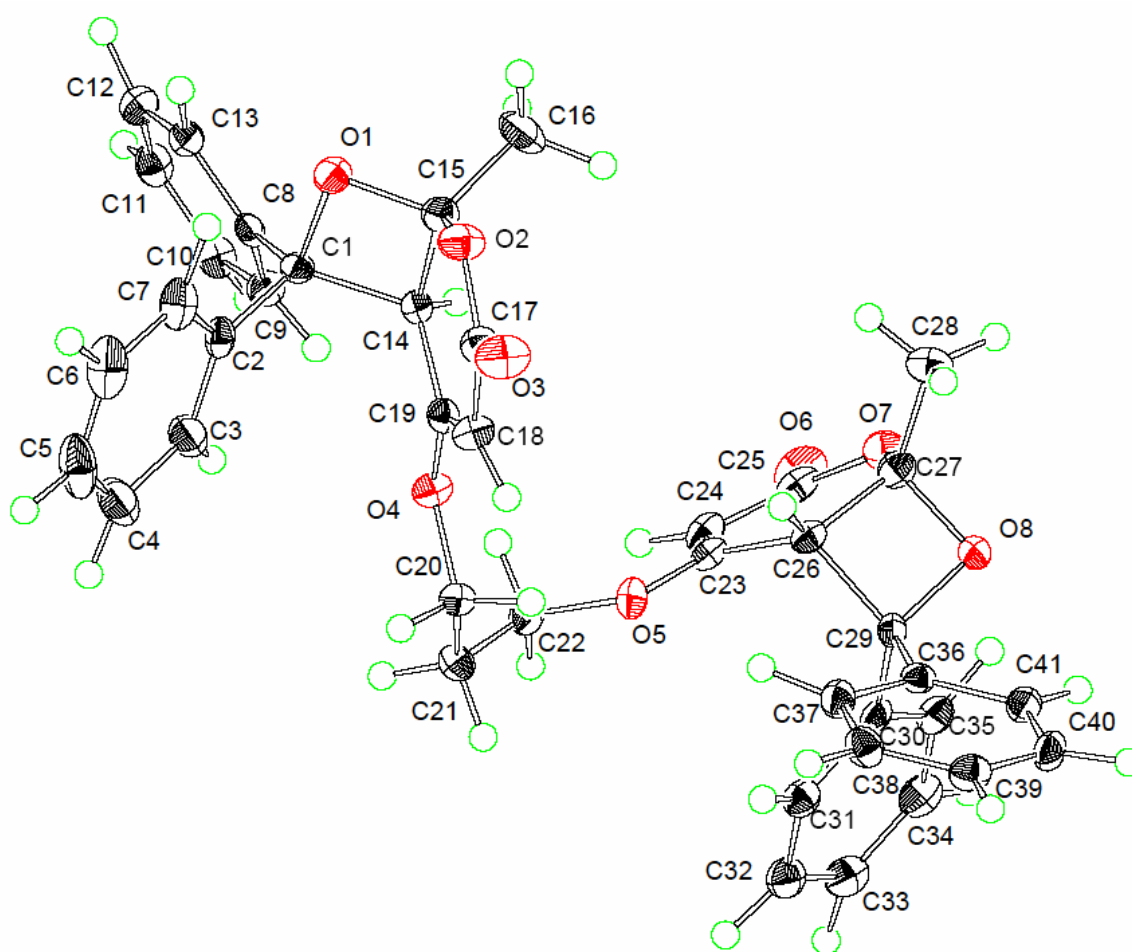


Figure 3-2 X-ray crystallographic analysis of **7b**.

Table 3-3 Crystal and experimental data of **7b**.

Empirical Formula	C ₄₁ H ₃₆ O ₈
Formula Weight	656.73
Crystal Color, Habit	colorless, block
Crystal Dimensions	0.19 × 0.23 × 0.10 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	C-centered
No. of Reflections Used for Unit Cell Determination (2θ range)	31846 (2.8 – 55.0°)
Indexing Images	3 oscillations at 4.0 minutes
Camera Radius	127.40 mm
Lattice Parameters	a = 26.5772 (3) Å b = 17.2313 (2) Å c = 15.3897 (2) Å β=107.4166 (5)° V=6724.8 (1) Å ³
Space Group	C2 / c (# 15)
Z value	6
Dcalc	0.973 g/cm ³
F ₀₀₀	2076.00
μ (MoKα)	0.67 cm ⁻¹
Diffractometer	Rigaku RAXIS-RAPID Imaging Plate
Radiation	MoKα (λ = 0.71096 Å) graphite monochromated
Temperature	-160.0°C
Voltage, Current	50 kV, 32mA
Collimator Size	0.5 mm
Detector Aperture	270.0 mm × 256.0 mm

Data Images	111 exposures at 11.7 minutes per
Oscillation Range ($\varphi=0.0^\circ$, $\chi=45.0^\circ$)	ω 130.0 – 190.0° with 2.0° step
Oscillation Range ($\varphi=180.0^\circ$, $\chi=45.0^\circ$)	ω 0.0 – 162.0° with 2.0° step
Camera Radius	127.40 mm
Pixel Size	0.100 mm
$2\theta_{\max}$	55.0°
No. of Reflections Measured	Total: 31639 Unique: 7690 ($R_{\text{int}} = 0.058$)
Corrections	Lorentz- polarization
Structure Solution	Direct Methods (SIR97)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2$
Least Squares Weights	$1 / \sigma^2 (F_o^2)$
p-factor	0.0500
Anomalous Dispersion	All non-hydrogen atoms
No. of Reflections (All, $2\sigma < 54.97^\circ$)	7690
No. Variables	442
Reflection/Parameter Ratio	17.40
Residuals: R; Rw	0.074; 0.131
Residuals: R1	0.045
No. of Reflections to calc R1	4358
Goodness of Fit Indicator	0.98
Max Shift/Error in Final Cycle	0.001
Maximum peak in Final Diff. Map	0.49 e-/ \AA^3
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.48 e-/ \AA^3

3.4 溶液光反応

固相光反応との反応性を比較するために、ジ-2-ピロン類 (**6a-e**) とベンゾフェノン (**2a**) との溶液光反応を検討した。クロロホルム溶液中における溶液光反応を 24 時間行った結果、固相光反応で得られたオキセタン型[2+2]付加体 **7** の他に、**6b-e** の分子内[2+2]付加体 **8b,9c-e** など複数の生成物が得られた (Scheme 3-2)。**8b,9c-e** の構造は文献³⁾によって推定された。それぞれのオキセタン **7** の収率を Table 3-4 にまとめた。この結果から、全ての組み合わせにおいて固相反応の方が溶液反応よりもオキセタン **7** の生成率が高く、固相光反応と溶液光反応で生成物が異なった。この理由は、**6** の単独の分子内[2+2]付加体 (**8b,9c-e**) が優先して生成したためであると考えられた³⁾。この反応系においてはオキセタン化合物の生成は固相反応が溶液中よりも有効であることが明らかとなった。

Scheme 3-2

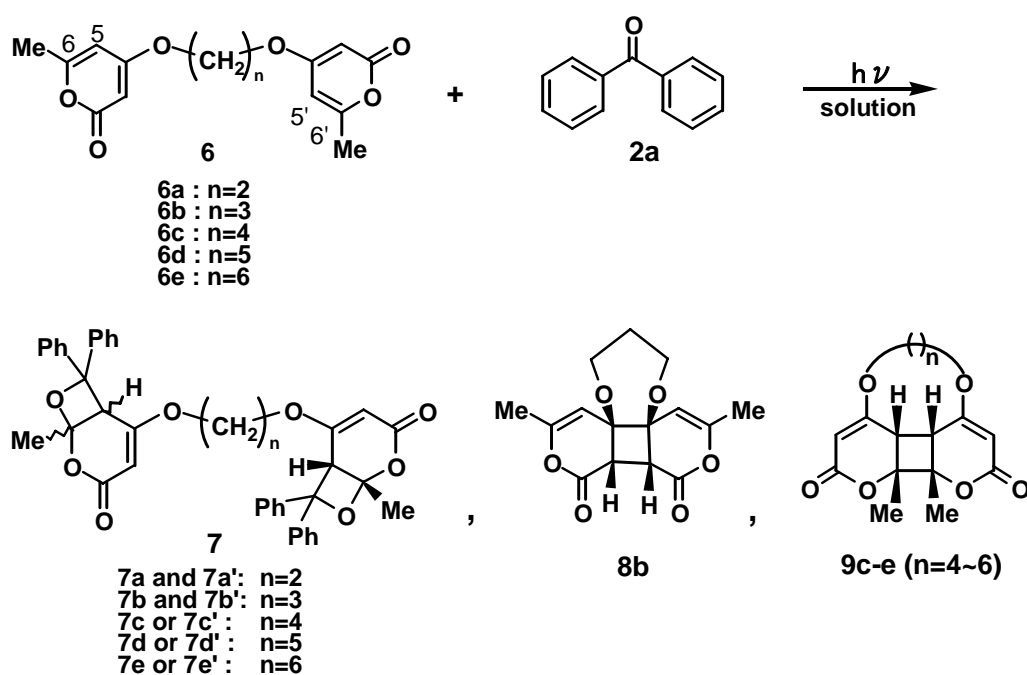


Table 3-4 Photoreaction of di-2-pyrone (**6**) with benzophenone (**2a**) in solution. ^a

di-2-pyrone	conversion (%) of 6 ^b	yield (%) of oxetane 7 ^b	yield (%) of intramolecular cycloadduct 8, 9 ^b
6a (n=2)	100	22 (7a/7a' =1.0)	0
6b (n=3)	100	20 (7b/7b' =1.0)	3 (8b)
6c (n=4)	100	27 (7c or 7c')	44 (9c)
6d (n=5)	100	21 (7d or 7d')	8 (9d)
6e (n=6)	100	27 (7e or 7e')	53 (9e)

^a A 1:2 mixture of **1** and **2a** was irradiated for 24h in CHCl₃. ^b Estimated from NMR spectral analyses using internal standard (pyrazine).

3.5 消光反応

ジ-2-ピロン体 **6b** と **2a** との光反応における反応機構を検討するために三重項消光剤としてナフタレン ($E_T=61$ kcal/mol) を用いた消光実験を行なった (Figure. 3-3)。その結果、2 成分の反応では、[2+2]付加物(**7b**, **7b'**)の収率が 96%であり、3 成分系では **7b**, **7b'**の収率が 3%以下に抑制された。また、溶液中においてもほとんど同様な結果が得られた。この消光実験から考えられる三重項エネルギーダイヤグラムを Figure 3-4 に示した。以上の結果から **6** と **2a** の光反応は 2-ピロン(**1**)とベンゾフェノンとの光反応と同様に、ベンゾフェノン類が光を吸収し、その三重項励起状態を経て反応が進行したことが判断された。

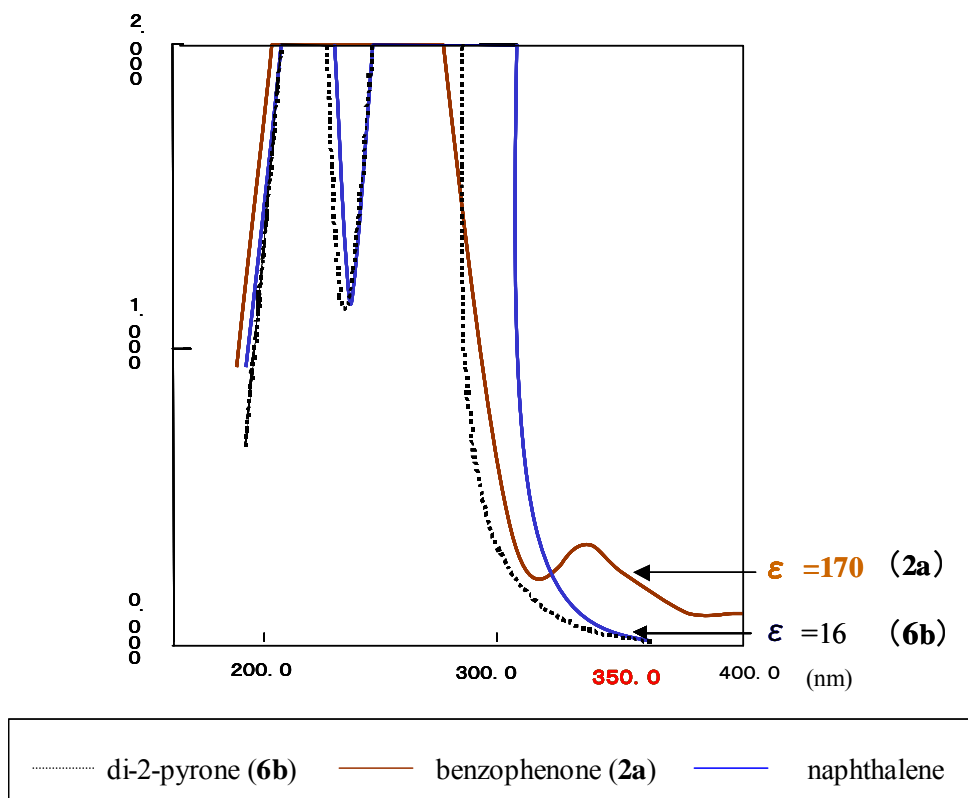


Figure 3-3 UV spectra in acetonitrile (1.0×10^{-3} M).

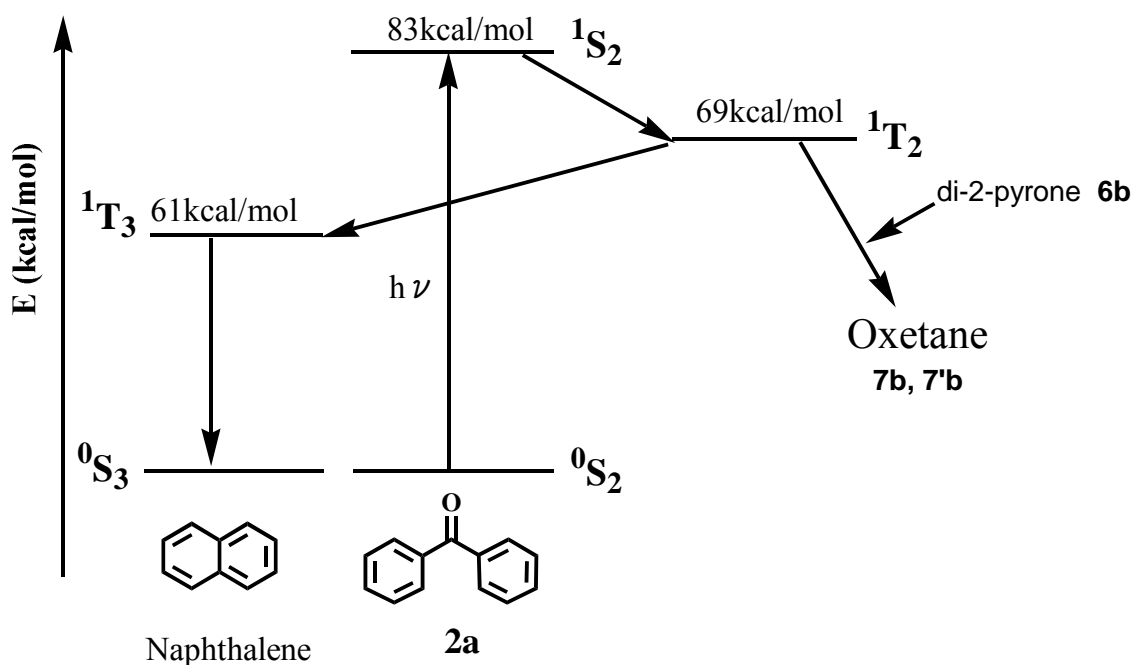


Figure 3-4 Energy diagram for oxetane (**7b, 7'b**) formation of triplet benzophenone with di-2-pyrone **6b** and the quenching by naphthalene.

3.6 分子軌道 (MO) 法計算による 1:2 混晶のパッキングの考察

6b と **2a** の 1:2 混晶の水素結合距離およびエネルギーが文献⁴⁾で述べたような WinMOPAC AM1 (Fujitsu) 方法を利用して計算された。その結果、**6b** と **2a** の 1:2 混晶の水素結合距離および全ての水素結合エネルギーはそれぞれに 2.3\AA – 2.4\AA および 8.7kcal/mol であった。さらに、2.6 節の両基質の基底状態の電子密度および **7b** の X線結晶構造解析の結果を考慮して、Figure 3-5 に示すような **6b** と **2a** の 1:2 混晶パッキングパターンが推測された。

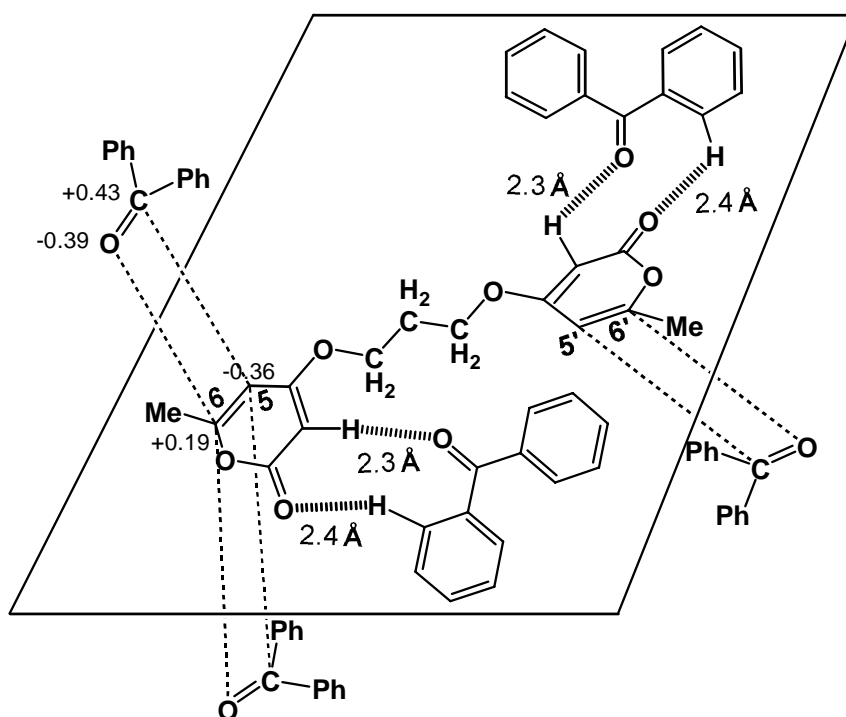


Figure 3-5 Speculated packing pattern by hydrogen-bonding and electrostatic interactions between **6b** and **2a** in the solid solution (numerical value in parenthesis: electron density).

3.7 実験

3.7.1 試料の調製

1,2-ピス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)オキシ]エタン (**6a**, 収率 12%), 1,3-ピス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)オキシ]プロパン (**6b**, 収率 21%), 1,4-ピス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)オキシ]ブタン (**6c**, 収率 46%), 1,5-ピス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)オキシ]ペンタン (**6d**, 収率 29%), 1,6-ピス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)オキシ]ヘキサン (**6e**, 収率 41%) は文献の方法³⁾により調製した。その他の試薬類は市販のものを用い、溶媒類は必要に応じて蒸留して用いた。

3.7.2 実験法

5,5'-(1,4-ジオキサテトラメチレン)ビス (1-メチル-7,7'-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (**7a** and **7a'**): 化合物(**7a**)および(**7a'**)は **6a** と **2a** の 1:2 混晶を光照射して得られた。**6a** (209 mg, 0.75 mmol) (mp:239-240 °C) と **2a** (273 mg, 1.50 mmol) (mp:48-50 °C) のジクロロメタン溶液から得られた 1:2 混晶 (mp:234-238 °C) を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 24 時間光照射を行った。反応混合物は分取 TLC (展開溶媒: 酢酸エチル:ヘキサン=1:1 v/v) で単離され、**7a** と **7a'** の 1:1 混合物 (12 mg, 収率 3%) を得た。同じの方法で **6a** (35 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) との 1:2 混晶を調製し、24 時間光反応を行ない、ピラジン (5.0 mg, 0.063 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **7a** と **7a'** の 1:1 混合物の計算収率が 87% (conversion 41%) であった。**6a** (35 mg, 0.125 mmol) と **2a** (23 mg, 0.125 mmol) との 1:1 混晶の光反応は収率 85% (conversion 26%) で **7a** と **7a'** の 1:1 混合物を与えた。

7a と **7a'** の混合物 (**7a/7a'**=1.0): mp 122-125 °C。IR (KBr) 1725, 1641 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.65 (6H, s, Me), 3.06, 3.66 (each 2 H, d, *J*= 8.0Hz, OCH₂), 3.27,

3.71 (each 2H, m, OCH₂), 4.07, 4.14 (each 2H, s, CH), 5.01, 5.05 (each 2H, s, =CH), 7.19-7.52 (20H, m ArH)。LR FAB MS *m/z* 643 (MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 643.2332 分析値 643.2338 (C₄₀H₃₅O₈として)。

5,5'-(1,4-ジオキペンタメチレン)ビス (1-メチル-7,7'-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (7b) and (7b') : 化合物(7b)および(7b')は **6b** と **2a** の 1:2 混晶を光照射して得られた。**6b** (146 mg, 0.50 mmol) (mp:161-162 °C) と **2a** (182 mg, 1.00 mmol) のジクロロメタン溶液から得られた 1:2 混晶 (mp:98-102 °C) を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 24 時間光照射を行った。反応混合物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:1 v/v) で単離され、**7b** (41 mg, 収率 13%) および **7b** と **7b'** の 1:2 混合物 (31 mg, 収率 9%) を得た。同じ方法で **6a** (37 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) との 1:2 混晶に 24 時間光反応を行ない、ピラジン (5.0 mg, 0.063 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **7b** と **7b'** の 1:1 混合物の計算収率が 96% (conversion 54%) であった。**6b** (37 mg, 0.125 mmol) と **2a** (23 mg, 0.125 mmol) との 1:1 混晶の光反応は収率 86% (conversion 29%) で **7b** と **7b'** の 1:1 混合物を与えた。

7b: mp 242-245 °C。IR (KBr) 1726, 1642 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.64 (6H, s, Me), 1.77 (2H, m, CH₂), 3.14, 3.59 (each 2H, m, OCH₂), 4.09 (2H, s, CH), 5.03 (2H, s, =CH), 7.20-7.46 (20H, m ArH)。LR FAB MS *m/z* 657 (MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 657.2488 分析値 657.2487 (C₄₁H₃₇O₈として)。元素分析 (%) ; 計算値 C, 75.63 ; H, 6.06 分析値 C, 75.34 ; H, 5.99 (C₄₁H₃₆O₈として)。

7b' (**7b** と **7b'** の 1:2 混合物): mp 204-207 °C。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.62 (6H, s, Me), 1.70 (2H, m, CH₂), 3.06, 3.62 (each 2H, m, OCH₂), 4.10 (2H, s, CH), 5.03 (2H, s, =CH), 7.20-7.46 (20H, m ArH)。

7b の単結晶 X 線構造解析 : アセトニトリルからの再結晶により得られた結晶の X 線

構造解析は Rigaku RAXIS-RAPID 回折計を用いて行なった。回折データは MoK α 照射により補正され、teXsan 結果構造解析プログラムで解析した。構造は SIR92 を用いた直説法により解析された。水素原子以外の原子は異方的に精密され、水素原子は等方的に精密化された。X 線解析データは付録に示す。

5,5'-(1,4-ジオキサヘキサメチレン)ビス (1-メチル-7,7'-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (7c) or (7c') : 化合物(7c)および(7c')は **6c** と **2a** の 1:2 混晶を光照射して得られた。**6c** (153 mg, 0.50 mmol) (mp:230-232 °C) と **2a** (182 mg, 1.00 mmol) のジクロロメタン溶液から得られた 1:2 混晶 (mp:232-235 °C) を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 48 時間光照射を行った。反応混合物は分取 TLC (展開溶媒: 酢酸エチル: ヘキサン = 1:1 v/v) で単離され、**7c** または **7c'** (7 mg, 収率 2%) を得た。同じ方法で **6c** (38 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) との 1:2 混晶を調製し、24 時間光反応を行ない、ピラジン (5.0 mg, 0.063 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **7c** または **7c'** の計算収率が 53% (conversion 50%) であった。**6c** (38 mg, 0.125 mmol) と **2a** (23 mg, 0.125 mmol) との 1:1 混晶の光反応は収率 43% (conversion 21%) で **7c** または **7c'** を与えた。

7c または **7c'**: mp 181-184 °C。IR (KBr) 1728, 1638 cm⁻¹。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.57 (4H, m, CH₂), 1.64 (6H, s, Me), 3.08, 3.66 (each 2H, m, OCH₂), 4.11 (2H, s, CH), 5.00 (2H, s, =CH), 7.19-7.50 (20H, m ArH)。LR FAB MS *m/z* 671 (MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺); 計算値 671.2645 分析値 671.2651 (C₄₂H₃₉O₈ として)。

5,5'-(1,4-ジオキサヘプタメチレン)ビス (1-メチル-7,7'-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (7d) or (7d') : 化合物(7d)および(7d')は **6d** と **2a** の 1:2 混晶を光照射して得られた。**6d** (160 mg, 0.50 mmol) (mp:144-145 °C) と **2a** (182 mg, 1.00 mmol) のアセトニトリル溶液から得られた 1:2 混晶 (mp: 123-127 °C) を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、

固相状態で 24 時間光照射を行った。反応混合物は分取 TLC (展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン=1:1 v/v) で単離され、**7d** または **7d'** (23 mg, 収率 7%) を得た。同じ方法で **6d** (40 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) との 1:2 混晶を調製し、24 時間光反応を行ない、ピラジン (5.0 mg, 0.063 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **7d** または **7d'** の計算収率が 74% (conversion 63%) であった。

6d (40 mg, 0.125 mmol) と **2a** (23 mg, 0.125 mmol) との 1:1 混晶の光反応は収率 37% (conversion 43%) で **7d** または **7d'** を与えた。

7d または **7d'**: mp 111-115 °C。IR (KBr) 1721, 1643 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.54 (6H, m, CH₂), 1.63 (6H, s, Me), 3.14, 3.66 (each 2H, m, OCH₂), 4.10 (2H, s, CH), 5.00 (2H, s, =CH), 7.16-7.47 (20H, m ArH)。 LR FAB MS *m/z* 685 (MH⁺)。 HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 685.2801 分析値 685.2808 (C₄₃H₄₁O₈ として)。 元素分析 (%) ; 計算値 C, 75.42 ; H, 5.89 分析値 C, 75.32 ; H, 5.93 (C₄₃H₄₀O₈ として)。

5,5'-(1,4-ジオキサオクタメチレン)ビス (1-メチル-7,7'-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (7e) or (7e') : 化合物(**7e**)または(**7e'**)は **6e** と **2a** の 1:2 混晶を光照射して得られた。**6e** (168 mg, 0.50 mmol) (mp:175-176 °C) と **2a** (182 mg, 1.00 mmol) のクロロホルム溶液から得られた 1:2 混晶 (mp: 152-155 °C) を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 48 時間光照射を行った。反応混合物は分取 TLC (展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン=1:1 v/v) で単離され、**7e** または **7e'** (25 mg, 収率 7%) を得た。同じ方法で **6e** (42 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) との 1:2 混晶を調製し、24 時間光反応を行ない、ピラジン (5.0 mg, 0.063 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **7e** または **7e'** の計算収率が 77% (conversion 35%) であった。

6e (42 mg, 0.125 mmol) と **2a** (23 mg, 0.125 mmol) との 1:1 混晶の光反応は収率 35% (conversion 40%) で **7e** または **7e'** を与えた。

7e または **7e'**: mp 104-108 °C。IR (KBr) 1704, 1633 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.56

(8H, m, CH₂), 1.64 (6H, s, Me), 3.16, 3.67 (each 2H, m, OCH₂), 4.11 (2H, s, CH), 4.99 (2H, s, =CH), 7.17-7.47 (20H, m ArH)。LR FAB MS *m/z* 699 (MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 699.2958 分析値 699.2974 (C₄₃H₄₁O₈として)。

6a と **2a** との溶液光反応 : **6a** (35 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) の 1:2 モルをクロロホルム (15 ml) に溶解し、窒素置換後、メリーグーランド光反応装置を用いて 24 時間光照射を行なった。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から収率 22% で **7a** と **7a'** の 1:1 混合物を得た。

6b と **2a** との溶液光反応 : **6b** (37 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) の 1:2 モルをクロロホルム (15 ml) に溶解し、**6a** と **2a** の溶液光反応と同様に 24 時間光照射を行なった。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から収率 20% で **7b** と **7b'** の 1:1 混合物および収率 3% で分子内[2+2]環化物 (**4b**)³⁾を得た。

6c と **2a** との溶液光反応 : **6c** (38 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) の 1:2 モルをクロロホルム (15 ml) に溶解し、**6a** と **2a** の溶液光反応と同様に 24 時間光照射を行なった。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から収率 27% で **7c** または **7c'** および収率 44% で分子内[2+2]環化物 (**5c**)³⁾を得た。

6d と **2a** との溶液光反応 : **6d** (40 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) の 1:2 モルをクロロホルム (15 ml) に溶解し、**6a** と **2a** の溶液光反応と同様に 24 時間光照射を行なった。ピラジン (10mg, 0.125mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から収率 21% で **7d** または **7d'** および収率 8% で分子内[2+2]環化物 (**5d**)³⁾を得た。

6e と **2a** との溶液光反応 : **6e** (42 mg, 0.125 mmol) と **2a** (46 mg, 0.25 mmol) の 1:2 モルをクロロホルム (15 ml) に溶解し、**6a** と **2a** の溶液光反応と同様に 24 時間光照射

射を行なった。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から収率 27%で **7e** または **7e'**および収率 53%で分子内[2+2]環化物(**5e**)³⁾を得た。

6b と **2a** との固相消光反応：**6b**(37 mg, 0.125 mmol)と **2a**(46 mg, 0.25 mmol)の 1:2 混晶および三重合消光剤としてナフタレン (8 mg, 0.06 mmol) をクロロホルムで再結晶し、乳鉢で 10 分間粉碎した。紫外線領域が 350 nm 以上の 2 枚 UV カットフィルター (TOSHIBA color glass filter UV 35) を使用し、窒素置換後、30 時間光照射反応を行った。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から収率 3%で **7b** と **7b'**の 1:1 混合物を得た。

6b と **2a** との溶液消光光反応：**6b**(37 mg, 0.125 mmol)と **2a**(46 mg, 0.25 mmol)の 1:2 混合物とナフタレン (8 mg, 0.06 mmol) をクロロホルム (15 ml) に溶解し、窒素置換後、同じの UV カットフィルターを使用し、メリーグーランド光反応装置を用いて 30 時間光照射を行なった。ピラジン (10 mg, 0.125 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から収率 2%で **7b** と **7b'**の 1:1 混合物を得た。

参考文献

- 1) T. Shimo, R. Yamaguchi, Y. Odo, and K. Somekawa, *Heterocycles*, **63**, 1541 (2004).
- 2) W. Wang, T. Shimo, T. Shinmyozu, T. Iwanaga, and K. Somekawa, *Heterocycles*, **68**, 1381 (2006).
- 3) T. Shimo, S. Ueda, T. Suishu, and K. Somekawa, *J. Heterocyclic Chem.*, **32**, 727 (1995).
- 4) T. Shimo, T. Uezono, T. Obata, M. Yasutake, T. Shinmyozu, and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **58**, 6111 (2002).

第4章 ベンゼン環を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の光反応

4.1 緒言

第3章ではメチレン鎖を介するジ-2-ピロン類による反応を検討し、固相光反応と溶液光反応で反応性に相違がみられた¹⁾。本章では静電相互作用や分子間水素結合および π - π スタッキングを考慮した分子の組み合わせとして、2-ピロン環が2個つながったベンゼン環を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類との光反応を検討した。

4.2 固相光反応

ジ-2-ピロン類(**10a-c**)とベンゾフェノン(**2a**)との1:2混合物をそれぞれ10分間粉碎して調製し、室温で6時間光照射を行った結果、**6**と**2a**の光反応と同様に、**10**の5,6位と5',6'位に**2a**が位置選択的に付加したオキセタン型ダブル[2+2]環状付加体**11a-c**が得られた(Scheme 4-1)²⁾。**10a**と**2a**の反応では付加体の立体異性体(**11a**と**11a'**)の存在が確認され、その異性体比はおよそ1:1であった。**10b,c**と**2a**の付加体(**11b,c**)は1種類生成していた。しかし、**10**とベンゼン環に置換基をもっているベンゾフェノン類**2b,c**との光反応は進行しなかった。

次に、粉碎法による光反応と比較するために、溶媒からの結晶化法、水中での分散法で同じような光反応を3時間行なった。ピラジンを内部基準としたこれらの計算収率をTable 4-1に示す。3者の方法のうち、溶媒からの結晶化法で調製した混晶の光反応性が比較的高いことがわかった。

次に、粉碎法による**10**と**2a**の光反応性を検討するために、反応の経時変化(1.5, 3, 6, 9時間)を追跡した結果、それぞれの組み合わせにおいて9時間で付加体の生成率が最大となり、同じ照射時間での**11b,c**(*m, p*-置換体)の収率は**11a,a'**(*o*-置換体)より高いことがわかった(Figure 4-1)。**11a,a'**の生成率が低い理由は、*o*位で置換したジ-2-ピロンの2つのピロン環の距離は*m, p*位で置換したジ-2-ピロンより短く、ピロン環同士の立体障害によるものと考えられる。また、第3章で述べたメチレン鎖

($n=2\sim6$)を介するジ-2-ピロン類(**6**)とベンゾフェノン(**2a**)と、ベンゼン環を介するジ-2-ピロン類(**10**)と **2a** との固相光反応を比較すると、**10** を用いた方がオキセタンの収率が高いことがわかった(Tables 3-1, 4-1)。この原因としては、**10** の場合は、**6** の場合のような静電相互作用および水素結合に加えて、**2a** と **10** のベンゼン環の間に後述する(Figure 4-4) π - π スタッキングの存在が推察された。

Scheme 4-1

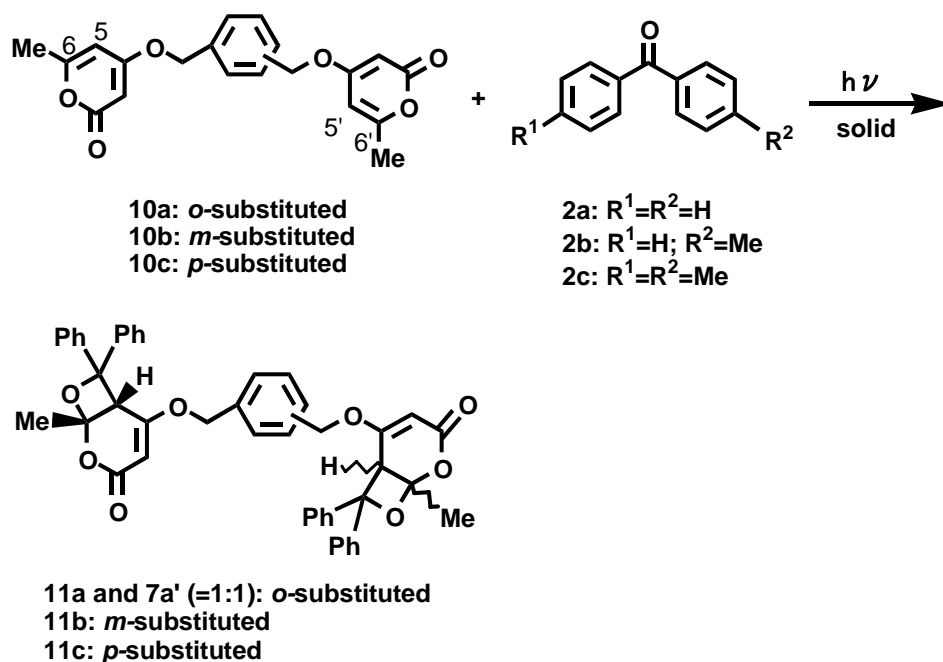


Table 4-1 Photoreaction of di-2-pyrones (**10**) with benzophenone (**2a**) in the solid state.

di-2-pyrene	reaction method 1 ^a		reaction method 2 ^b		reaction method 3 ^c	
	conversion	yield	conversion	yield	conversion	yield
	of 10 ^d (%)	of 11 ^d (%)	of 10 ^d (%)	of 11 ^d (%)	of 10 ^d (%)	of 11 ^d (%)
10a	11	91 ^e	18	94 ^e	4	88 ^e
10b	20	95	28	99	7	93
10c	18	87	24	97	6	86

^a A 1:2 mixture of **10** and **2a** was ground for 10 min and irradiated for 3h at room temperature.

^b A 1:2 mixed crystal of **10** and **2a** prepared by crystallization from $CHCl_3$ was ground for 10 min and irradiated for 3h at room temperature. ^c A 1:2 mixture of **10** and **2a** was ground for 10 min and irradiated for 3h in water at room temperature (dispersion method). ^d Estimated from NMR spectral analyses after irradiation for 3h using internal standard (pyrazine). ^e Yield of **11** is the yield of 1:1 mixture of **11a** and **11a'**.

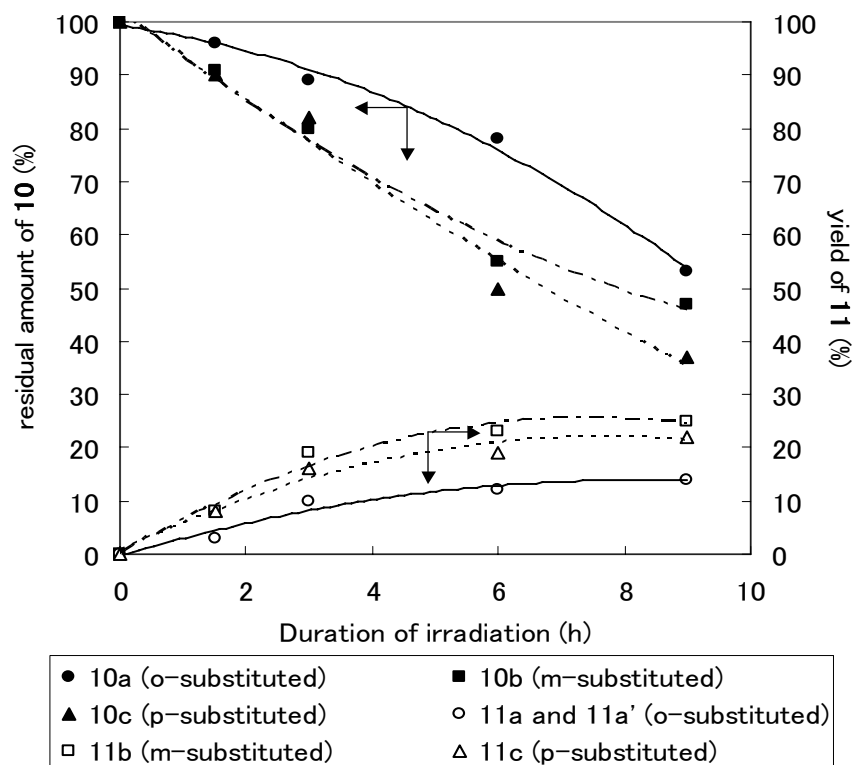


Figure 4-1 The relationship between the residual amount of **10** and the yield of **11** by using grinding method.

多種の溶媒を用いて結晶化を繰り返して試みたが、**10** と **2** の 1:2 単結晶は得られなかった。しかし、**10** と **2** の 1:2 混晶の IR スペクトルにおける吸収位置の変化を調査したところ、Table 4-2 に示すように、全ての組み合わせにおいて **10** および **2a** のカルボニル基の ν CO がそれぞれ $2-21\text{cm}^{-1}$ および $4-8\text{cm}^{-1}$ 低波数側にシフトしていることから、**2a** の σ 位の水素がジ-2-ピロンのカルボニル基と弱い分子間水素結合を形成していることが推察された。

Table 4-2 IR absorptions of **10**, **2a** and 1:2 mixed crystal.

	ν CO (cm^{-1})	
	10a-e → 1:2	2a → 1:2
10a (<i>o</i>) + 2a (= 11a and 11a')	1742 → 1740 (-2)	1650 → 1642 (-8)
10b (<i>m</i>) + 2a (= 11b)	1713 → 1692 (-21)	1650 → 1646 (-4)
10c (<i>p</i>) + 2a (= 11c)	1722 → 1718 (-4)	1650 → 1644 (-6)

4.3 溶液光反応

第 2,3 章のように、固相光反応と溶液光反応との反応性を比較するために、2-ピロン類(**10a-c**)とベンゾフェノン(**2a**)との溶液光反応を検討した。クロロホルム溶液中における溶液光反応を 3 時間行った結果、固相光反応で得られたオキセタン型[2+2]付加体 **11** の他に、ベンズピナコール **12** および単離できない未知物質など複数の生成物が得られた(Scheme 4-2)。この結果から、全ての組み合わせにおいて固相反応の方が溶液反応よりも、オキセタン **11** の生成率が高く、溶液光反応では **11** 以外に複数の生成物が生成した(Table 4-1, 4-3)。この理由は、溶液反応では **2a** がベンズピナコールを生成する反応が優先したためであることがわかった。この反応系においてもオキセタン化合物の生成は固相反応が溶液中よりも有効であることが明らかとなった。

Scheme 4-2

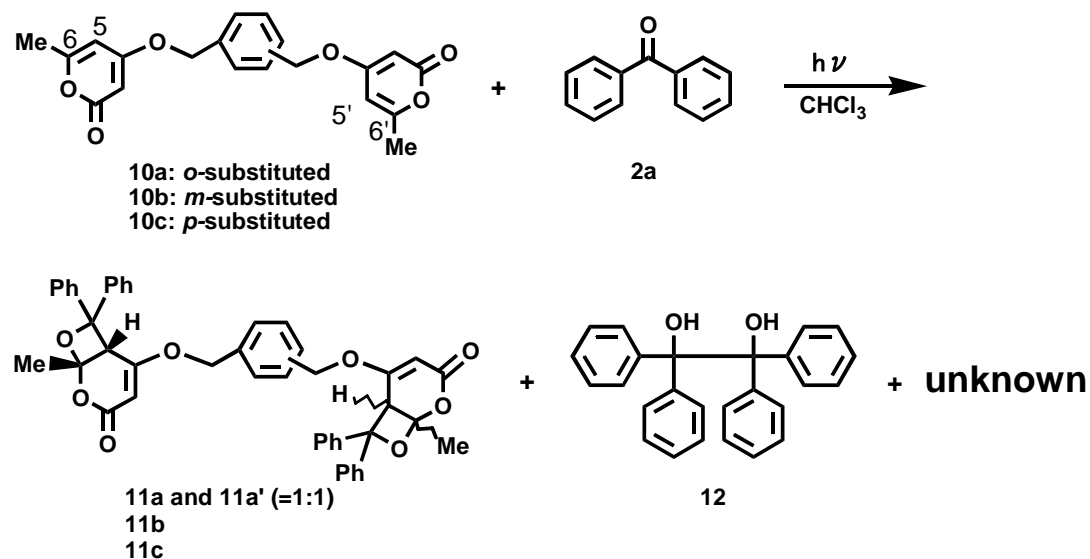


Table 4-3 Photoreaction of di-2-pyrones (**10**) with benzophenone (**2a**) in solution. ^a

di-2-pyrone	conversion of 10 (%) ^b	yield of oxetane 11 (%) ^b	conversion of 2a (%) ^b	yield of 12 (%) ^b
10a	41	18 (11a/10a' =1.0)	14	79
10b	38	10 (11b)	25	73
10c	37	10 (11c)	15	90

^a A 1:2 mixture of **10** and **2a** was irradiated for 3h in CHCl₃. ^b Estimated from NMR spectral analyses using internal standard (pyrazine).

4.4 消光反応

ジ-2-ピロン体 **10b** と **2a** との光反応における反応機構を検討するために三重項消光剤としてナフタレン ($E_T=61$ kcal/mol) を用いた消光実験を行なった (Figure 4-2, 4-3)。その結果、2成分の反応では、[2+2]付加物(**11b**)の収率が95%であり、3成分系では、**11b**の収率が2%以下に抑制された。また、溶液中においてもほとんど同様な結果(10%→6%)が得られた。この結果から 2-ピロン(**1**)とベンゾフェノンとの光反応と同様にベンゾフェノンが光を吸収し、三重項励起状態を経て反応が進行したことが判断された。

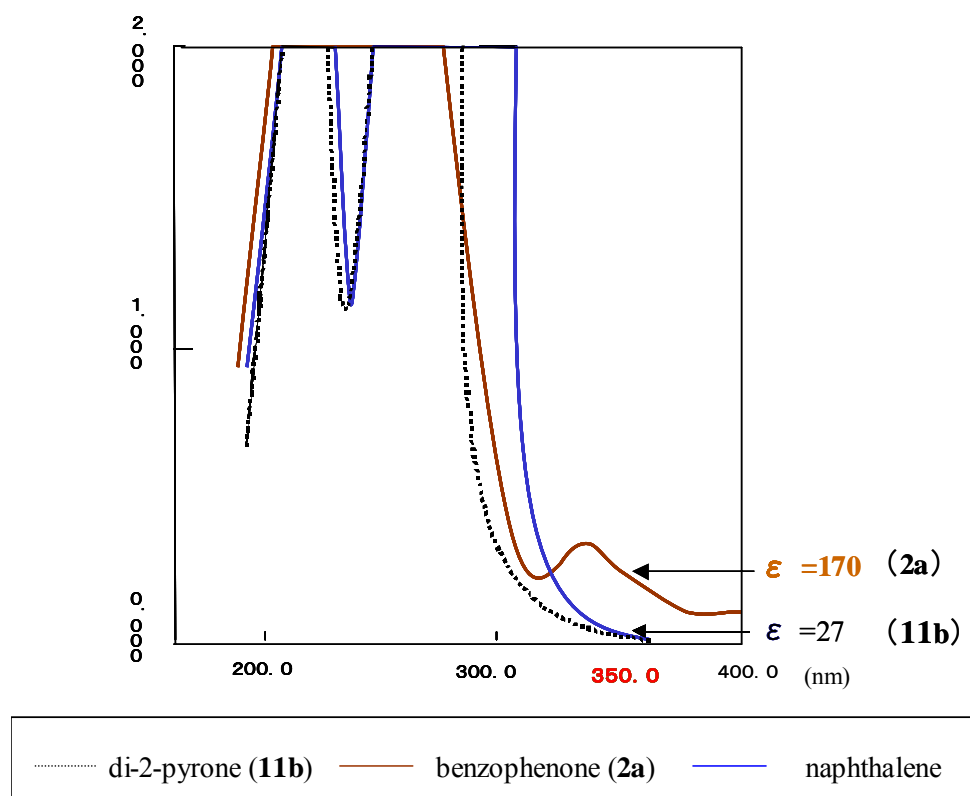


Figure 4-2 UV spectra in acetonitrile (1.0×10^{-3} M).

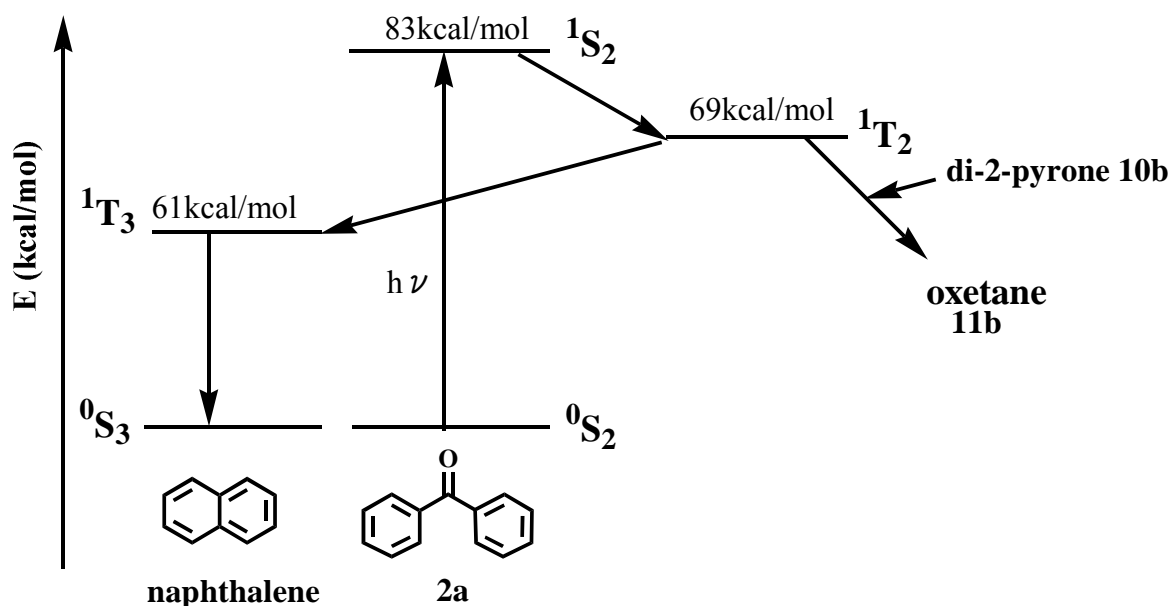


Figure 4-3 Energy diagram for oxetane (**11b**) formation of triplet benzophenone with di-2-pyrone **10b** and the quenching by naphthalene.

4.5 分子軌道法 (MO 法) を用いた反応機構の考察

ジ-2-ピロン (**10**) とベンゾフェノン (**2a**) との反応機構を検討するために、2-ピロン (**1a**) とベンゾフェノン (**2a**) との [2+2] 環状付加反応の遷移状態 (TS) 解析を行った。我々は以前、2-シクロヘキセンノとシクロアルケンカルボン酸エステルとの [2+2] 環状付加反応の TS 解析を行い、その配向選択性を明らかにしている^{3,4}。本実験でも、固相光反応の TS 解析を、WINMOPAC (FUJITSU) PM5 法を用いて行い、配向選択性を検討した。具体的には、三重項励起状態の **2a** (1T_2) のカルボニル酸素を、基底状態の **1a** (0S_1) の 6 位に接近させた。最初、**2a** と **1a** の間での π 軌道同士の重なりによる準安定状態形成により、エネルギー (生成熱 = H. O. F.) の安定化 (17.5 kcal/mol) が見られ (Figure 4-4)、三重項状態 **2a** のカルボニル酸素と **1a** の C6 との静電相互作用 (Figure 4-5) が示唆された。非常に安定な生成熱 (H.O.F.) = 41.8 kcal/mol から、 1T_2 と 0S_1 とが、励起錯体 (Triplet complex) 構造をとっていることが予想される。励起錯体から、**2a** と **1a** とを接近させると、反応点間距離 $r_{re}(O-C6) = 1.7 \text{ \AA}$ にて、第一遷移状態 (TS₁) (57.6 kcal/mol) を経て、**2a** のカルボニル酸素と **1a** の 6 位とが結合し、付加物 **3aa** (オキセタン) が続いて形成した。TS₁ の活性化エネルギー

ギア(ΔE)は 15.8 kcal/mol であった。

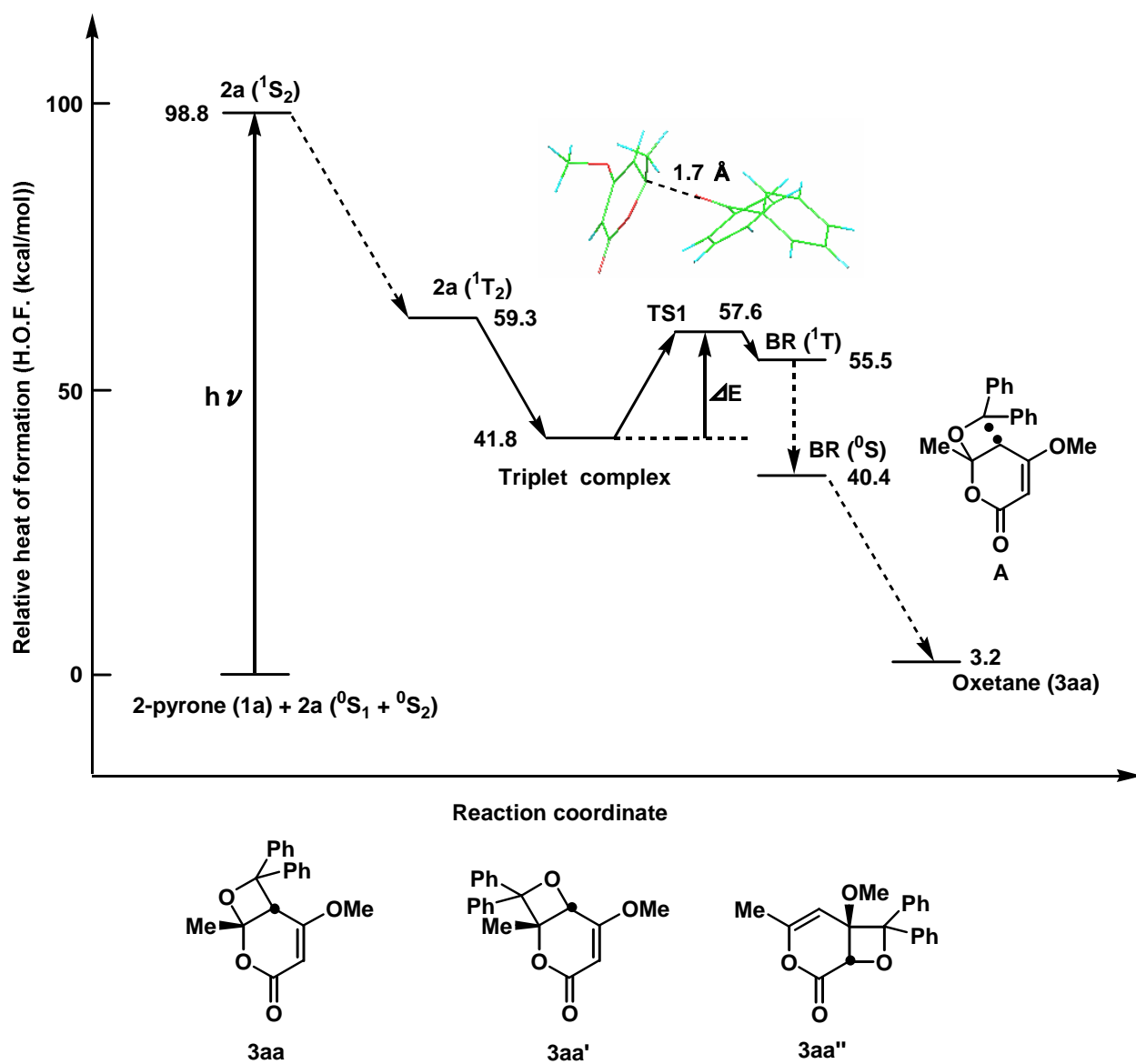


Figure 4-4 Relative heat of formation (H.O.F) of the photoreaction of 2-pyrone (1a) with 2a calculated by MOPAC PM5.

4.6 分子軌道法 (MO 法) 計算による 1:2 混晶のパッキングの考察

10a と 2a の 1:2 混晶によるパッキングパターンは、第 3 章の 6a と 2a の 1:2 混晶と同様なパッキングパターン (Figure 3-5) に加えて、10a と 2a のベンゼン環の間で π - π スタッキングしていることが推察された (Figure 4-5)。

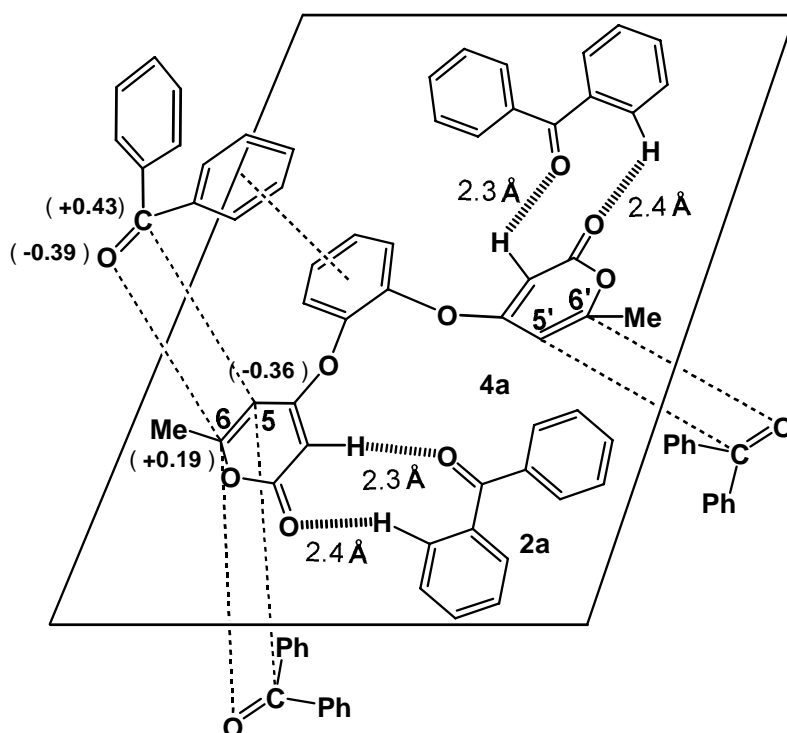


Figure 4-5 Speculated packing pattern by hydrogen-bonding and electrostatic interactions between 10a and 2a in in the mixed crystal (numerical value in parenthesis: electron density).

一般に、二分子結晶の光反応の反応場は数 Å 程度の微小な結晶格子空間である。またその結晶構造は物質ごとに異なる。2 章から 4 章までの 2-ピロン類とベンゾフェノン類との固相光反応を検討した結果から、規則正しく配列した二分子結晶を創製するには、両基質間の静電的相互作用、水素結合、 π - π スタッキングなどの相互作用と、それらの総合的なバランスが必要であることがわかった。

4.7 実験

4.7.1 試料の調製

1,2-ビス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)メチレンオキシ]ベンゼン (10a) : 4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロン 5.0 g (40 mmol) と 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン 6.0 g (40 mmol) を混合し、アセトニトリル約 200 ml に溶かし、それに α, α' -ジクロロ-*o*-キシレン 3.5 g (20 mmol) をアセトニトリル 25 ml に溶かしてゆっくりと滴下した後、73 時間還流した。室温まで冷却後、反応に用いた DBU を取り除くために生成物をクロロホルム (200 ml) に溶かし、塩化アンモニウム飽和水溶液で中性にした。その後、分液ロートに移し蒸留水を加えてよく振り混ぜ水相 (上層) と有機層 (下層) に分離し、有機相を取り出し減圧濃縮した。その後、アセトニトリルから再結晶して **10a** を 3.1 g (収率 22 %) 得た。

10a : mp 189-193 °C。IR (KBr) 1742 cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.22 (6H, s, Me), 5.07 (4H, s, OCH_2), 5.50 (2H, s, 3-H), 5.81 (2H, s, 5-H), 7.44 (4H, s, benzene)。LR FAB MS m/z 355 (MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 355.1182 分析値 355.1182 ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6$ として)。元素分析 (%) ; 計算値 C, 67.79 ; H, 5.12 分析値 C, 67.59 ; H, 5.10 ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ として)。

1,3-ビス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)メチレンオキシ]ベンゼン (10b) : 4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロン 5.0 g (40 mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) 6.0 g (40 mmol)、 α, α' -ジクロロ-*m*-キシレン 3.5 g (20 mmol) を用い、**10a** と同様の方法で調製し、**10b** を 2.3 g (収率 17%) 得た。

10b : mp 191-194 °C。IR (KBr) 1713 cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.22 (6H, s, Me), 5.03 (4H, s, OCH_2), 5.48 (2H, s, 3-H), 5.85 (2H, s, 5-H), 7.38 (4H, s, benzene)。LR FAB MS m/z 355 (MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 355.1182 分析値 355.1113 ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6$ として)。元素分析 (%) ; 計算値 C, 67.79 ; H, 5.12 分析値 C, 67.88 ; H, 5.10 ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ として)。

1,4-ビス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)メチレンオキシ]ベンゼン (**10c**) : 4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロン 5.0 g (40 mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) 6.0 g (40 mmol)、 α, α' -ジクロロ-*p*-キシレン 3.5 g (20 mmol)を用い、**10a**と同様の方法で調製し、**10c**を 2.5 g (収率 18%)得た。

10c : mp 210-212 °C。IR (KBr) 1722 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.22 (6H, s, Me), 5.03 (4H, s, OCH_2), 5.47 (2H, s, 3-H), 5.84 (2H, s, 5-H), 7.40(4H, s, benzene)。LR FAB MS m/z 355 (MH^+)。元素分析 (%) ; 計算値 C, 67.79 ; H, 5.12 分析値 C, 67.66 ; H, 5.16 ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ として)。

4.7.2 実験法

5,5'-[1,2-ビス(メチレンオキシ)フェニレン]ビス(1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (**11a**) and (**11a'**) : **10a** (88mg, 0.25mmol) (mp:190-193 °C)と **2a** (91 mg, 0.50 mmol) (mp:48-50 °C)の 1:2 混合物(mp:41-44 °C)を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 6 時間光照射を行った。反応混合物は分取 TLC (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン=1:1 v/v) で単離し、**11a** と **11a'** の 1:1 混合物 (18 mg, 収率 10%) を得た。ジエチルエーテルで洗って、**11a** と **11a'** の 10:1 混合物 (6 mg, 収率 3%) および 1:2 混合物 (収率 10 mg, 6%) を得た。同じ方法で **10a** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol)との 1:2 混合物を粉碎し、1.5, 3, 6, 9 時間光反応を行ない、ピラジン (4.0 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、 ^1H NMR スペクトル分析から **11a** と **11a'** の 1:1 混合物の計算収率がそれぞれ 86, 91, 54, 29% (それぞれ conversion 4, 11, 22, 47%) であった。クロロホルム溶媒から得られた **10a** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol)の 1:2 混晶 (mp:134-138 °C) に 3 時間光反応を行ない、ピラジン (4.0 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、**11a** と **11a'** の 1:1 混合物の計算収率が 94% (conversion 18%) であった。

11a: mp 249-253 °C。IR (KBr) 1717, 1636 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.65 (6H, s,

Me), 4.11 (each 2H, d, $J = 12\text{Hz}$, OCH_2), 4.14 (2H, s, CH), 4.53 (each 2H, d, $J = 12\text{Hz}$, OCH_2), 5.14 (2H, s, =CH), 7.16-7.44 (24H, m ArH)。LR FAB MS m/z 719 (MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 719.2645 分析値 719.2625 ($\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{O}_8$ として)。

11a': mp 238-242 °C。IR (KBr) 1717, 1636 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.63 (6H, s, Me), 4.11 (2H, s, CH), 4.11 (each 2H, d, $J = 12\text{Hz}$, OCH_2), 4.70 (each 2H, d, $J = 12\text{Hz}$, OCH_2), 5.16 (each 2H, s, =CH), 7.16-7.44 (24H, m ArH)。LR FAB MS m/z 719 (MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 719.2645 分析値 719.2625 ($\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{O}_8$ として)。

5,5'-[1,3-ビス(メチレンオキシ)フェニレン]ビス(1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (11b) : 10b (88 mg, 0.25 mmol) (mp: 191-194 °C)と **2a** (91 mg, 0.50 mmol) (mp: 48-50 °C)の 1:2 混合物 (mp: 40-43 °C)を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 6 時間光照射を行った。反応混合物は分取 TLC (展開溶媒: 酢酸エチル: ヘキサン = 1:1 v/v) で単離し、**11b** (19 mg, 収率 11%) を得た。同じ方法で **10b** (35 mg, 0.10 mmol)と **2a** (36 mg, 0.20 mmol)との 1:2 混合物を粉碎し、1.5, 3, 6, 9 時間光反応を行ない、ピラジン (4.0 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、 ^1H NMR スペクトル分析から **11b** の計算収率がそれぞれ 89, 95, 51, 47% (それぞれ conversion 9, 20, 45, 53%) であった。クロロホルム溶媒から得られた **10b** (35 mg, 0.10 mmol)と **2a** (36 mg, 0.20 mmol)の 1:2 混晶 (mp: 142-146 °C) に 3 時間光反応を行ない、ピラジン (4 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、**11b** の計算収率が 99% (conversion 28%) であった。

11b: mp 252-255 °C。IR (KBr) 1713, 1638 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.63 (6H, s, Me), 4.17 (2H, m, CH_2), 4.23 (each 2H, d, $J = 12\text{Hz}$, OCH_2), 4.65 (each 2H, d, $J = 13\text{Hz}$, OCH_2), 5.14 (2H, s, =CH), 7.19-7.49 (24H, m ArH)。LR FAB MS m/z 719

(MH⁺). HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 719.2645 分析値 719.2692 (C₄₆H₃₉O₈として)。

5,5'-[1,4-ビス(メチレンオキシ)フェニレン]ビス(1-メチル-7,7-ジフェニル-2,8-ジオキサビシクロ[4.2.0]オクタ-4-エン-3-オン) (**11c**) : **10c** (88 mg, 0.25 mmol) (mp: 210-212 °C) と **2a** (91 mg, 0.50 mmol) (mp: 48-50 °C) の 1:2 混合物 (mp: 39-42 °C) を乳鉢で 10 分間粉碎し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 3 時間光照射を行った。反応混合物は分取 TLC (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1:1 v/v) で単離し、**11c** (19 mg, 収率 11%) を得た。同じ方法で **10c** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol) との 1:2 混合物を粉碎し、1.5, 3, 6, 9 時間光反応を行ない、ピラジン (4 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **11c** の計算収率がそれぞれ 81, 87, 38, 35% (それぞれ conversion 10, 18, 50, 63%) であった。クロロホルム溶媒から得られた **10c** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol) の 1:2 混晶 (mp: 142-146 °C) に 3 時間光反応を行ない、ピラジン (4 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、**11c** の計算収率が 97% (conversion 24%) であった。

11c: mp 256-259 °C。IR (KBr) 1720, 1639 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.65 (6H, s, Me), 4.19 (2H, s, CH), 4.24 (each 2H, d, *J* = 12Hz, OCH₂), 4.65 (each 2H, d, *J* = 13Hz, OCH₂), 5.14 (2H, s, =CH), 7.20-7.46 (24H, m ArH)。 LR FAB MS *m/z* 719 (MH⁺)。 HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 719.2645 分析値 719.2664 (C₄₆H₃₉O₈として)。 元素分析 (%) ; 計算値 C, 76.87 ; H, 5.33 分析値 C, 76.66 ; H, 5.35 (C₄₆H₃₈O₈として)。

10 と **2a** との分散法で光反応 : **10a** (35 mg, 0.10 mmol) , **10b** (35 mg, 0.10 mmol) , **10c** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol) のそれぞれの 1:2 混合物を乳鉢で 10 分間粉碎し、25 ml 蒸留水に分散し、窒素置換後、攪拌状態で 3 時間光照射を行なった。その結果、ピラジン (4 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、**11a** と **11a'** の 1:1 混合物 (収率 88%, conversion 4%), **11b** (収率 93%, conversion 7%), **11c** (収率 86%,

conversion 6%)をそれぞれに得た。

10 と **2a** との溶液光反応： **10a** (35 mg, 0.10 mmol), **10b** (35 mg, 0.10 mmol), **10c** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol) のそれぞれの 1:2 混合物をクロロホルム (15 ml) に溶解し、窒素置換後、メリーグーランド光反応装置を用いて 3 時間光照射を行ない、ピラジン (4 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、ベンズピナコール **12** (それぞれ収率 79, 73, 90%, **2a** の conversion 14, 25, 15%) および ^1H NMR スペクトル分析から **11a** と **11a'** の 1:1 混合物 (収率 18%, 41% conversion), **11b** (収率 10%, 38% conversion), **11c** (収率 10%, 37% conversion) をそれぞれ得た。

10b と **2a** との固相消光反応： **10b** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol) の 1:2 混晶および三重合消光剤としてナフタレン (6 mg, 0.05 mmol) をクロロホルム溶媒から再結晶し (アセトニトリル中で **10b**, **2a**, ナフタレンの ϵ 値 (350 nm) はそれぞれに 27, 170, 0 である)、乳鉢で 10 分間粉碎し、紫外線領域が 350 nm 以上の 2 枚 UV カットフィルター (TOSHIBA color glass filter UV 35) を使用し、窒素置換後、24 時間光照射反応を行った。ピラジン (4 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、 ^1H NMR スペクトル分析から収率 2% で **11b** を得た。

10b と **2a** との溶液消光反応： **10b** (35 mg, 0.10 mmol) と **2a** (36 mg, 0.20 mmol) の 1:2 混合物とナフタレン (6 mg, 0.05 mmol) をクロロホルム (15 ml) に溶解し、窒素置換後、同じの UV カットフィルターを使用し、メリーグーランド光反応装置を用いて 6 時間光照射を行なった。ピラジン (4 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、 ^1H NMR スペクトル分析から収率 5% で **11b** を得た。

参考文献

- 1) W. Wang, T. Shimo, T. Shinmyozu, T. Iwanaga, and K. Somekawa, *Heterocycles*, **68**, 1381 (2006).
- 2) W. Wang, T. Shimo, H. Hashimoto, and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **63**, 12367 (2007).
- 3) (a) H. I. Omar, Y. Odo, Y. Shigemitsu, T. Shimo, and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **59**, 8099 (2003). (b) Y. Odo, T. Shimo, K. Hori, and K. Somekawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1209 (2004). (c) S. Kiri, Y. Odo, H. I. Omar, T. Shimo, and K. Somekawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1499 (2004).
- 4) H. I. Omar; T. Shimo, and K. Somekawa, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **769**, 115 (2006).

第5章 様々な組み合わせによる異種二分子間固相光反応の検討

5.1 緒言

第2章から第4章では異種二分子間の固相光環状付加反応が進行したものについて述べたが、本章ではその他の様々な組み合わせによる固相光反応を検討した結果をまとめる。

5.2 4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)-2-ピロンを用いた固相光反応

5.2.1 固相光反応

第2章で前述したように、2-ピロン体とベンゾフェノン類との組み合わせで固相光環状付加反応が進行し、また溶液光反応との相違がみられた。本節では、4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)-2-ピロンとベンゾフェノンとの組み合わせで検討した固相光反応の結果をまとめる。なお、4-アシルオキシ-2-ピロン類とマレイミドとの固相光反応では *endo-endo* ダブル[4+2]環化付加体および安息香酸が生成することが報告されている¹⁾。

4位をベンゾイルオキシ基で置換した2-ピロン(**13**)とベンゾフェノン(**2a**)との1:1モルを粉碎法により調製し、これらの試料に室温で1時間光照射を行なった結果、両者の分子間付加体は得られず、**13**の3,4位同士が[2+2]付加した二量体**14**および4-メトキシ-安息香酸(**15**)がそれぞれに得られた (Scheme 5-1)。**13**の単独光反応では4-メトキシ-安息香酸**15**が生成し、二量体**14**は生成しなかったことから、この反応は**13**が**2a**により増感されて、**13**の二量化反応が進行したことが明らかになった。そこで、それらの反応性を検討するために、光反応の経時変化を追跡したが、5時間までの**14**の生成率はいずれも20%程度となった (Table 5-1)。固相増感光反応と比較するために、溶液増感光反応および溶液非増感光反応を検討した (Scheme 5-1)。1時間の光照射の結果、溶液増感光反応では低い収率(3%)で二量体**14**のみが生成し、単独固相光反応では安息香酸(**15a-c**)のみが生成し、単独溶液光反応では反応

は進行しなかった。

Scheme 5-1

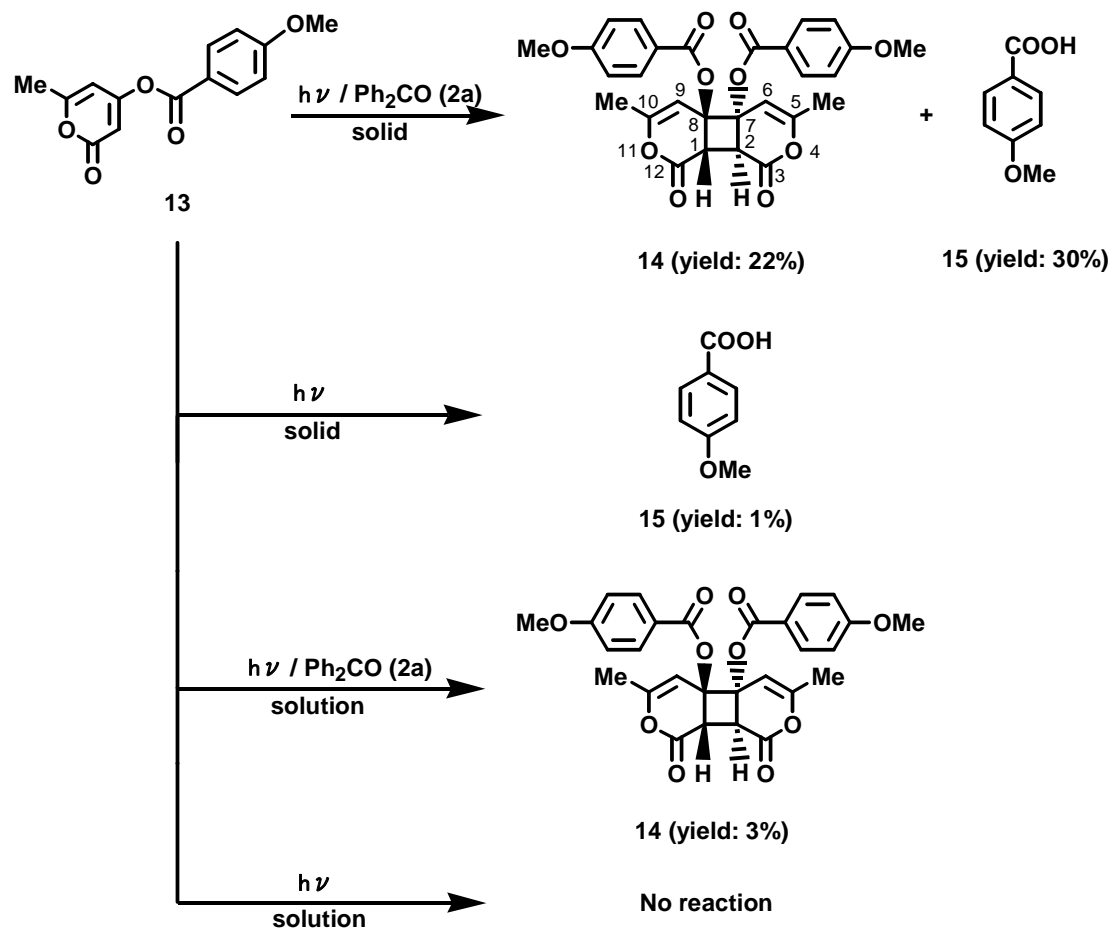


Table 5-1 Photoreaction of **13** with **2a** in the solid state^a.

2-pyrone	t (h)	conversion of 13 (%) ^b	dimer (14) (%) ^b	benzoic acid (15) (%) ^b
13	1	36	22	31
13	2	74	22	30
13	5	94	24	27

^a A 1:1 mixture of **13** and **2a** was irradiated for 1, 2 and 5h.

^b Estimated from NMR spectral analyses for 1, 2 and 5h using internal standard (pyrazine).

5.2.2 MO 法による二量体 **14** の立体構造の推定

二量体 **14** の付加配向および立体構造の推定は IR や¹H NMR などの解析からは困難であったので、第2章 2.6 節に述べた固相光反応の TS 解析 (WINMOPAC (FUJITSU) PM5 法) を用いて推定した。まず、付加配向について検討した。具体的には、**13** (¹T) と **13** (⁰S) の間で、エネルギー (生成熱 = H. O. F.) の安定化 (40.2 kcal/mol) が見られた (Figures 5-1,2)。**13** 同士を接近させると、反応点間の距離 (hh (head-to-head): $\gamma_{re}(C1-C1)=2.2 \text{ \AA}$) (ht (head-to-tail): $\gamma_{re}(C1-C1)=2.15 \text{ \AA}$) によって、第一遷移状態 (TS₁) を経て、それぞれの反応点が結合しビラジカル (BR_{hh}, BR_{ht}) が形成した。この時の TS₁ の活性エネルギー (ΔE_1) をそれぞれ比較すると、hh 付加では 7.8 kcal/mol (Figure 5-1) であるのに対し、ht 付加では 13.0 kcal/mol (Figure 5-2) であった。このように、 ΔE_1 は ht 付加反応の方が高くなったため、光反応経路においては、hh 付加反応が進行するといえる。次に、立体化学を検討した。具体的には、ビラジカル (BR_{hh}) から、第二遷移状態 (TS₂) を経て、それぞれの反応点が結合し、二量体 (anti-hh, syn-hh) が形成した。この時の TS₂ の活性エネルギー (ΔE_2) をそれぞれ比較すると、anti-hh 付加では 5.1 kcal/mol であるのに対し、syn-hh 付加では 8.1 kcal/mol であった (Figure 5-1)。このように、 $\Delta E_{2(\text{anti-hh})}$ が $\Delta E_{2(\text{syn-hh})}$ より低いため、**13** の光二量化反応では、anti-hh 型二量体が生成するといえる。なお、**14** の立体構造は 5.3 節で述べるクマリンの光増感反応で生成する構造と同じであった。

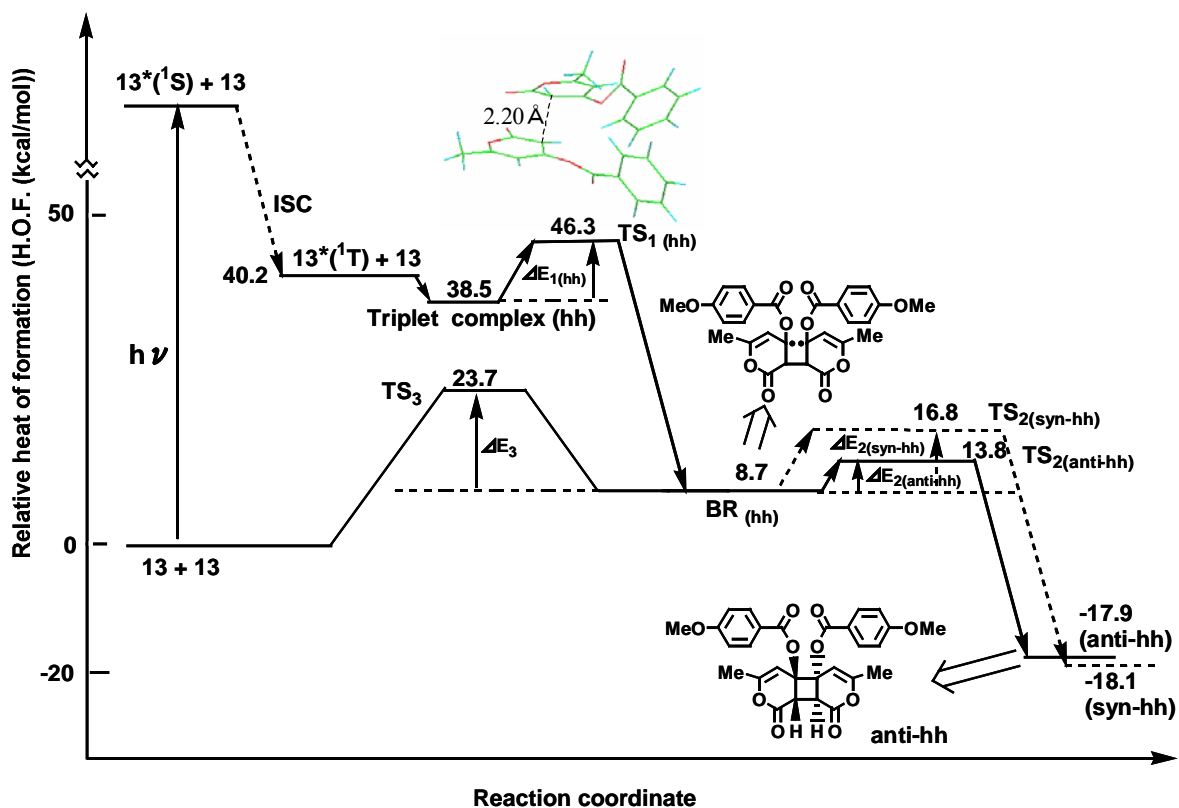


Figure 5-1 Relative heat of formation (H.O.F) of the photodimerization of **13** to give anti-hh dimer calculated by MOPAC PM5.

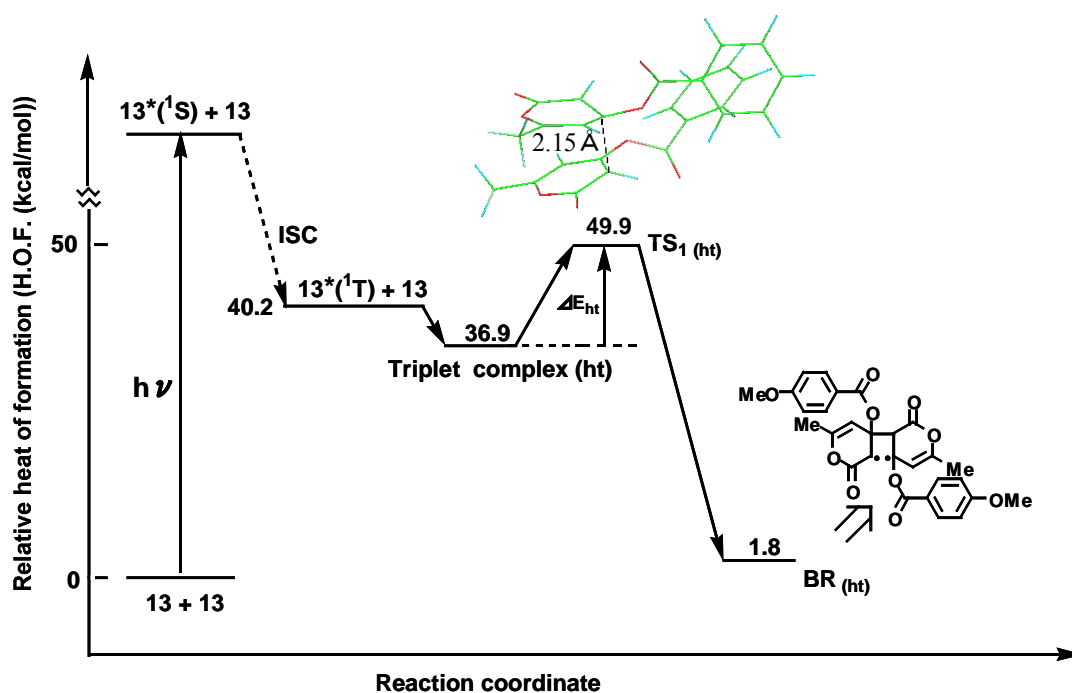


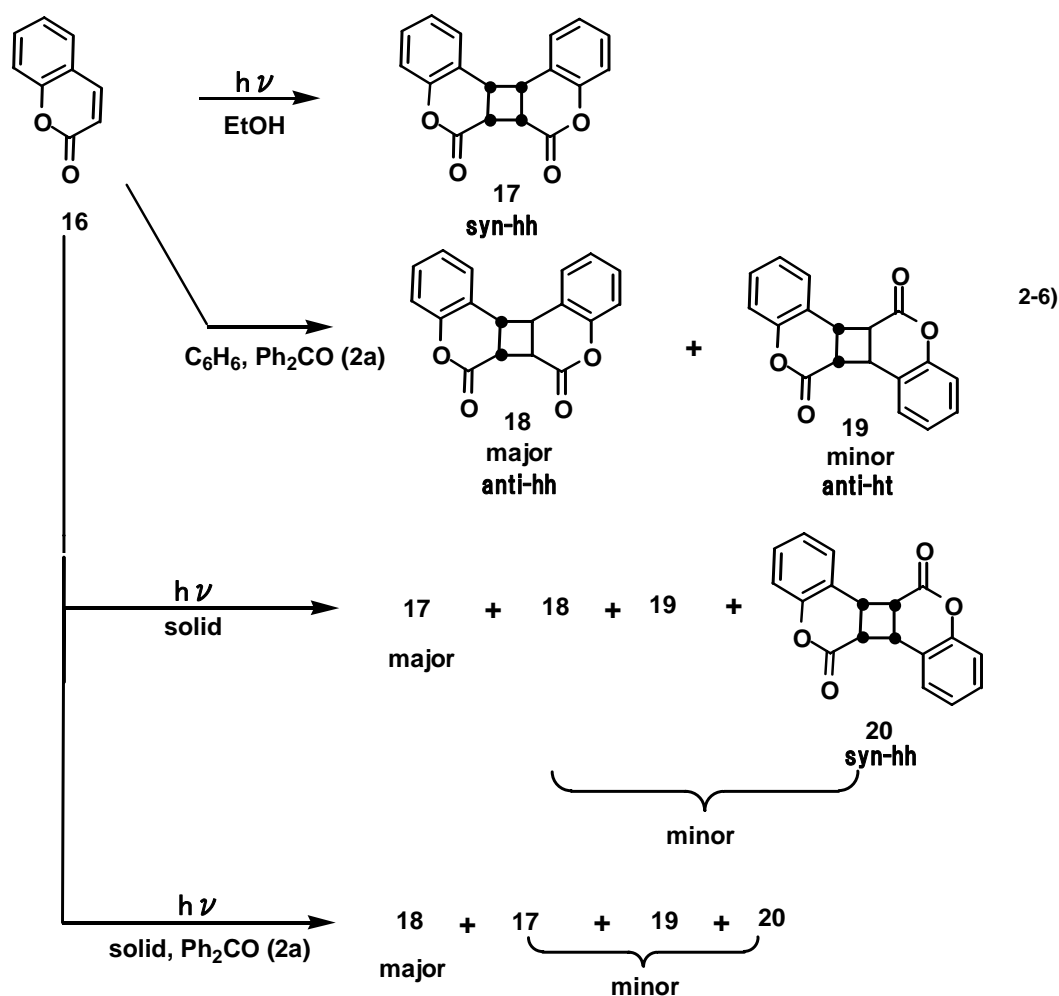
Figure 5-2 Relative heat of formation (H.O.F) of the photodimerization of **13** to give ht dimer calculated by MOPAC PM5.

5.3 クマリンを用いた固相光反応

クマリンの溶液および固相光反応による配向選択的二量化はよく知られた反応である (Scheme 5-2)²⁻⁶⁾。本節では、 π - π スタッキングを考慮した分子の組み合わせとして、クマリンとベンゾフェノンとの固相光反応を検討した結果をまとめる。

クマリン(16) とベンゾフェノン(2a)の等モルの混合物を粉碎法により調製し、これらの試料に室温で5時間光照射を行なった。その結果、16 と 2a の付加体は得られず、2a により増感された 16 同士の分子間 [2+2] 付加反応が起こり、anti-hh 型二量体(18)が主生成物として 24%の収率で得られ、syn-hh(17), anti-ht(19), および syn-ht(20)型二量体が副生成物としてそれぞれ 3, 1, 3%の収率で得られた (Scheme 5-2)。

Scheme 5-2



それらの反応性を検討するために、**16** と **2a** との 1:0.25, 1:0.5, 1:1, 1:1.5 モル比での 2, 5, 7 時間の光増感反応および 2, 7, 12, 54 時間の単独光反応を行なった (Table 5-2)。その結果、**2a** で増感された **16** の二量化反応の方が **16** 単独の二量化反応より起こりやすいことがわかった。また、固相光反応における **16** の二量化反応に最適な **16** : **2a** のモル比は 1:0.5 であった (Figure 5-3)。

Table 5-2 Photoreaction of **16** with **2a** in the solid state.^a

2a / 16 (mol/mol)	t (h)	covn. of 16 (%)	yield of dimer (%)				anti/syn (mol/mol)	hh/ht (mol/mol)
			syn-hh (17)	anti-hh (18)	syn-ht (20)	anti-ht (19)		
0.25/1	2	18	1	16	0	1	17/1	17/1
0.5/1	2	20	2	17	0	0	17/2	19/0
1/1	2	19	0	14	0	0	14/0	14/0
1.5/1	2	33	0	11	0	0	11/0	11/0
0.25/1	5	27	1	19	1	1	10/1	10/1
0.5/1	5	38	2	26	2	1	27/4	28/3
1/1	5	50	3	24	3	1	25/6	27/4
1.5/1	5	90	4	18	4	2	5/2	11/3
0.25/1	7	35	2	27	2	2	29/4	29/4
0.5/1	7	91	3	43	2	1	44/5	46/3
1/1	7	99	3	36	3	3	13/2	13/3
1.5/1	7	97	2	22	2	2	6/1	6/1
0/1	2	1	1	0	0	0	0/1	1/0
0/1	7	4	3	1	0	0	1/3	4/0
0/1	12	13	7	4	1	0	1/2	11/1
0/1	54	35	11	9	8	2	11/19	2/1

^a Calculated yield estimated from NMR spectral analyses for 1, 2 and 5h using internal standard (benzophenone).

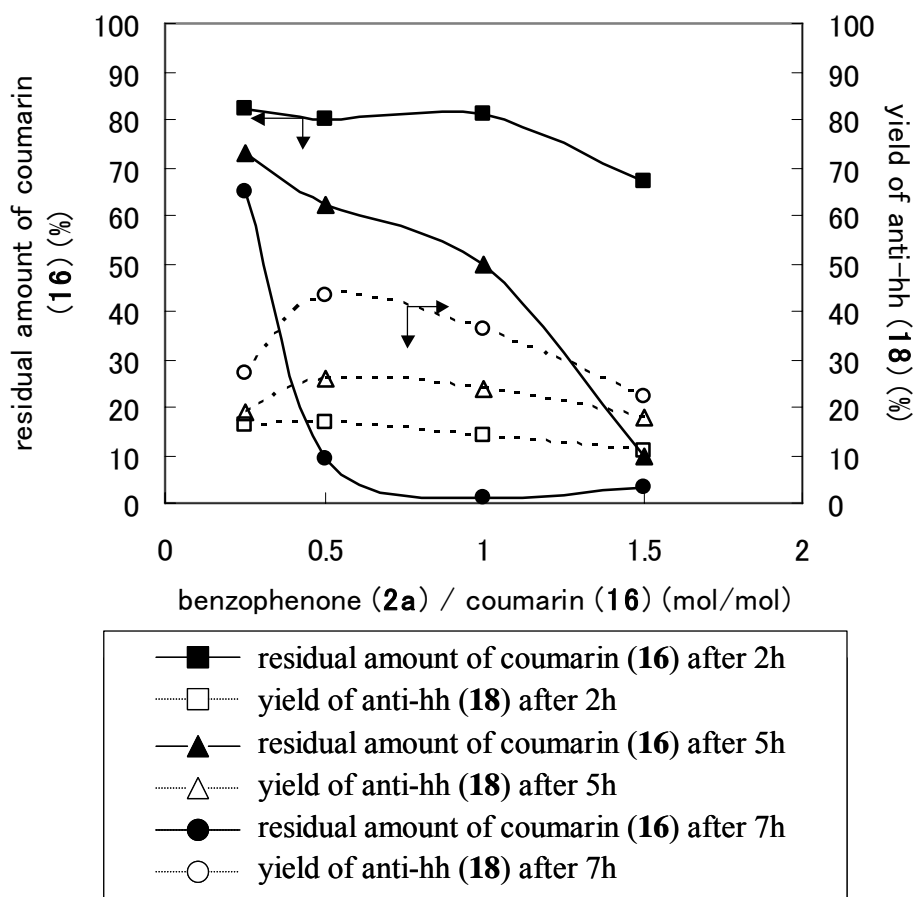


Figure 5-3 Relation of yield and the ratio of **2a** and **16**.

5.4 4-メトキシ-6-メチル-2-ピロンと他のヘテロ原子を含む二重結合化合物との固相光反応

2-ピロン(**1a**)とベンゾフェノン以外で分子間水素結合および環構造によるスタッキング効果が期待できる各種 C=O, C=N-および C=S 結合をもつ化合物との固相光反応を検討した。結果を Table 5-3 に示すが、二分子間付加反応が進行しない組合せがほとんどであった。原因としてはヘテロ原子を含む二重結合化合物同士の分子間相互作用が強く、2-ピロンとの規則正しく配列した混晶が形成されなかったことが考えられる。また、2-ピロンと類似骨格のイソクマリンと **28** との溶液光反応では付加体を与えている⁷⁾ことから、結晶中での分子配列が反応性の大きな要因になっていると推定される。

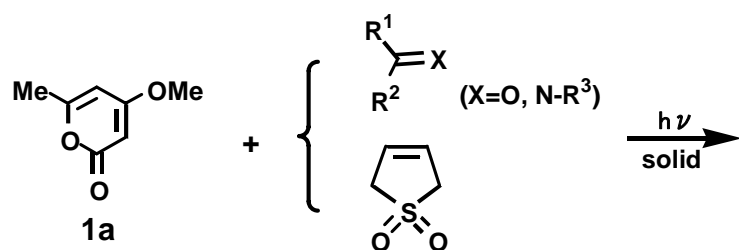
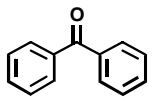
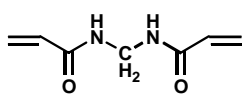
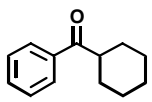
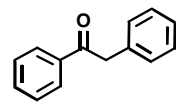
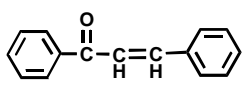
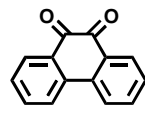
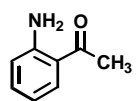
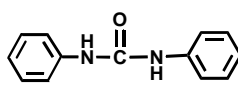
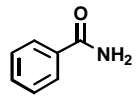
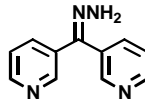
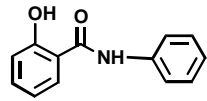



Table 5-3 Solid state photoreactions of 2-pyrone with ketones and olefins.

	result (product)		result (product)
 2a	3aa (第 2 章)	 26	no reaction
 21	decomposition	 27	benzoic acid
 22	dimer of 22 ^{8,9)}	 28	no reaction
 23	no reaction	 29	no reaction
 24	no reaction	 30	no reaction
 25	no reaction	 31	no reaction

5.5 他のオレフィン類とベンゾフェノンとの固相光反応

2-ピロンおよびジ-2-ピロン以外の分子で、分子間水素結合および環構造によるスタッキング効果が期待できる各種オレフィンを用いてベンゾフェノン (**2a**) との固相光反応を検討した。結果を Table 5-4 に示す。オレフィンには分子間水素結合や環構造によるスタッキング効果の望めるものを用いたが、結果として一部のオレフィンの二量化反応や異性化反応が進行するものが見られた。異種分子間より同種分子間での相互作用が強かったために、異種二分子の規則正しい配列が形成されず、オレフィンのみが変化したものと推定される。

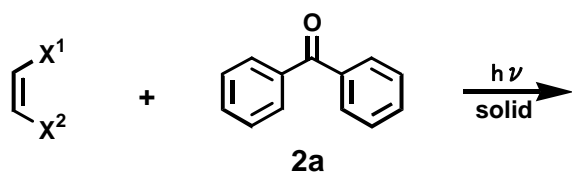
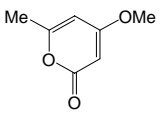
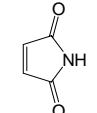
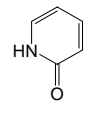
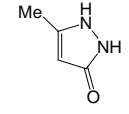
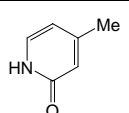
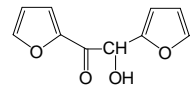


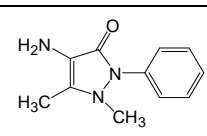
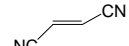
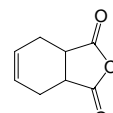
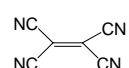


Table 5-4 Solid state photoreactions of olefins with benzophenone.

olefin	result (product)	olefin	result (product)
 1a	3aa (第 2 章)	 36	dimer of 36
 32	no reaction	 37	no reaction
 33	no reaction	 38	no reaction
 31	no reaction	 39	no reaction
 34	decomposition	 40	isomer of 40
 35	no reaction	 41	no reaction

5.6 実験

5.5.1 試料の調製

4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)-6-メチル-2-ピロン (**13**) は文献の方法¹⁰⁾により調製した。

5.5.2 実験法

7,8-ビス(4-メトキシベンジルオキシ)-5,10-ジメチル-4,11-ジオキサトリシクロ [6.4.0.0^{2,7}]ドデカ-5,9-ジエン-3,12-ジオン(**14**) : **13** (260 mg, 1.0 mmol) (mp: 128-130 °C) と **2a** (182 mg, 1.0 mmol) (mp: 48-50 °C) の 1:1 混合物を乳鉢で 10 分間粉砕し、パイレックスガラス板にはさみ、窒素置換後、固相状態で 5 時間光照射を行った。反応混合物をクロロホルムから再結晶して、**14** (50 mg, 収率 19%) が単離された。同じ方法で **13** (26 mg, 0.10 mmol) と **2a** (23 mg, 0.10 mmol) との 1:1 混合物を粉砕し、1, 2, 5 時間光反応を行なった。その結果、ピラジン (4.0 mg, 0.05 mmol) を内部基準として、¹H NMR スペクトル分析から **13** および 4-メキシ-安息香酸 (**15**) の計算収率がそれぞれ 22, 22, 24% および 31, 30, 27% (conversion 36, 74, 94%) であった。

14: mp 285-287 °C。IR (KBr) 1788, 1712 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 2.03 (each 3H, s, Me), 3.46 (each 1H, s, CH), 3.89 (each 3H, s, OCH₃), 5.24 (each 1H, s, =CH), 6.95 (4H, d, *J* = 8.8 Hz, ArH), 7.99 (4H, d, *J* = 8.8 Hz, ArH)。LR FAB MS *m/z* 521 (MH⁺)。元素分析 (%) ; 計算値 C, 64.34 ; H, 4.48 分析値 C, 64.61 ; H, 4.65 (C₂₈H₂₄O₁₀ として)。

参考文献

- 1) T. Shimo, M. Matsushita, H. I. Omar, and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **61**, 8059 (2005).
- 2) F. A. L. Anet, *Can. J. Chem.*, **40** 1249 (1962).
- 3) G. O. Schenk, I. von Wiluchi, and C. H. Krauch, *Chem. Ber.*, **95**, 1409 (1962).
- 4) X. Yu, D. Scheller, O. Rademacher, and T. Wolff, *J. Org. Chem.*, **68**, 7386 (2003).
- 5) K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, and V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.*, **50**, 2337 (1985).
- 6) J. Narasimha Moorthy, K. Venkatesan, and R. G. Weiss, *J. Org. Chem.*, **57**, 3292 (1992).
- 7) C. H. Krauch, S. Farid, and G. O. Schenck, *Chem. Ber.*, **98**, 3102 (1965).
- 8) D. R. Katerere, A. I. Gray, A. R. Kennedy, R. J. Nash, and R. D. Waigh, *Phytochemistry*, **65**, 433 (2004).
- 9) V. Seidel, F. Bailleul, and P. G. Waterman, *Phytochemistry*, **55**, 439 (2000).
- 10) E. Marcus, J. F. Stephen, and J. K. Chan, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 13 (1969).

第6章 総括

光環状付加反応は励起状態の分子の反応であり、反応理論上および天然物合成などのキー反応として極めて重要な反応の1つとなっている。結晶中での反応は溶液反応とは異なり、分子が三次元的に規則正しく配列すれば、反応分子が束縛された環境内で反応するために、固相光反応は高選択的な分子変換を可能にすることが期待される。現在では数多くの固相光反応の研究が行われているが、これまでに報告された成功例としては、分子内反応や同一分子内での反応、または類似骨格の二分子間での反応が大部分であり、異種二分子間での環状付加反応はほとんど報告されていない。そこで本研究では、溶液反応で多様な付加反応が進行し、固相反応ではマレイミドのみと高立体選択的な付加体を与えている2-ピロン類を主に用い、異種二分子間系の固相光反応を検討することにより、新しい反応系の開拓と固相光反応の反応性の一般化を目的とした。

第1章では固相光反応の背景および近年の報告例を示し、本研究の目的および固相光反応に対する位置づけを述べた。

第2章では、4位に異なる置換基を導入した2-ピロン類とベンゾフェノン類との反応について述べた。固相光反応では付加位置および配向選択的にオキセタン型[2+2]付加体のみが生成した。その構造はX線結晶構造解析により決定した。置換基のベンゼン環に電子求引基をもつ2-ピロン類の固相光反応ではオキセタン型[2+2]付加体は得られなかった。付加体を与えた両基質間には、IR分析から弱い水素結合の存在が示唆された。一方、溶液光反応では2-ピロンの二量化により、オキセタンの生成が抑制され、固相反応との反応性に相違が見られた。この反応系は、まず固相で基底状態での二分子間の弱い水素結合による配列と極性効果による分子パッキングが推定され、そのパッキングでは2-ピロンの5,6位とベンゾフェノンのカルボニル基が接近していることが推定された。反応機構は消光実験と分子軌道法を用いて解析され、ベンゾフェノンの励起三重項を経て進行することがわかった。

第3章では、メチレン鎖 ($n=2\sim6$) を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類との反応について述べた。固相光反応ではジ-2-ピロンの 5,6 位と 5,6'位にベンゾフェノンが付加したオキセタン型[2+2]付加体が生成した。付加体の構造は X 線結晶構造解析により決定した。反応性は、奇数のメチレン鎖をもつジ-2-ピロンが高く、結晶中での 2-ピロン類の立体配座に帰因することが推察された。第2章と同様に両基質間には弱い水素結合の存在が示唆された。一方、溶液光反応ではジ-2-ピロンの分子内[2+2]付加反応が進行し、オキセタンの生成が抑制され、固相反応との反応性に相違が見られた。消光実験および分子軌道法により、第2章と同様な反応機構が推定された。

第4章では、メチレン鎖中にベンゼン環を導入し、さらに芳香環によるスタッキング効果を期待して、ベンゼン環を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類との反応について検討した。固相光反応では *o*-, *m*-, *p*-置換ジ-2-ピロンとベンゾフェノンの組合せからオキセタン型[2+2]付加体のみが生成した。ベンゼン環を介したジ-2-ピロンの反応性は、メチレン鎖を介したジ-2-ピロンの反応より高かったことから、結晶中でのベンゼン環のスタッキングが推察された。一方、溶液光反応では複数の生成物が得られ、反応性の相違が見られた。消光実験により、第2章と同様な反応機構が推定された。

第5章では、4-ベンゾイルオキシ-2-ピロン、クマリン、および各種のオレフィンとベンゾフェノンとの固相光反応、さらに 4-(4-メチルベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロンと各種の C=O、C=N および C=S 結合をもつ化合物との固相光反応を検討した。いずれの組合せからも異種分子間での反応は進行せず、4-ベンゾイルオキシ-2-ピロンとクマリンを用いた反応では二量化反応が進行した。本章で行った異種二分子の組合せにおいては、結晶中で反応が起こるような分子配列になっていなかったものと推察された。

以上のように、2-ピロン類およびジ-2-ピロン類とベンゾフェノンとの組み合わせで付加位置および配向選択的な固相光反応が進行し、溶液反応との反応性の相違も見られた。固相光反応が進行するためには、結晶中で静電相互作用や分子間水素結合など

の基底状態での分子間相互作用により異種二分子を規則正しく配列させることが重要であることが明らかになった。さらに、それらの総合的なバランスも必要であることがわかった。

第 2, 3, 4 章ではオキセタン骨格をもつ化合物が得られたが、ラセミ体であった。2-ピロン環へのキラル源の導入やホスト化合物を用いた固相光反応の展開により生理活性物質や天然物合成などへの新規な応用が期待される。

論文リスト

本研究に関連する発表論文

(1) W. Wang, T. Shimo, T. Shinmyozu, T. Iwanaga, and K. Somekawa, *Hererocycles*, **68**, 1381 (2006).

(2) W. Wang, T. Shimo, H. Hashimoto, and K. Somekawa, *Tetrahedron*, **63**, 12367 (2007).

その他の発表論文

(1) T. Shimo, M. Matsushita, W. Wang, T. Iwanaga, T. Shinmyozu, and K. Somekawa, *Anal. Sci.*, **21**, 169 (2005).

国際学会

(1) W. Wang, T. Shimo, T. Matsumoto, K. Somekawa,

「Highly Stereoselective Solid-state Photocycloadditions of Di-2-Pyrone with Benzophenones」

2005 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience “Photochemistry and Nanotechnology”, Busan, Korea, October, 2005.

(2) T. Shimo, W. Wang, T. Matsumoto, K. Somekawa,

「Highly Selective Solid-state Photocycloaddition Reactions of 2-Pyrone with Unsaturated Compounds」

The Post ISNA-12* Symposium on Physical Organic Chemistry in Fukuoka (*12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds), Fukuoka, July, 2007.

国内学会

- (1) 王 衛東, 山口亮二, 下茂徹朗, 染川賢一,
「2-ピロン類及びジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の高選択的固相光付加反応」
光化学討論会, 福岡, 2005年9月

- (2) 王 衛東, 下茂徹朗, 染川賢一,
「ベンゼン置換ジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の固相光付加反応」
日本化学会第86春年会 (2006), 千葉, 2006年3月

- (3) 王 衛東, 下茂徹朗, 染川賢一,
「ジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の高選択的固相光環化付加反応」
第18回基礎有機化学連合討論会, 福岡, 2006年10月

- (4) 王 衛東, 下茂徹朗, 染川賢一,
「2-ピロン類とベンゾフェノンとの高選択的固相光環状付加反応」
光化学討論会, 松本, 2007年9月

謝 辞

本学位論文の執筆にあたり、ご多忙中にも関わらず始終懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました鹿児島大学大学院理工研究科 下茂徹朗准教授に深く感謝の意を表します。

また、本論文の研究内容などに関し、御指導、御鞭撻を賜りました鹿児島大学大学院理工研究科 染川賢一名誉教授、青柳隆夫教授、吉留俊史准教授に深く感謝し、心より御申しあげます。

さらに、単結晶 X 線構造解析において始終ご助言頂きました九州大学先導物質化学研究所 新名主輝男教授に心から感謝いたします。

また、本研究を行うにあたり何かと御援助頂きました植村寿子元助手（退官）、大戸明子事務補佐員、下茂研究室諸氏に感謝し、厚く御礼申し上げます。

最後に、6年の研究を支え見守ってくれた妻 張 玉玲、息子 王 煜に感謝いたします。

付 録

単結晶 X線構造解析データ

1. **3aa** の単結晶 X 線構造解析データ

1.1 Atomic coordinates and B_{iso} / B_{eq}

atom	x	y	z	B_{eq}
O(1)	-0.277(1)	0.5728(3)	0.064(1)	8.1(1)
O(2)	0.092(1)	0.5065(2)	0.230(1)	3.69(7)
O(3)	-0.069(1)	0.5847(2)	0.107(1)	5.07(9)
O(4)	-0.014(1)	0.3505(2)	-0.081(1)	4.71(7)
C(1)	0.133(1)	0.4263(3)	0.170(1)	3.33(8)
C(2)	0.279(1)	0.4178(3)	0.189(1)	3.52(9)
C(3)	0.347(1)	0.4436(3)	0.303(1)	4.5(1)
C(4)	0.479(2)	0.4369(4)	0.324(1)	5.9(1)
C(5)	0.545(1)	0.4065(4)	0.231(1)	6.3(2)
C(6)	0.480(2)	0.3794(4)	0.119(1)	6.2(1)
C(7)	0.344(1)	0.3848(4)	0.099(1)	5.1(1)
C(8)	0.065(1)	0.3455(3)	0.213(1)	3.62(9)
C(9)	0.098(2)	0.2607(3)	0.182(1)	4.3(1)
C(10)	0.034(1)	0.1865(3)	0.218(1)	4.9(1)
C(11)	-0.068(1)	0.1993(3)	0.287(1)	4.9(1)
C(12)	-0.101(1)	0.2825(4)	0.319(1)	5.2(1)
C(13)	-0.036(2)	0.3557(3)	0.282(1)	4.4(1)
C(14)	0.080(1)	0.4665(3)	0.041(1)	3.47(9)
C(15)	-0.040(1)	0.4248(3)	-0.022(1)	3.60(9)
C(16)	-0.158(1)	0.4581(3)	-0.011(1)	4.5(1)
C(17)	-0.173(2)	0.5391(4)	0.055(1)	5.0(1)
C(18)	0.060(1)	0.5517(3)	0.114(1)	3.77(9)
C(19)	0.142(2)	0.6301(3)	0.098(1)	5.3(1)
C(20)	-0.122(2)	0.2987(4)	-0.137(1)	7.0(2)

atom	x	y	z	B_{eq}
H(1)	0.2985	0.4655	0.3693	5.6
H(2)	0.5217	0.4557	0.3986	7.0
H(3)	0.6342	0.4045	0.2421	7.9
H(4)	0.5216	0.3580	0.0524	8.0
H(5)	0.2956	0.3634	0.0203	6.4
H(6)	0.1642	0.2542	0.1323	4.9
H(7)	0.0520	0.1282	0.1919	6.2
H(8)	-0.1175	0.1481	0.3109	5.9
H(9)	-0.1762	0.2884	0.3661	6.9
H(10)	-0.0701	0.4138	0.2981	5.5
H(11)	-0.2370	0.4252	-0.0485	4.9
H(12)	0.2285	0.6096	0.1005	6.3
H(13)	0.1159	0.6559	0.0177	6.3
H(14)	0.1362	0.6712	0.1601	6.3
H(15)	-0.1808	0.2816	-0.0821	7.9
H(16)	-0.1779	0.3551	-0.2034	7.9
H(17)	-0.0987	0.2487	-0.1811	7.9
H(18)	0.1380	0.4727	-0.0167	3.9

$$B_{eq} = (8/3) \pi^2 (U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{12} aa^* bb^* \cos \gamma + 2U_{13} aa^* cc^* \cos \beta + 2U_{23} bb^* cc^* \cos \alpha)$$

1.2 Anisotropic Displacement Parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(1)	0.052(3)	0.118(4)	0.135(4)	0.031(2)	-0.001(3)	-0.034(3)
O(2)	0.046(2)	0.048(2)	0.044(2)	0.006(1)	-0.002(2)	-0.051(1)
O(3)	0.045(2)	0.062(2)	0.080(3)	0.012(1)	-0.013(2)	-0.017(2)
O(4)	0.066(3)	0.055(2)	0.053(2)	0.003(2)	-0.010(2)	-0.010(2)
C(1)	0.042(2)	0.046(2)	0.037(2)	0.004(2)	-0.001(2)	0.002(2)
C(2)	0.040(2)	0.041(2)	0.050(2)	-0.003(2)	-0.003(2)	0.010(2)
C(3)	0.052(3)	0.054(3)	0.058(3)	0.004(3)	-0.013(2)	-0.009(2)
C(4)	0.052(3)	0.082(4)	0.083(4)	-0.008(3)	-0.022(3)	0.004(3)
C(5)	0.029(3)	0.101(5)	0.106(4)	0.004(3)	-0.004(2)	0.015(4)
C(6)	0.045(2)	0.110(5)	0.086(3)	0.016(4)	0.024(2)	0.012(4)
C(7)	0.045(2)	0.094(4)	0.054(3)	0.006(3)	0.005(2)	0.001(3)
C(8)	0.043(3)	0.053(2)	0.039(2)	-0.004(2)	-0.004(2)	0.008(2)
C(9)	0.053(3)	0.051(2)	0.056(3)	0.005(2)	0.001(3)	0.013(2)
C(10)	0.068(4)	0.051(3)	0.068(3)	-0.005(2)	0.010(3)	0.008(3)
C(11)	0.061(4)	0.063(2)	0.060(3)	-0.024(3)	0.002(2)	0.018(3)
C(12)	0.056(4)	0.074(3)	0.070(4)	-0.010(3)	0.019(3)	0.005(3)
C(13)	0.045(3)	0.066(3)	0.058(3)	-0.001(2)	0.009(2)	-0.003(3)
C(14)	0.045(3)	0.045(2)	0.039(2)	-0.001(2)	-0.006(2)	0.003(2)
C(15)	0.048(2)	0.047(2)	0.037(2)	-0.007(2)	-0.007(2)	0.006(2)
C(16)	0.040(2)	0.063(3)	0.063(3)	-0.011(2)	-0.013(2)	0.005(2)
C(17)	0.046(2)	0.070(3)	0.067(3)	0.005(2)	-0.011(2)	-0.001(2)
C(18)	0.045(2)	0.044(2)	0.049(2)	0.003(2)	-0.013(2)	-0.002(2)
C(19)	0.061(4)	0.056(3)	0.079(4)	-0.022(3)	-0.016(3)	0.009(3)
C(20)	0.098(5)	0.070(4)	0.090(4)	-0.040(4)	-0.018(4)	-0.024(3)

The general temperature factor expression:

$$\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$$

1.3 Bond Lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(17)	1.221(6)	O(2)	C(1)	1.473(5)
O(2)	C(18)	1.439(5)	O(3)	C(17)	1.350(7)
O(3)	C(18)	1.440(6)	O(4)	C(15)	1.342(5)
O(4)	C(20)	1.449(6)	C(1)	C(2)	1.516(6)
C(1)	C(8)	1.521(6)	C(1)	C(14)	1.561(6)
C(2)	C(3)	1.399(6)	C(2)	C(7)	1.368(7)
C(3)	C(4)	1.375(8)	C(4)	C(5)	1.382(8)
C(5)	C(6)	1.376(9)	C(6)	C(7)	1.411(8)
C(8)	C(9)	1.385(7)	C(8)	C(13)	1.399(6)
C(9)	C(10)	1.393(7)	C(10)	C(11)	1.403(8)
C(11)	C(12)	1.363(7)	C(12)	C(13)	1.387(7)
C(14)	C(15)	1.488(7)	C(14)	C(18)	1.543(6)
C(15)	C(16)	1.357(7)	C(16)	C(17)	1.444(7)
C(18)	C(19)	1.487(7)			

1.4 Bond Lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(3)	H(1)	1.00	C(4)	H(2)	0.92
C(5)	H(3)	0.93	C(6)	H(4)	0.95
C(7)	H(5)	0.99	C(9)	H(6)	0.94
C(10)	H(7)	0.96	C(11)	H(8)	0.99
C(12)	H(9)	1.01	C(13)	H(10)	0.97
C(14)	H(18)	0.94	C(16)	H(11)	1.01
C(19)	H(12)	0.96	C(19)	H(13)	0.96
C(19)	H(14)	0.92	C(20)	H(15)	0.95
C(20)	H(16)	1.02	C(20)	H(17)	0.94

1.5 Bond Angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(1)	O(2)	C(18)	92.8(3)
C(15)	O(4)	C(20)	117.2(5)
O(2)	C(1)	C(8)	110.4(4)
C(2)	C(1)	C(8)	113.4(4)
C(8)	C(1)	C(14)	117.5(4)
C(1)	C(2)	C(7)	122.1(4)
C(2)	C(3)	C(4)	120.7(5)
C(4)	C(5)	C(6)	120.5(5)
C(2)	C(7)	C(6)	120.7(5)
C(1)	C(8)	C(13)	120.1(4)
C(8)	C(9)	C(10)	122.2(5)
C(10)	C(11)	C(12)	120.2(5)
C(8)	C(13)	C(12)	120.4(5)
C(1)	C(14)	C(18)	85.5(3)
O(4)	C(15)	C(14)	111.1(4)
C(14)	C(15)	C(16)	121.9(5)
O(1)	C(17)	O(3)	115.8(5)
O(3)	C(17)	C(16)	120.0(5)
O(2)	C(18)	C(14)	91.3(3)
O(3)	C(18)	C(14)	117.4(4)
C(14)	C(18)	C(19)	119.2(5)
C(17)	O(3)	C(18)	123.3(4)
O(2)	C(1)	C(2)	111.3(4)
O(2)	C(1)	C(14)	89.3(3)
C(2)	C(1)	C(14)	112.5(4)
C(1)	C(2)	C(3)	118.8(4)

atom	atom	atom	angle
C(3)	C(2)	C(7)	119.0(5)
C(3)	C(4)	C(5)	119.9(5)
C(5)	C(6)	C(7)	119.1(5)
C(1)	C(8)	C(9)	122.0(4)
C(9)	C(8)	C(13)	117.9(5)
C(9)	C(10)	C(11)	118.3(5)
C(11)	C(12)	C(13)	120.9(5)
C(1)	C(14)	C(15)	114.9(4)
C(15)	C(14)	C(18)	114.9(4)
O(4)	C(15)	C(16)	126.9(5)
C(15)	C(16)	C(17)	121.8(5)
O(1)	C(17)	C(16)	124.2(6)
O(2)	C(18)	O(3)	108.4(4)
O(2)	C(18)	C(19)	114.2(4)
O(3)	C(18)	C(19)	105.7(4)

1.6 Bond Angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(2)	C(3)	H(1)	118.6
C(3)	C(4)	H(2)	118.8
C(4)	C(5)	H(3)	121.0
C(5)	C(6)	H(4)	123.0
C(2)	C(7)	H(5)	119.2
C(8)	C(9)	H(6)	117.6
C(9)	C(10)	H(7)	122.5
C(10)	C(11)	H(8)	120.0
C(11)	C(12)	H(9)	117.3
C(8)	C(13)	H(10)	121.3
C(1)	C(14)	H(18)	117.3
C(18)	C(14)	H(18)	114.2
C(17)	C(16)	H(11)	118.3
C(18)	C(19)	H(13)	109.4
H(12)	C(19)	H(13)	107.1
H(13)	C(19)	H(14)	110.6
O(4)	C(20)	H(16)	110.4
H(15)	C(20)	H(16)	103.3
H(16)	C(20)	H(17)	103.9
C(4)	C(3)	H(1)	120.7
C(5)	C(4)	H(2)	121.1
C(6)	C(5)	H(3)	118.5
C(7)	C(6)	H(4)	117.9
C(6)	C(7)	H(5)	120.0
C(10)	C(9)	H(6)	120.2
C(11)	C(10)	H(7)	119.0

atom	atom	atom	angle
C(12)	C(11)	H(8)	119.7
C(13)	C(12)	H(9)	121.7
C(12)	C(13)	H(10)	117.9
C(15)	C(14)	H(18)	108.7
C(15)	C(16)	H(11)	119.9
C(18)	C(19)	H(12)	107.4
C(18)	C(19)	H(14)	111.4
H(12)	C(19)	H(14)	110.7
O(4)	C(20)	H(15)	114.8
O(4)	C(20)	H(17)	113.8
H(15)	C(20)	H(17)	109.6

1.7 Torsion Angles (°)

atom	atom	atom	atom	angle
O(1)	C(17)	O(3)	C(18)	174.8(5)
O(1)	C(17)	C(16)	C(15)	178.0(6)
O(2)	C(1)	C(2)	C(3)	37.2(6)
O(2)	C(1)	C(2)	C(7)	-143.5(4)
O(2)	C(1)	C(8)	C(9)	-172.2(4)
O(2)	C(1)	C(8)	C(13)	9.7(6)
O(2)	C(1)	C(14)	C(15)	-107.7(4)
O(2)	C(1)	C(14)	C(18)	7.7(4)
O(2)	C(18)	O(3)	C(17)	-92.0(5)
O(2)	C(18)	C(14)	C(1)	-7.9(4)
O(2)	C(18)	C(14)	C(15)	107.5(4)
O(3)	C(17)	C(16)	C(15)	1.3(7)
O(3)	C(18)	O(2)	C(1)	127.8(4)
O(3)	C(18)	C(14)	C(1)	-119.5(4)
O(3)	C(18)	C(14)	C(15)	-4.1(6)
O(4)	C(15)	C(14)	C(1)	-81.9(5)
O(4)	C(15)	C(14)	C(18)	-178.8(4)
O(4)	C(15)	C(16)	C(17)	179.9(4)
C(1)	O(2)	C(18)	C(14)	8.4(4)
C(1)	O(2)	C(18)	C(19)	-114.6(4)
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	-180.0(5)
C(1)	C(2)	C(7)	C(6)	178.7(5)
C(1)	C(8)	C(9)	C(10)	-179.0(5)
C(1)	C(8)	C(13)	C(12)	178.9(5)
C(1)	C(14)	C(15)	C(16)	94.8(5)
C(1)	C(14)	C(18)	C(19)	111.0(4)

atom	atom	atom	atom	angle
C(2)	C(1)	O(2)	C(18)	105.7(4)
C(2)	C(1)	C(8)	C(9)	-46.5(6)
C(2)	C(1)	C(8)	C(13)	135.4(5)
C(2)	C(1)	C(14)	C(15)	139.5(5)
C(2)	C(1)	C(14)	C(18)	-105.1(4)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	1.7(9)
C(2)	C(7)	C(6)	C(5)	1.0(9)
C(3)	C(2)	C(1)	C(8)	-88.0(5)
C(3)	C(2)	C(1)	C(14)	135.6(4)
C(3)	C(2)	C(7)	C(6)	-2.0(8)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	-2(1)
C(4)	C(3)	C(2)	C(7)	0.7(8)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	1(1)
C(7)	C(2)	C(1)	C(8)	91.2(5)
C(7)	C(2)	C(1)	C(14)	-45.1(6)
C(8)	C(1)	C(2)	C(18)	-127.4(4)
C(8)	C(1)	C(14)	C(15)	5.0(6)
C(8)	C(1)	C(14)	C(18)	120.5(4)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	1.2(8)
C(8)	C(13)	C(12)	C(11)	-0.9(9)
C(9)	C(8)	C(1)	C(14)	87.5(6)
C(9)	C(8)	C(13)	C(12)	0.7(8)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	-1.4(8)
C(10)	C(9)	C(8)	C(13)	-0.8(7)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	1.3(9)
C(13)	C(8)	C(1)	C(14)	-90.6(5)

atom	atom	atom	atom	angle
C(14)	C(1)	O(2)	C(18)	-8.3(4)
C(14)	C(15)	O(4)	C(20)	175.0(4)
C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	3.8(7)
C(14)	C(18)	O(3)	C(17)	9.4(7)
C(15)	C(14)	C(18)	C(19)	-133.7(5)
C(16)	C(15)	O(4)	C(20)	-1.4(7)
C(16)	C(15)	C(14)	C(18)	-2.2(6)
C(16)	C(17)	O(3)	C(18)	-8.2(7)
C(17)	O(3)	C(18)	C(19)	-145.1(5)

1.8 Non-bonded Contacts out to 3.60 (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(10) ¹⁾	3.358(7)	O(1)	C(4) ²⁾	3.398(7)
O(1)	C(9) ¹⁾	3.451(7)	O(2)	O(4) ³⁾	3.282(4)
O(2)	C(15) ³⁾	3.360(5)	O(2)	C(4) ³⁾	3.421(5)
O(3)	C(20) ³⁾	3.403(8)	O(3)	O(4) ³⁾	3.507(5)
C(9)	C(20) ⁴⁾	3.428(8)	O(11)	C(19) ⁵⁾	3.595(8)

Symmetry operations

- (1) X-1/2, Y+1/2, Z
- (2) X-1, -Y+1, Z-1/2
- (3) X, -Y+1, Z+1/2
- (4) X+1/2, -Y+1/2, Z+1/2
- (5) X-1/2, Y-1/2, Z

2. 3ea の単結晶 X 線構造解析データ

2.1 Atomic coordinates and B_{iso} / B_{eq}

atom	x	y	z	B_{eq}
O(1)	0.15508(9)	-0.10164(6)	0.63074(6)	2.78(2)
O(2)	-0.05393(7)	0.20483(6)	0.59897(5)	1.08(2)
O(3)	0.26087(8)	0.03045(6)	0.61294(6)	2.23(2)
O(1)	0.33848(7)	0.15993(6)	0.71572(5)	1.95(2)
C(1)	0.1524(9)	-0.01372(8)	0.62216(7)	2.00(2)
C(2)	0.0404(1)	-0.04505(8)	0.61466(8)	1.92(2)
C(3)	0.04356(10)	-0.14305(8)	0.60938(7)	1.59(2)
C(4)	0.16319(10)	0.19661(8)	0.62006(7)	1.56(2)
C(5)	0.2785(1)	0.13411(8)	0.61902(7)	1.78(2)
C(6)	0.3544(1)	0.16098(10)	0.54906(9)	2.63(3)
C(7)	0.23424(10)	0.22341(8)	0.72537(7)	1.61(2)
C(8)	0.2777(1)	0.32868(8)	0.74038(7)	1.70(2)
C(9)	0.2056(1)	0.40634(9)	0.69567(9)	2.59(2)
C(10)	0.2503(1)	0.50158(9)	0.71028(10)	3.13(3)
C(11)	0.3667(1)	0.51994(9)	0.77017(9)	2.70(3)
C(12)	0.4370(1)	0.44322(9)	0.81702(9)	2.59(3)
C(13)	0.3933(1)	0.34804(9)	0.80206(8)	2.15(2)
C(14)	0.17370(10)	0.18613(8)	0.80309(7)	1.67(2)
C(15)	0.2125(1)	0.09861(8)	0.85022(8)	2.14(2)
C(16)	0.1514(1)	0.06185(9)	0.91711(9)	2.59(3)
C(17)	0.0504(1)	0.11205(9)	0.93645(8)	2.38(2)
C(18)	0.0115(1)	0.19987(9)	0.89029(8)	2.11(2)
C(19)	0.0736(1)	0.23720(8)	0.82453(8)	1.87(2)
C(20)	-0.1761(1)	0.16119(9)	0.59408(9)	2.18(2)

atom	x	y	z	B_{eq}
C(21)	-0.2698(1)	0.24213(9)	0.58339(8)	2.06(2)
C(22)	-0.3382(1)	0.27051(9)	0.49326(9)	2.47(2)
C(23)	-0.4266(1)	0.3447(1)	0.4843(1)	3.20(3)
C(24)	-0.4471(1)	0.38984(10)	0.5658(1)	3.45(3)
C(25)	-0.2774(1)	0.3631(1)	0.6551(1)	3.25(3)
C(26)	-0.2890(1)	0.28982(9)	0.66406(9)	2.65(3)
H(1)	-0.0375	0.0130	0.6139	2.2
H(2)	0.1563	0.2512	0.5779	1.8
H(3)	0.4334	0.1287	0.5653	3.1
H(4)	0.3109	0.1423	0.4860	3.1
H(5)	0.3681	0.2300	0.5501	3.1
H(6)	0.1252	0.3946	0.6539	3.0
H(7)	0.1995	0.5546	0.6789	3.6
H(8)	0.3989	0.5852	0.7790	3.2
H(9)	0.5167	0.4555	0.8608	3.0
H(10)	0.4434	0.2952	0.8345	2.5
H(11)	0.2811	0.0635	0.8366	2.5
H(12)	0.1789	0.0022	0.9503	2.9
H(13)	0.0070	0.0859	0.9812	2.8
H(14)	-0.0580	0.2346	0.9039	2.5
H(15)	0.0488	0.2983	0.7939	2.1
H(16)	-0.1982	0.1177	0.5407	2.5
H(17)	-0.1746	0.1251	0.6513	2.5
H(18)	-0.3231	0.2396	0.4363	2.8
H(19)	-0.4742	0.3645	0.4226	3.8
H(20)	-0.5099	0.4396	0.5592	3.9

atom	x	y	z	B_{eq}
H(21)	-0.3898	0.3958	0.7114	3.8
H(22)	-0.2419	0.2711	0.7260	3.1

$$B_{eq} = (8/3) \pi^2 (U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{12} aa^* bb^* \cos \gamma + 2U_{13} aa^* cc^* \cos \beta + 2U_{23} bb^* cc^* \cos \alpha)$$

2.2 Anisotropic Displacement Parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(1)	0.0439(5)	0.0217(4)	0.0359(5)	0.0013(4)	0.0015(4)	0.0013(3)
O(2)	0.0180(4)	0.0260(4)	0.0230(4)	0.0002(3)	0.0022(3)	-0.0006(3)
O(3)	0.0273(4)	0.0222(4)	0.0353(5)	0.0041(4)	0.0077(3)	-0.0023(3)
O(4)	0.0209(4)	0.0277(4)	0.0238(4)	0.0062(3)	0.0021(3)	-0.0012(3)
C(1)	0.0317(6)	0.0235(5)	0.0184(5)	-0.0008(4)	0.0010(4)	-0.0004(4)
C(2)	0.0247(6)	0.0246(5)	0.0218(5)	-0.0033(4)	0.0020(4)	-0.0004(4)
C(3)	0.0199(5)	0.0251(5)	0.0140(5)	0.0010(4)	0.0009(4)	-0.0002(4)
C(4)	0.0222(5)	0.0191(5)	0.0176(5)	0.0010(4)	0.0038(4)	0.0016(4)
C(5)	0.0232(5)	0.0222(5)	0.0220(5)	0.0016(4)	0.0048(4)	0.0001(4)
C(6)	0.0297(6)	0.0412(7)	0.0319(6)	0.0057(5)	0.0137(5)	0.0059(5)
C(7)	0.0169(5)	0.0221(5)	0.0203(5)	0.0033(4)	0.0009(4)	0.0001(4)
C(8)	0.0218(5)	0.0241(5)	0.0192(5)	-0.0015(4)	0.0054(4)	-0.0005(4)
C(9)	0.0346(7)	0.0259(6)	0.0306(6)	0.0017(5)	-0.0065(5)	-0.0017(5)
C(10)	0.0519(8)	0.0243(6)	0.0361(7)	0.0032(6)	-0.0024(6)	-0.0005(5)
C(11)	0.0427(7)	0.0262(6)	0.0357(7)	-0.0087(5)	0.0131(6)	-0.0063(5)
C(12)	0.0236(6)	0.0372(7)	0.0373(7)	-0.0074(5)	0.0069(5)	-0.0101(5)
C(13)	0.0206(6)	0.0298(6)	0.0300(6)	-0.0002(5)	0.0037(4)	-0.0016(5)
C(14)	0.0210(5)	0.0232(5)	0.0165(5)	-0.0021(4)	-0.0008(4)	-0.0016(4)
C(15)	0.0281(6)	0.0263(5)	0.0248(5)	0.0030(5)	0.0021(4)	0.0031(4)
C(16)	0.0398(7)	0.0292(6)	0.0275(6)	-0.0001(5)	0.0044(5)	0.0083(5)
C(17)	0.0355(7)	0.0343(6)	0.0204(5)	-0.0080(5)	0.0065(5)	0.0015(5)
C(18)	0.0279(6)	0.0309(6)	0.0211(5)	-0.0020(5)	0.0052(4)	-0.0047(4)
C(19)	0.0269(6)	0.0230(5)	0.0196(5)	0.0001(4)	0.0027(4)	-0.0012(4)
C(20)	0.0202(6)	0.0315(6)	0.0303(6)	-0.0033(5)	0.0047(4)	-0.0024(5)
C(21)	0.0187(5)	0.0296(6)	0.0295(6)	-0.0041(4)	0.0051(4)	-0.0041(5)
C(22)	0.0253(6)	0.0349(6)	0.0315(6)	-0.0016(5)	0.0025(5)	-0.0050(5)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(23)	0.0290(7)	0.0355(7)	0.0512(8)	0.0003(5)	-0.0024(6)	0.0019(6)
C(24)	0.0277(7)	0.0283(6)	0.077(1)	0.0011(5)	0.0174(7)	-0.0049(7)
C(25)	0.0428(8)	0.0336(7)	0.0550(9)	-0.0068(6)	0.0275(7)	-0.0121(6)
C(26)	0.0356(7)	0.0345(6)	0.0327(6)	-0.0060(5)	0.0122(5)	-0.0056(5)

The general temperature factor expression:

$$\exp(-2\pi^2(a^2U_{11}h^2 + b^2U_{22}k^2 + c^2U_{33}l^2 + 2a*b*U_{12}hk + 2a*c*U_{13}hl + 2b*c*U_{23}kl))$$

2.3 Bond Lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(1)	1.209(1)	O(2)	C(3)	1.342(1)
O(2)	C(20)	1.452(1)	O(3)	C(1)	1.367(1)
O(3)	C(5)	1.431(1)	O(4)	C(5)	1.433(1)
O(4)	C(7)	1.467(1)	C(1)	C(2)	1.450(2)
C(2)	C(3)	1.344(2)	C(3)	C(4)	1.478(2)
C(4)	C(5)	1.528(2)	C(4)	C(7)	1.572(1)
C(5)	C(6)	1.496(2)	C(7)	C(8)	1.516(2)
C(7)	C(14)	1.517(2)	C(8)	C(9)	1.387(2)
C(8)	C(13)	1.388(2)	C(9)	C(10)	1.390(2)
C(10)	C(11)	1.382(2)	C(11)	C(12)	1.379(2)
C(12)	C(13)	1.386(2)	C(14)	C(15)	1.391(2)
C(14)	C(19)	1.396(2)	C(15)	C(16)	1.390(2)
C(16)	C(17)	1.385(2)	C(17)	C(18)	1.389(2)
C(18)	C(19)	1.387(2)	C(20)	C(21)	1.493(2)
C(21)	C(22)	1.389(2)	C(21)	C(26)	1.390(2)
C(22)	C(23)	1.388(2)	C(23)	C(24)	1.390(2)
C(24)	C(25)	1.378(2)	C(25)	C(26)	1.378(2)

2.4 Bond Lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(2)	H(1)	0.96	C(4)	H(2)	0.95
C(6)	H(3)	0.95	C(6)	H(4)	0.95
C(6)	H(5)	0.96	C(9)	H(6)	0.95
C(10)	H(7)	0.96	C(11)	H(8)	0.96
C(12)	H(9)	0.96	C(13)	H(10)	0.96
C(15)	H(11)	0.95	C(16)	H(12)	0.96
C(17)	H(13)	0.96	C(18)	H(14)	0.96
C(19)	H(15)	0.95	C(20)	H(16)	0.95
C(20)	H(17)	0.96	C(22)	H(18)	0.97
C(23)	H(19)	0.95	C(24)	H(20)	0.96
C(25)	H(21)	0.96	C(26)	H(22)	0.95

2.5 Bond Angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(3)	O(2)	C(20)	116.53(8)
C(1)	O(3)	C(5)	122.66(9)
C(5)	O(4)	C(7)	92.86(7)
O(1)	C(1)	O(3)	116.7(1)
O(1)	C(1)	C(2)	124.0(1)
O(3)	C(1)	C(2)	119.20(10)
C(1)	C(2)	C(3)	121.6(1)
O(2)	C(3)	C(2)	127.11(1)
O(2)	C(3)	C(4)	111.23(9)
C(2)	C(3)	C(4)	121.55(10)
C(3)	C(4)	C(5)	115.88(9)
C(3)	C(4)	C(7)	116.07(8)
C(5)	C(4)	C(7)	85.36(7)
O(3)	C(5)	O(4)	109.12(8)
O(3)	C(5)	C(4)	117.08(9)
O(3)	C(5)	C(6)	106.91(9)
O(4)	C(5)	C(4)	92.40(8)
O(4)	C(5)	C(6)	113.05(9)
C(4)	C(5)	C(6)	117.55(9)
O(4)	C(7)	C(4)	89.38(7)
O(4)	C(7)	C(8)	110.53(8)
O(4)	C(7)	C(14)	110.94(8)
C(4)	C(7)	C(8)	115.17(8)
C(4)	C(7)	C(14)	115.32(9)
C(8)	C(7)	C(14)	113.08(9)
C(7)	C(8)	C(9)	122.48(10)

atom	atom	atom	angle
C(7)	C(8)	C(13)	118.69(9)
C(9)	C(8)	C(13)	118.8(1)
C(8)	C(9)	C(10)	120.5(1)
C(9)	C(10)	C(11)	120.3(1)
C(10)	C(11)	C(12)	119.4(1)
C(11)	C(12)	C(13)	120.5(1)
C(8)	C(13)	C(12)	120.5(1)
C(7)	C(14)	C(15)	120.7(1)
C(7)	C(14)	C(19)	119.94(9)
C(15)	C(14)	C(19)	119.2(1)
C(14)	C(15)	C(16)	120.4(1)
C(15)	C(16)	C(17)	119.9(1)
C(16)	C(17)	C(18)	120.1(1)
C(17)	C(18)	C(19)	120.0(1)
C(14)	C(19)	C(18)	120.3(1)
O(2)	C(20)	C(21)	107.66(9)
C(20)	C(21)	C(22)	120.6(1)
C(20)	C(21)	C(26)	120.0(1)
C(22)	C(21)	C(26)	119.4(1)
C(21)	C(22)	C(23)	120.1(1)
C(22)	C(23)	C(24)	119.7(1)
C(23)	C(24)	C(25)	120.2(1)
C(24)	C(25)	C(26)	120.1(1)
C(21)	C(26)	C(26)	120.4(1)

2.6 Bond Angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(1)	C(2)	H(1)	118.9
C(3)	C(2)	H(1)	119.4
C(3)	C(4)	H(2)	112.9
C(5)	C(4)	H(2)	111.8
C(7)	C(4)	H(2)	112.1
C(5)	C(6)	H(3)	109.9
C(5)	C(6)	H(4)	110.0
C(5)	C(6)	H(5)	110.1
H(3)	C(6)	H(4)	109.2
H(3)	C(6)	H(5)	108.9
H(4)	C(6)	H(5)	108.7
C(8)	C(9)	H(6)	120.1
C(10)	C(9)	H(6)	119.4
C(9)	C(10)	H(7)	119.6
C(11)	C(10)	H(7)	120.1
C(10)	C(11)	H(8)	120.5
C(12)	C(11)	H(8)	120.0
C(11)	C(12)	H(9)	120.1
C(13)	C(12)	H(9)	119.4
C(8)	C(13)	H(10)	119.8
C(12)	C(13)	H(10)	119.7
C(14)	C(15)	H(11)	119.9
C(16)	C(15)	H(11)	119.7
C(15)	C(16)	H(12)	120.4
C(17)	C(16)	H(12)	119.7
C(16)	C(17)	H(13)	119.9

atom	atom	atom	angle
C(18)	C(17)	H(13)	120.0
C(17)	C(18)	H(14)	120.0
C(19)	C(18)	H(14)	120.0
C(14)	C(19)	H(15)	119.2
C(18)	C(18)	H(15)	120.4
O(2)	C(20)	H(16)	110.4
O(2)	C(20)	H(17)	110.1
C(21)	C(20)	H(16)	110.0
C(21)	C(20)	H(17)	110.0
H(16)	C(20)	H(17)	108.6
C(21)	C(22)	H(18)	120.2
C(23)	C(22)	H(18)	119.7
C(22)	C(23)	H(19)	120.6
C(24)	C(23)	H(19)	119.7
C(23)	C(24)	H(20)	119.3
C(25)	C(24)	H(20)	120.5
C(24)	C(25)	H(21)	120.2
C(26)	C(25)	H(21)	119.8
C(21)	C(26)	H(22)	119.9
C(25)	C(26)	H(22)	119.7

2.7 Torsion Angles (°)

atom	atom	atom	atom	angle
O(1)	C(1)	O(3)	C(5)	-168.79(9)
O(1)	C(1)	C(2)	C(C)	177.1(1)
O(2)	C(3)	C(2)	C(1)	177.51(9)
O(2)	C(3)	C(4)	C(5)	-172.13(8)
O(2)	C(3)	C(4)	C(7)	90.0(1)
O(2)	C(20)	C(21)	C(22)	94.4(1)
O(2)	C(20)	C(21)	C(26)	-85.6(1)
O(3)	C(1)	C(2)	C(3)	-7.4(2)
O(3)	C(5)	O(4)	C(7)	-120.52(9)
O(3)	C(5)	C(4)	C(3)	-3.2(1)
O(3)	C(5)	C(4)	C(7)	113.61(9)
O(4)	C(5)	O(3)	C(1)	93.4(1)
O(4)	C(5)	C(4)	C(3)	-116.10(9)
O(4)	C(5)	C(4)	C(7)	0.69(8)
O(4)	C(7)	C(4)	C(3)	115.93(9)
O(4)	C(7)	C(4)	C(5)	-0.67(7)
O(4)	C(7)	C(8)	C(9)	138.5(1)
O(4)	C(7)	C(8)	C(13)	-42.3(1)
O(4)	C(7)	C(14)	C(15)	-4.3(1)
O(4)	C(7)	C(14)	C(19)	179.07(8)
C(1)	O(3)	C(5)	C(4)	-9.8(1)
C(1)	O(3)	C(5)	C(6)	-114.06(10)
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	-5.8(2)
C(2)	C(1)	O(3)	C(5)	15.4(1)

atom	atom	atom	atom	angle
C(2)	C(3)	O(2)	C(20)	0.8(1)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	10.7(1)
C(2)	C(3)	C(4)	C(7)	-87.2(1)
C(3)	O(2)	C(20)	C(21)	179.57(9)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	126.3(1)
C(3)	C(4)	C(7)	C(8)	-131.59(10)
C(3)	C(4)	C(7)	C(14)	3.0(1)
C(4)	C(3)	O(2)	C(20)	-176.09(8)
C(4)	C(5)	O(4)	C(7)	-0.73(8)
C(4)	C(7)	O(4)	C(5)	0.71(8)
C(4)	C(7)	C(8)	C(9)	39.1(1)
C(4)	C(7)	C(8)	C(13)	-141.69(10)
C(4)	C(7)	C(14)	C(15)	95.4(1)
C(4)	C(7)	C(14)	C(19)	-81.3(1)
C(5)	O(4)	C(7)	C(8)	-116.04(9)
C(5)	O(4)	C(7)	C(14)	117.70(9)
C(5)	C(4)	C(7)	C(8)	111.81(9)
C(5)	C(4)	C(7)	C(14)	-113.64(9)
C(6)	C(5)	O(4)	C(7)	120.66(9)
C(6)	C(5)	C(4)	C(7)	-116.9(1)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	-178.9(1)
C(7)	C(8)	C(13)	C(12)	179.4(1)
C(7)	C(14)	C(15)	C(16)	-176.0(1)
C(7)	C(14)	C(19)	C(18)	-175.13(10)
C(8)	C(7)	C(14)	C(15)	-129.1(1)
C(8)	C(7)	C(14)	C(19)	54.2(1)

atom	atom	atom	atom	angle
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-0.5(2)
C(8)	C(13)	C(12)	C(11)	-0.6(2)
C(9)	C(8)	C(7)	C(14)	-96.5(1)
C(9)	C(8)	C(13)	C(12)	-1.4(2)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	-1.5(2)
C(10)	C(9)	C(8)	C(13)	1.9(2)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	2.0(2)
C(13)	C(8)	C(7)	C(14)	82.8(1)
C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	0.6(2)
C(14)	C(19)	C(18)	C(17)	1.1(2)
C(15)	C(14)	C(19)	C(18)	-1.6(2)
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	-1.1(2)
C(16)	C(15)	C(14)	C(19)	0.7(2)
C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	0.2(2)
C(20)	C(21)	C(22)	C(23)	178.9(1)
C(20)	C(21)	C(26)	C(25)	-178.4(1)
C(21)	C(22)	C(23)	C(24)	-0.5(2)
C(21)	C(26)	C(25)	C(24)	-0.3(2)
C(22)	C(21)	C(26)	C(25)	1.6(2)
C(22)	C(23)	C(24)	C(25)	1.9(2)
C(23)	C(22)	C(21)	C(26)	-1.2(2)
C(23)	C(24)	C(25)	C(26)	-1.4(2)

2.8 Non-bonded Contacts out to 3.60 (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(18) ¹⁾	3.246(2)	O(1)	C(26) ¹⁾	3.316(2)
O(1)	C(20) ²⁾	3.394(2)	O(1)	C(25) ¹⁾	3.475(2)
O(1)	C(19) ¹⁾	3.510(2)	O(1)	O(2) ²⁾	3.519(1)
O(2)	C(18) ³⁾	3.498(1)	O(3)	C(12) ⁴⁾	3.437(1)
C(1)	C(2) ²⁾	3.579(2)	O(2)	C(2) ²⁾	3.432(2)

Symmetry operations

- (1) $-X, Y-1/2, -Z+3/2$
- (2) $-X, -Y, -Z+1$
- (3) $X, -Y+1/2, Z-1/2$
- (4) $-X+1/2, Y-1/2, -Z+3/2$

3. 7b の単結晶 X 線構造解析データ

3.1 Atomic coordinates and B_{iso} / B_{eq}

atom	x	y	z	B_{eq}
O(1)	0.81527(6)	0.65864(9)	0.5108(1)	1.90(4)
O(2)	0.88206(6)	0.6125(1)	0.4557(1)	2.19(4)
O(3)	0.96685(7)	0.5955(1)	0.4779(1)	2.71(4)
O(4)	0.88315(6)	0.45223(9)	0.6592(1)	1.77(3)
O(5)	0.88075(6)	0.27002(9)	0.6287(1)	1.74(4)
O(6)	0.72693(7)	0.1169(1)	0.5116(1)	2.80(4)
O(7)	0.77700(6)	0.13969(10)	0.4234(1)	2.11(4)
O(8)	0.85958(6)	0.10488(9)	0.4092(1)	1.72(3)
C(1)	0.82228(9)	0.6178(1)	0.5978(2)	1.43(5)
C(2)	0.86650(9)	0.6530(1)	0.6730(2)	1.67(5)
C(3)	0.88393(10)	0.6169(2)	0.7574(2)	2.22(5)
C(4)	0.9255(1)	0.6480(2)	0.8267(2)	3.00(6)
C(5)	0.9483(1)	0.7173(2)	0.8117(2)	3.29(7)
C(6)	0.9303(1)	0.7542(2)	0.7291(2)	3.07(7)
C(7)	0.88996(10)	0.7221(1)	0.6597(2)	2.32(6)
C(8)	0.77082(8)	0.6167(1)	0.6212(2)	1.40(4)
C(9)	0.75652(9)	0.5525(1)	0.6633(2)	1.82(5)
C(10)	0.71072(9)	0.5538(1)	0.6896(2)	1.96(5)
C(11)	0.67874(9)	0.6191(1)	0.6713(2)	2.06(5)
C(12)	0.69238(9)	0.6827(1)	0.6284(2)	2.06(5)
C(13)	0.73857(9)	0.6819(1)	0.6040(2)	1.69(5)
C(14)	0.83571(8)	0.5422(1)	0.5528(2)	1.42(5)
C(15)	0.83277(9)	0.5932(1)	0.4708(2)	1.78(5)
C(16)	0.7954(1)	0.5716(2)	0.3804(2)	2.79(6)

atom	x	y	z	B_{eq}
C(17)	0.92866(9)	0.5765(1)	0.5004(2)	2.01(5)
C(18)	0.92977(9)	0.5191(1)	0.5698(2)	1.93(5)
C(19)	0.88693(9)	0.5033(1)	0.5950(2)	1.57(5)
C(20)	0.92946(9)	0.4083(1)	0.7052(2)	1.79(5)
C(21)	0.91312(10)	0.3471(1)	0.7617(2)	2.07(5)
C(22)	0.86727(9)	0.2987(1)	0.7074(2)	1.90(5)
C(23)	0.84526(9)	0.2261(1)	0.5684(2)	1.59(5)
C(24)	0.80019(9)	0.1973(1)	0.5762(2)	1.89(5)
C(25)	0.76605(9)	0.1487(1)	0.5048(2)	2.08(5)
C(26)	0.86409(9)	0.2063(1)	0.4895(2)	1.52(5)
C(27)	0.82473(9)	0.1688(1)	0.4074(2)	1.78(5)
C(28)	0.80872(10)	0.2095(2)	0.3178(2)	2.47(6)
C(29)	0.89631(8)	0.1292(1)	0.4969(2)	1.41(5)
C(30)	0.89329(8)	0.0740(1)	0.5723(2)	1.53(5)
C(31)	0.92593(9)	0.0863(1)	0.6614(2)	1.78(5)
C(32)	0.92434(10)	0.0360(1)	0.7310(2)	2.16(6)
C(33)	0.89079(10)	-0.0282(1)	0.7116(2)	2.17(5)
C(34)	0.85910(9)	-0.0406(1)	0.6238(2)	2.11(5)
C(35)	0.86027(9)	0.0101(1)	0.5542(2)	1.81(5)
C(36)	0.95182(8)	0.1383(1)	0.4914(2)	1.42(5)
C(37)	0.98463(9)	0.1979(1)	0.5368(2)	1.84(5)
C(38)	1.03620(9)	0.2025(1)	0.5330(2)	2.00(5)
C(39)	1.05461(9)	0.1486(1)	0.4833(2)	1.94(5)
C(40)	1.02186(9)	0.0900(1)	0.4374(2)	1.88(5)
C(41)	0.97071(9)	0.0843(1)	0.4419(2)	1.67(5)

atom	x	y	z	B_{eq}
H(1)	0.8687	0.5723	0.7691	2.9
H(2)	0.9430	0.6292	0.8899	2.9
H(3)	0.9779	0.7436	0.8608	2.9
H(4)	0.9468	0.8089	0.7227	2.9
H(5)	0.8760	0.7478	0.5922	2.9
H(6)	0.7773	0.5054	0.6695	2.9
H(7)	0.6975	0.4946	0.7098	2.9
H(8)	0.6464	0.6161	0.6889	2.9
H(9)	0.6665	0.7279	0.6053	2.9
H(10)	0.7467	0.7277	0.5669	2.9
H(11)	0.8072	0.4964	0.5043	2.9
H(12)	0.7613	0.5569	0.3813	2.9
H(13)	0.8080	0.5195	0.3532	2.9
H(14)	0.7936	0.6128	0.3383	2.9
H(15)	0.9614	0.4880	0.5844	2.9
H(16)	0.9563	0.4443	0.7465	2.9
H(17)	0.9443	0.3838	0.6581	2.9
H(18)	0.9059	0.3688	0.8175	2.9
H(19)	0.9438	0.3116	0.7879	2.9
H(20)	0.8354	0.3323	0.6852	2.9
H(21)	0.8618	0.2547	0.7467	2.9
H(22)	0.7851	0.2088	0.6289	2.9
H(23)	0.8794	0.2568	0.4743	2.9
H(24)	0.7907	0.2568	0.3250	2.9
H(25)	0.7855	0.1729	0.2701	2.9
H(26)	0.8405	0.2237	0.3066	2.9

atom	x	y	z	B_{eq}
H(27)	0.9502	0.1304	0.6724	2.9
H(28)	0.9509	0.0535	0.7959	2.9
H(29)	0.8932	-0.0606	0.7706	2.9
H(30)	0.8339	-0.0879	0.6062	2.9
H(31)	0.8345	0.0016	0.4871	2.9
H(32)	0.9683	0.2429	0.5650	2.9
H(33)	1.0605	0.2441	0.4557	2.9
H(34)	1.0922	0.1506	0.4806	2.9
H(35)	1.0328	0.0524	0.3953	2.9
H(36)	0.9448	0.0407	0.4125	2.9

$$B_{eq} = (8/3) \pi^2 (U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{12} aa^* bb^* \cos \gamma + 2U_{13} aa^* cc^* \cos \beta + 2U_{23} bb^* cc^* \cos \alpha)$$

3.2 Anisotropic Displacement Parameters

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O(1)	0.0338(9)	0.0229(9)	0.0195(9)	0.0060(7)	0.0140(8)	0.0067(7)
O(2)	0.0242(8)	0.038(1)	0.0239(9)	0.0061(8)	0.0117(8)	0.0095(8)
O(3)	0.0260(9)	0.041(1)	0.039(1)	0.0012(8)	0.0153(9)	0.0116(9)
O(4)	0.0215(8)	0.0208(8)	0.0251(9)	0.0024(7)	0.0073(7)	0.0038(7)
O(5)	0.0257(8)	0.0207(9)	0.0230(10)	-0.0003(7)	0.0120(8)	-0.0045(7)
O(6)	0.0264(9)	0.0030(1)	0.0055(1)	-0.0061(8)	0.0188(9)	0.0025(9)
O(7)	0.0194(8)	0.0301(10)	0.030(1)	-0.0022(7)	0.0061(8)	-0.0005(8)
O(8)	0.0205(8)	0.0237(9)	0.0187(9)	0.0037(7)	0.0023(7)	-0.0035(7)
C(1)	0.022(1)	0.017(1)	0.015(1)	0.0022(10)	0.0064(10)	0.0041(10)
C(2)	0.020(1)	0.023(1)	0.023(1)	0.0002(10)	0.011(1)	-0.007(1)
C(3)	0.028(1)	0.032(1)	0.023(1)	-0.001(1)	0.006(1)	-0.004(1)
C(4)	0.029(1)	0.057(2)	0.025(2)	0.004(1)	0.004(1)	-0.012(1)
C(5)	0.026(1)	0.055(2)	0.047(2)	-0.015(1)	0.016(1)	-0.030(2)
C(6)	0.033(1)	0.040(2)	0.051(2)	-0.014(1)	0.024(2)	-0.018(1)
C(7)	0.029(1)	0.028(1)	0.037(2)	-0.007(1)	0.019(1)	-0.008(1)
C(8)	0.018(1)	0.021(1)	0.013(1)	-0.0011(10)	0.0031(9)	-0.0028(10)
C(9)	0.024(1)	0.021(1)	0.023(1)	0.001(1)	0.006(1)	0.001(1)
C(10)	0.026(1)	0.026(1)	0.024(1)	-0.004(1)	0.010(1)	-0.001(1)
C(11)	0.022(1)	0.033(1)	0.025(1)	-0.003(1)	0.009(1)	-0.005(1)
C(12)	0.024(1)	0.027(1)	0.027(1)	0.004(1)	0.008(1)	-0.001(1)
C(13)	0.024(1)	0.021(1)	0.019(1)	0.0016(10)	0.007(1)	0.001(1)
C(14)	0.020(1)	0.018(1)	0.016(1)	0.0003(9)	0.0052(10)	-0.0011(10)
C(15)	0.020(1)	0.028(1)	0.020(1)	0.004(1)	0.007(1)	0.001(1)
C(16)	0.032(1)	0.051(2)	0.019(1)	0.001(1)	0.001(1)	-0.001(1)
C(17)	0.023(1)	0.029(1)	0.024(1)	0.003(1)	0.006(1)	0.000(1)
C(18)	0.021(1)	0.023(1)	0.028(1)	0.003(1)	0.007(1)	0.004(1)

atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C(19)	0.023(1)	0.017(1)	0.018(1)	-0.0007(10)	0.005(1)	-0.0019(10)
C(20)	0.023(1)	0.022(1)	0.020(1)	0.003(1)	0.002(1)	0.001 (1)
C(21)	0.033(1)	0.030(1)	0.016(1)	0.006(1)	0.008(1)	0.001(1)
C(22)	0.033(1)	0.022(1)	0.023(1)	0.003(1)	0.017(1)	0.002(1)
C(23)	0.020(1)	0.015(1)	0.026(1)	0.0051(9)	0.007(1)	0.002(1)
C(24)	0.024(1)	0.020(1)	0.032(1)	0.003(1)	0.014(1)	0.001(1)
C(25)	0.023(1)	0.021(1)	0.037(2)	0.007(1)	0.013(1)	0.005(1)
C(26)	0.018(1)	0.018(1)	0.023(1)	0.0033(9)	0.008(1)	0.002(1)
C(27)	0.019(1)	0.022(1)	0.027(1)	0.0009(10)	0.008(1)	0.000(1)
C(28)	0.025(1)	0.036(1)	0.028(2)	0.003(1)	0.001(1)	0.003(1)
C(29)	0.018(1)	0.018(1)	0.017(1)	0.0009(9)	0.0044(10)	-0.0041(10)
C(30)	0.020(1)	0.019(1)	0.023(1)	0.0065(9)	0.011(1)	0.000(1)
C(31)	0.023(1)	0.022(1)	0.025(1)	0.002(1)	0.010(1)	0.001(1)
C(32)	0.030(1)	0.030(1)	0.026(1)	0.006(1)	0.013(1)	0.001(1)
C(33)	0.029(1)	0.030(1)	0.030(2)	0.006(1)	0.018(1)	0.008(1)
C(34)	0.020(1)	0.026(1)	0.038(2)	0.001(1)	0.015(1)	0.002(1)
C(35)	0.021(1)	0.022(1)	0.028(1)	0.0026(10)	0.009(1)	-0.001(1)
C(36)	0.018(1)	0.021(1)	0.015(1)	0.0028(9)	0.0057(9)	0.0032(10)
C(37)	0.023(1)	0.024(1)	0.023(1)	0.002(1)	0.008(1)	-0.003(1)
C(38)	0.021(1)	0.030(1)	0.024(1)	-0.003(1)	0.006(1)	-0.003(1)
C(39)	0.019(1)	0.030(1)	0.026(1)	0.003(1)	0.009(1)	0.003(1)
C(40)	0.028(1)	0.023(1)	0.024(1)	0.005(1)	0.014(1)	-0.002(1)
C(41)	0.023(1)	0.020(1)	0.021(1)	0.0011(10)	0.008(1)	0.000(1)

The general temperature factor expression:

$$\exp (-2 \pi ^2 (a^*U_{11}h^2 + b^*U_{22}k^2 + c^*U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl))$$

3.3 Bond Lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(1)	1.474(3)	O(1)	C(15)	1.428(3)
O(2)	C(15)	1.436(3)	O(2)	C(17)	1.372(3)
O(3)	C(17)	1.212(3)	O(4)	C(19)	1.349(3)
O(4)	C(20)	1.438(3)	O(5)	C(22)	1.450(3)
O(5)	C(23)	1.341(3)	O(6)	C(25)	1.208(3)
O(7)	C(25)	1.387(3)	O(7)	C(27)	1.452(3)
O(8)	C(27)	1.434(3)	O(8)	C(29)	1.471(3)
C(1)	C(2)	1.508(3)	C(1)	C(8)	1.515(3)
C(1)	C(14)	1.567(3)	C(2)	C(3)	1.389(3)
C(2)	C(7)	1.387(3)	C(3)	C(4)	1.393(4)
C(4)	C(5)	1.390(4)	C(5)	C(6)	1.373(4)
C(6)	C(7)	1.382(4)	C(8)	C(9)	1.390(3)
C(8)	C(13)	1.391(3)	C(9)	C(10)	1.393(3)
C(10)	C(11)	1.387(3)	C(11)	C(12)	1.382(3)
C(12)	C(13)	1.387(3)	C(14)	C(15)	1.522(3)
C(14)	C(19)	1.481(3)	C(15)	C(16)	1.494(3)
C(17)	C(18)	1.449(3)	C(18)	C(19)	1.336(3)
C(20)	C(21)	1.511(3)	C(21)	C(22)	1.506(3)
C(23)	C(24)	1.335(3)	C(23)	C(26)	1.485(3)
C(24)	C(25)	1.460(3)	C(26)	C(27)	1.522(3)
C(26)	C(29)	1.565(3)	C(27)	C(28)	1.491(4)
C(29)	C(30)	1.516(3)	C(29)	C(36)	1.511(3)
C(30)	C(31)	1.396(3)	C(30)	C(35)	1.394(3)
C(31)	C(32)	1.398(3)	C(32)	C(33)	1.396(4)
C(33)	C(34)	1.387(4)	C(34)	C(35)	1.391(3)
C(36)	C(37)	1.392(3)	C(36)	C(41)	1.388(3)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(37)	C(38)	1.392(3)	C(38)	C(39)	1.383(3)
C(39)	C(40)	1.381(3)	C(40)	C(41)	1.386(3)

3.4 Bond Lengths (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
C(3)	H(1)	0.91	C(4)	H(2)	1.00
C(5)	H(3)	1.02	C(6)	H(4)	1.06
C(7)	H(5)	1.09	C(9)	H(6)	0.97
C(10)	H(7)	1.15	C(11)	H(8)	0.98
C(12)	H(9)	1.03	C(13)	H(10)	1.03
C(14)	H(11)	1.07	C(16)	H(12)	0.94
C(16)	H(13)	1.09	C(16)	H(14)	0.95
C(18)	H(15)	0.96	C(20)	H(16)	1.01
C(20)	H(17)	1.01	C(21)	H(18)	1.01
C(21)	H(19)	1.00	C(22)	H(20)	1.00
C(22)	H(21)	1.01	C(24)	H(22)	1.03
C(26)	H(23)	1.02	C(28)	H(24)	0.97
C(28)	H(25)	1.02	C(28)	H(26)	0.94
C(31)	H(27)	0.98	C(32)	H(28)	1.08
C(33)	H(29)	1.05	C(34)	H(30)	1.04
C(35)	H(31)	1.06	C(37)	H(32)	1.05
C(38)	H(33)	1.00	C(39)	H(34)	1.01
C(40)	H(35)	1.02	C(41)	H(36)	1.03

3.5 Bond Angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(1)	O(1)	C(15)	92.7(2)
C(15)	O(2)	C(17)	123.0(2)
C(19)	O(4)	C(20)	117.6(2)
C(22)	O(5)	C(23)	118.2(2)
C(25)	O(7)	C(27)	123.2(2)
C(27)	O(8)	C(29)	92.6(2)
O(1)	C(1)	C(2)	111.3(2)
O(1)	C(1)	C(8)	110.2(2)
O(1)	C(1)	C(14)	88.8(2)
C(2)	C(1)	C(8)	112.0(2)
C(2)	C(1)	C(14)	116.4(2)
C(8)	C(1)	C(14)	115.8(2)
C(1)	C(2)	C(3)	120.2(2)
C(1)	C(2)	C(7)	120.8(2)
C(3)	C(2)	C(7)	119.0(2)
C(2)	C(3)	C(4)	120.6(2)
C(3)	C(4)	C(5)	119.3(3)
C(4)	C(5)	C(6)	120.2(3)
C(5)	C(6)	C(7)	120.3(3)
C(2)	C(7)	C(6)	120.5(3)
C(1)	C(8)	C(9)	120.9(2)
C(1)	C(8)	C(13)	119.5(2)
C(9)	C(8)	C(13)	119.5(2)
C(8)	C(9)	C(10)	120.5(2)
C(9)	C(10)	C(11)	119.3(2)
C(10)	C(11)	C(12)	120.5(2)

atom	atom	atom	angle
C(11)	C(12)	C(13)	120.1(2)
C(8)	C(13)	C(12)	120.1(2)
C(1)	C(14)	C(15)	85.6(2)
C(1)	C(14)	C(19)	119.0(2)
C(15)	C(14)	C(19)	115.9(2)
O(1)	C(15)	O(2)	108.6(2)
O(1)	C(15)	C(14)	92.3(2)
O(1)	C(15)	C(16)	112.8(2)
O(2)	C(15)	C(14)	116.4(2)
O(2)	C(15)	C(16)	106.9(2)
C(14)	C(15)	C(16)	118.9(2)
O(2)	C(17)	O(3)	116.2(2)
O(2)	C(17)	C(18)	119.6(2)
O(3)	C(17)	C(18)	124.1(2)
C(17)	C(18)	C(19)	121.4(2)
O(4)	C(19)	C(14)	110.8(2)
O(4)	C(19)	C(18)	127.0(2)
C(14)	C(19)	C(18)	122.1(2)
O(4)	C(20)	C(21)	107.4(2)
C(20)	C(21)	C(22)	113.1(2)
O(5)	C(22)	C(21)	106.9(2)
O(5)	C(23)	C(24)	127.7(2)
O(5)	C(23)	C(26)	110.8(2)
C(24)	C(23)	C(26)	121.3(2)
C(23)	C(24)	C(25)	121.2(2)
O(6)	C(25)	O(7)	116.7(2)

atom	atom	atom	angle
O(6)	C(25)	C(24)	123.5(2)
O(7)	C(25)	C(24)	119.8(2)
C(23)	C(26)	C(27)	117.4(2)
C(23)	C(26)	C(29)	116.5(2)
C(27)	C(26)	C(29)	85.7(2)
O(7)	C(27)	O(8)	108.8(2)
O(7)	C(27)	C(26)	115.1(2)
O(7)	C(27)	C(28)	107.3(2)
O(8)	C(27)	C(26)	91.7(2)
O(8)	C(27)	C(28)	112.5(2)
C(26)	C(27)	C(28)	120.3(2)
O(8)	C(29)	C(26)	88.7(2)
O(8)	C(29)	C(30)	110.8(2)
O(8)	C(29)	C(36)	111.6(2)
C(26)	C(29)	C(30)	116.1(2)
C(26)	C(29)	C(36)	115.5(2)
C(30)	C(29)	C(36)	111.9(2)
C(29)	C(30)	C(31)	120.2(2)
C(29)	C(30)	C(35)	120.9(2)
C(31)	C(30)	C(35)	118.9(2)
C(30)	C(31)	C(32)	120.8(2)
C(31)	C(32)	C(33)	119.7(2)
C(32)	C(33)	C(34)	119.8(2)
C(33)	C(34)	C(35)	120.7(2)
C(30)	C(35)	C(34)	120.2(2)
C(29)	C(36)	C(37)	121.5(2)

atom	atom	atom	angle
C(29)	C(36)	C(41)	118.8(2)
C(37)	C(36)	C(41)	119.7(2)
C(36)	C(37)	C(38)	119.9(2)
C(37)	C(38)	C(39)	120.0(2)
C(38)	C(39)	C(40)	120.1(2)
C(39)	C(40)	C(41)	120.2(2)
C(36)	C(41)	C(40)	120.1(2)

3.6 Bond Angles (°)

atom	atom	atom	angle
C(2)	C(3)	H(1)	121.3
C(4)	C(3)	H(1)	118.1
C(3)	C(4)	H(2)	130.7
C(5)	C(4)	H(2)	110.0
C(4)	C(5)	H(3)	122.5
C(6)	C(5)	H(3)	117.3
C(5)	C(6)	H(4)	117.4
C(7)	C(6)	H(4)	122.2
C(2)	C(7)	H(5)	116.8
C(6)	C(7)	H(5)	122.6
C(8)	C(9)	H(6)	119.0
C(10)	C(9)	H(6)	120.4
C(9)	C(10)	H(7)	115.3
C(11)	C(10)	H(7)	123.8
C(10)	C(11)	H(8)	115.9
C(12)	C(11)	H(8)	123.6
C(11)	C(12)	H(9)	121.4
C(13)	C(12)	H(9)	117.9
C(8)	C(13)	H(10)	120.2
C(12)	C(13)	H(10)	119.4
C(1)	C(14)	H(11)	116.8
C(15)	C(14)	H(11)	114.8
C(19)	C(14)	H(11)	104.7
C(15)	C(16)	H(12)	115.3
C(15)	C(16)	H(13)	111.7
C(15)	C(16)	H(14)	109.3

atom	atom	atom	angle
H(12)	C(16)	H(13)	101.0
H(12)	C(16)	H(14)	110.9
H(13)	C(16)	H(14)	108.3
C(17)	C(18)	H(15)	112.1
C(19)	C(18)	H(15)	125.3
O(4)	C(20)	H(16)	109.0
O(4)	C(20)	H(17)	109.0
C(21)	C(20)	H(16)	109.6
C(21)	C(20)	H(17)	111.1
H(16)	C(20)	H(17)	110.6
C(20)	C(21)	H(18)	113.2
C(20)	C(21)	H(19)	108.6
C(22)	C(21)	H(18)	110.5
C(22)	C(21)	H(19)	108.1
C(18)	C(21)	H(19)	102.8
O(5)	C(22)	H(20)	107.9
O(5)	C(22)	H(21)	111.2
C(21)	C(22)	H(20)	109.4
C(21)	C(22)	H(21)	108.8
H(20)	C(22)	H(21)	112.5
C(23)	C(24)	H(22)	124.9
C(25)	C(24)	H(22)	113.8
C(23)	C(26)	H(23)	104.3
C(27)	C(26)	H(23)	113.2
C(29)	C(26)	H(23)	119.7
C(27)	C(28)	H(24)	107.6

atom	atom	atom	angle
C(27)	C(28)	H(25)	108.5
C(27)	C(28)	H(26)	105.5
H(24)	C(28)	H(25)	112.9
H(24)	C(28)	H(26)	107.7
H(25)	C(28)	H(26)	114.2
C(30)	C(31)	H(27)	117.8
C(32)	C(31)	H(27)	121.4
C(31)	C(32)	H(28)	112.2
C(33)	C(32)	H(28)	128.2
C(32)	C(33)	H(29)	111.5
C(34)	C(33)	H(29)	128.7
C(33)	C(34)	H(30)	122.4
C(35)	C(34)	H(30)	116.9
C(30)	C(35)	H(31)	119.4
C(34)	C(35)	H(31)	120.3
C(36)	C(37)	H(32)	118.7
C(38)	C(37)	H(32)	120.8
C(37)	C(38)	H(33)	121.3
C(39)	C(38)	H(33)	118.7
C(38)	C(39)	H(34)	121.1
C(40)	C(39)	H(34)	118.8
C(39)	C(40)	H(35)	122.4
C(41)	C(40)	H(35)	117.2
C(36)	C(41)	H(36)	115.3
C(40)	C(41)	H(36)	124.6

3.7 Torsion Angles (°)

atom	atom	atom	atom	angle
O(1)	C(1)	C(2)	C(3)	-171.6(2)
O(1)	C(1)	C(2)	C(7)	9.1(3)
O(1)	C(1)	C(8)	C(9)	143.5(2)
O(1)	C(1)	C(8)	C(13)	-39.3(3)
O(1)	C(1)	C(14)	C(15)	5.5(2)
O(1)	C(1)	C(14)	C(19)	122.8(2)
O(1)	C(15)	O(2)	C(17)	114.4(2)
O(1)	C(15)	C(14)	C(1)	-5.6(2)
O(1)	C(15)	C(14)	C(19)	-125.8(2)
O(2)	C(15)	O(1)	C(1)	-112.9(2)
O(2)	C(15)	C(14)	C(1)	106.4(2)
O(2)	C(15)	C(14)	C(19)	-13.7(3)
O(2)	C(17)	C(18)	C(19)	-3.7(4)
O(3)	C(17)	O(2)	C(15)	176.4(2)
O(3)	C(17)	C(18)	C(19)	176.6(2)
O(4)	C(19)	C(14)	C(1)	87.9(2)
O(4)	C(19)	C(14)	C(15)	-172.2(2)
O(4)	C(19)	C(18)	C(17)	-179.0(2)
O(4)	C(20)	C(21)	C(22)	52.8(2)
O(5)	C(22)	C(21)	C(20)	52.0(3)
O(5)	C(23)	C(24)	C(25)	-178.7(2)
O(5)	C(23)	C(26)	C(27)	-169.5(2)
O(5)	C(23)	C(26)	C(29)	90.9(2)
O(6)	C(25)	O(7)	C(27)	-174.7(2)

atom	atom	atom	atom	angle
O(6)	C(25)	C(24)	C(23)	174.5(2)
O(7)	C(25)	C(24)	C(23)	-7.7(3)
O(7)	C(27)	O(8)	C(29)	-108.6(2)
O(7)	C(27)	C(26)	C(23)	-14.1(3)
O(7)	C(27)	C(26)	C(29)	103.6(2)
O(8)	C(27)	O(7)	C(25)	104.9(2)
O(8)	C(27)	C(26)	C(23)	-125.9(2)
O(8)	C(27)	C(26)	C(29)	-8.2(2)
O(8)	C(29)	C(26)	C(23)	126.6(2)
O(8)	C(29)	C(26)	C(27)	8.0(1)
O(8)	C(29)	C(30)	C(31)	179.7(2)
O(8)	C(29)	C(30)	C(35)	0.2(3)
O(8)	C(29)	C(36)	C(37)	141.8(2)
O(8)	C(29)	C(36)	C(41)	-40.2(3)
C(1)	O(1)	C(15)	C(14)	6.0(2)
C(1)	O(1)	C(15)	C(16)	128.8(2)
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	178.7(2)
C(1)	C(2)	C(7)	C(6)	179.6(2)
C(1)	C(8)	C(9)	C(10)	176.0(2)
C(1)	C(8)	C(13)	C(12)	-177.5(2)
C(1)	C(14)	C(15)	C(16)	-123.4(2)
C(1)	C(14)	C(19)	C(18)	-92.2(3)
C(2)	C(1)	O(1)	C(15)	112.2(2)
C(2)	C(1)	C(8)	C(9)	-92.0(3)
C(2)	C(1)	C(8)	C(13)	85.1(3)
C(2)	C(1)	C(14)	C(15)	-107.8(2)

atom	atom	atom	atom	angle
C(2)	C(1)	C(14)	C(19)	9.5(3)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	2.2(4)
C(2)	C(7)	C(6)	C(5)	1.3(4)
C(3)	C(2)	C(1)	C(8)	64.6(3)
C(3)	C(2)	C(2)	C(14)	-71.9(3)
C(3)	C(2)	C(7)	C(6)	0.3(4)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	-0.5(4)
C(4)	C(3)	C(2)	C(7)	-2.1(4)
C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	-1.2(4)
C(7)	C(2)	C(1)	C(8)	-114.7(2)
C(7)	C(2)	C(1)	C(14)	108.8(2)
C(8)	C(1)	O(1)	C(15)	-122.9(2)
C(8)	C(1)	C(14)	C(15)	117.3(2)
C(8)	C(1)	C(14)	C(19)	-125.4(2)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	1.7(4)
C(8)	C(13)	C(12)	C(11)	1.2(4)
C(9)	C(8)	C(1)	C(14)	44.7(3)
C(9)	C(8)	C(13)	C(12)	-0.3(4)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	-0.8(4)
C(10)	C(9)	C(8)	C(13)	-1.1(4)
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	-0.6(4)
C(13)	C(8)	C(1)	C(14)	-138.1(2)
C(14)	C(1)	O(1)	C(15)	-5.8(2)
C(14)	C(15)	O(2)	C(17)	12.1(3)
C(14)	C(19)	O(4)	C(20)	178.6(2)
C(14)	C(19)	C(18)	C(17)	1.0(4)

atom	atom	atom	atom	angle
C(15)	O(2)	C(17)	C(18)	-3.4(3)
C(15)	C(14)	C(19)	C(18)	7.8(3)
C(16)	C(15)	O(2)	C(17)	-123.6(2)
C(16)	C(15)	C(14)	C(19)	116.5(2)
C(18)	C(19)	O(4)	C(20)	-1.3(3)
C(19)	O(4)	C(20)	C(21)	-171.0(2)
C(21)	C(22)	O(5)	C(23)	-178.8(2)
C(22)	O(5)	C(23)	C(24)	-8.2(3)
C(22)	O(5)	C(23)	C(26)	176.3(2)
C(23)	C(26)	C(27)	C(28)	116.6(2)
C(23)	C(26)	C(29)	C(30)	14.0(3)
C(23)	C(26)	C(29)	C(36)	-120.0(2)
C(24)	C(23)	C(26)	C(27)	14.6(3)
C(24)	C(23)	C(26)	C(29)	-84.9(3)
C(24)	C(25)	O(7)	C(27)	7.4(3)
C(25)	O(7)	C(27)	C(26)	3.6(3)
C(25)	O(7)	C(27)	C(28)	-133.1(2)
C(25)	C(24)	C(23)	C(26)	-3.6(3)
C(26)	C(27)	O(8)	C(29)	8.7(2)
C(26)	C(29)	O(8)	C(27)	-8.4(2)
C(26)	C(29)	C(30)	C(31)	-81.1(2)
C(26)	C(29)	C(30)	C(35)	99.4(2)
C(26)	C(29)	C(36)	C(37)	42.5(3)
C(26)	C(29)	C(36)	C(41)	-139.5(2)
C(27)	O(8)	C(29)	C(30)	109.1(2)
C(27)	O(8)	C(29)	C(36)	-125.4(2)

atom	atom	atom	atom	angle
C(27)	C(26)	C(29)	C(30)	-104.6(2)
C(27)	C(26)	C(29)	C(36)	121.4(2)
C(28)	C(27)	O(8)	C(29)	132.6(2)
C(28)	C(27)	C(26)	C(29)	-125.6(2)
C(29)	C(30)	C(31)	C(32)	-179.7(2)
C(29)	C(30)	C(35)	C(34)	179.1(2)
C(29)	C(36)	C(37)	C(38)	177.5(2)
C(29)	C(36)	C(41)	C(40)	-178.5(2)
C(30)	C(29)	C(36)	C(37)	-93.4(3)
C(30)	C(29)	C(36)	C(41)	84.6(3)
C(30)	C(31)	C(32)	C(33)	0.8(3)
C(30)	C(35)	C(34)	C(33)	0.5(3)
C(31)	C(30)	C(29)	C(36)	54.4(3)
C(31)	C(30)	C(35)	C(34)	-0.4(3)
C(31)	C(32)	C(33)	C(34)	-0.7(3)
C(32)	C(31)	C(30)	C(35)	-0.2(3)
C(32)	C(33)	C(34)	C(35)	0.1(3)
C(35)	C(30)	C(29)	C(36)	-125.1(2)
C(36)	C(37)	C(38)	C(39)	0.7(4)
C(36)	C(41)	C(40)	C(39)	1.3(4)
C(37)	C(36)	C(41)	C(40)	-0.5(4)
C(37)	C(38)	C(39)	C(40)	0.1(4)
C(38)	C(37)	C(36)	C(41)	-0.5(4)
C(38)	C(39)	C(40)	C(41)	-1.1(4)

3.8 Non-bonded Contacts out to 3.60 (Å)

atom	atom	distance	atom	atom	distance
O(1)	C(13) ¹⁾	3.347(3)	O(1)	C(12) ¹⁾	3.442(3)
O(2)	C(21) ²⁾	3.399(3)	O(3)	C(21) ²⁾	3.353(3)
O(3)	C(38) ³⁾	3.484(3)	O(3)	C(4) ⁴⁾	3.592(3)
O(4)	C(6) ⁵⁾	3.505(2)	O(5)	C(6) ⁵⁾	3.599(2)
O(6)	C(14) ⁵⁾	3.206(3)	O(6)	C(23) ⁵⁾	3.333(3)
O(6)	C(24) ⁵⁾	3.467(3)	O(7)	C(24) ⁵⁾	3.480(3)
O(7)	C(9) ⁵⁾	3.583(3)	O(8)	C(10) ⁵⁾	3.403(3)
C(5)	C(6) ⁴⁾	3.525(3)	C(6)	C(6) ⁴⁾	3.567(5)
C(20)	C(20) ⁴⁾	3.587(4)	C(23)	C(25) ⁵⁾	3.561(3)
C(24)	C(25) ⁵⁾	3.222(3)	C(24)	C(24) ⁵⁾	3.490(5)
C(25)	C(25) ⁵⁾	3.585(5)	C(35)	C(40) ⁶⁾	3.544(3)
C(40)	C(41) ⁶⁾	3.506(3)	C(41)	C(41) ⁶⁾	3.519(5)

Symmetry operations

- (1) $-X+3/2, -Y+3/2, -Z+1$
- (2) $X, -Y+1, Z-1/2$
- (3) $-X+2, -Y+1, -Z+1$
- (4) $-X+2, Y, -Z+3/2$
- (5) $-X+3/2, -Y+1/2, -Z+1$
- (6) $-X+2, -Y, -Z+1$

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 緒言.....	1
1.2 近年の関連ある文献.....	3
1.3 本研究の目的	8
参考文献.....	11
第2章 2-ピロン類とベンゾフェノン類の光反応	13
2.1 緒言.....	13
2.2 固相光反応	13
2.3 オキセタン型[2+2]付加体のX線結晶構造解析	18
2.4 溶液光反応	25
2.5 消光反応	26
2.6 分子軌道 (MO) 法を用いた反応機構の考察	28
2.7 実験.....	29
参考文献.....	39
第3章 メチレン鎖を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の光反応	40
3.1 緒言.....	40
3.2 固相光反応	40
3.3 オキセタン型ダブル[2+2]付加体のX線結晶構造解析	44
3.4 溶液光反応	47
3.5 消光反応	48
3.6 分子軌道 (MO) 法計算による 1:2 混晶のパッキングの考察.....	50
3.7 実験.....	51
参考文献.....	57
第4章 ベンゼン環を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の光反応	58

4.1 緒言.....	58
4.2 固相光反応.....	58
4.3 溶液光反応.....	61
4.4 消光反応.....	62
4.5 分子軌道法 (MO法) を用いた反応機構の考察.....	63
4.6 分子軌道法 (MO法) 計算による 1:2 混晶のパッキングの考察.....	65
4.7 実験.....	66
参考文献.....	71
第 5 章 様々な組み合わせによる異種二分子間固相光反応の検討.....	72
5.1 緒言.....	72
5.2 4-(4-メトキシベンゾイルオキシ)-2-ピロンを用いた固相光反応.....	72
5.3 クマリンを用いた固相光反応.....	76
5.4 4-メトキシ-6-メチル-2-ピロンと他のヘテロ原子を含む二重結合化合物との固相光反応.....	78
5.5 他のオレフィン類とベンゾフェノンとの固相光反応.....	80
5.6 実験.....	82
参考文献.....	83
第 6 章 総括.....	84
論文リスト.....	87
謝辞.....	89
付録.....	90