

光環状付加反応による大環状化合物の合成に
関するの研究

Studies on Synthesis of Macrocyclic Compounds Using
Photocycloaddition Reactions

2014年3月

鹿児島大学大学院理工研究科

物質生産科学専攻

張 会敏

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一つとなっている。さらに、ヘテロ原子を含む共役ジエノン系の光環状付加反応は新しい複素環系を開発する上で重要な分野である。

ところで、大環状化合物(12員環以上)の合成は、有機化学の領域において重要な分野の一つであり、その合成手法としては熱反応を用いた環化反応、キャッピングおよび縮合反応などが知られている¹⁾。光反応もまた有効な方法の一つである²⁾。大環状化合物には、天然に存在するアルカロイドや、マクロライド抗生物質、クラウンエーテル、カリクスアレーンなどがあり、化学や医学における分野で使用されてきた。クラウンエーテル、カリクスアレーンのような分子内に酸素等の会合部位を持つ大環状化合物は、その分子内に特定のゲスト分子や金属カチオンを選択的に取り込むホスト分子となり、非共有結合的な分子錯体を形成し、高度に制御された条件下での特異反応を可能にしたり、イオン抽出担体となり得ることが報告されている。

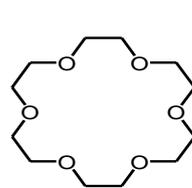
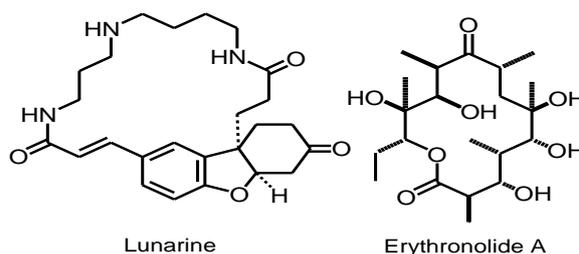
大環状化合物

天然に存在するアルカロイド

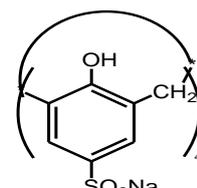
抗生物質マクロライド

クラウンエーテル

カリクスアレーン



18-Crown-6



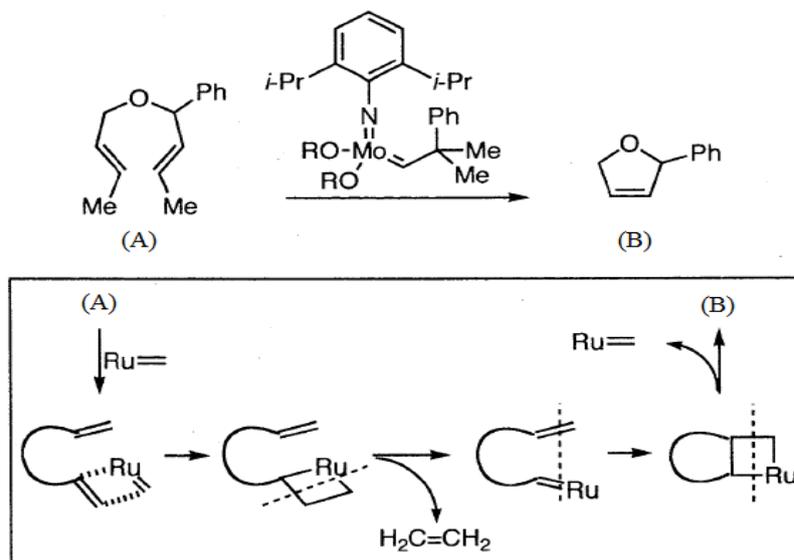
カリクスアレーン

従って、ホスト分子には目的に応じて環構造の空孔サイズや立体配置を自由にデザインできることが求められる。このような大環状化合物の合成は、一般的に熱反応による多段階反応のため、収率の課題がある。その点、光反応は複雑な環状骨格を形成する特徴があるため、閉環に多くの段階は必要としない。近年、大環状化合物の合成に光付加環化反応も利用されてきているが³⁾、これまでに報告されているのは一種類の分子の分子内反応によるものがほとんどであり、異種二分子間での連続的な分子間-分子内[2+2]光付加環化反応を用いた例は見られない。そこで、異種二分子間での連続的な分子間-分子内[2+2]光付加反応による one-pot 反応で大環状化合物を合成するルートを開拓することは重要である。

1.2 近年の関連ある文献

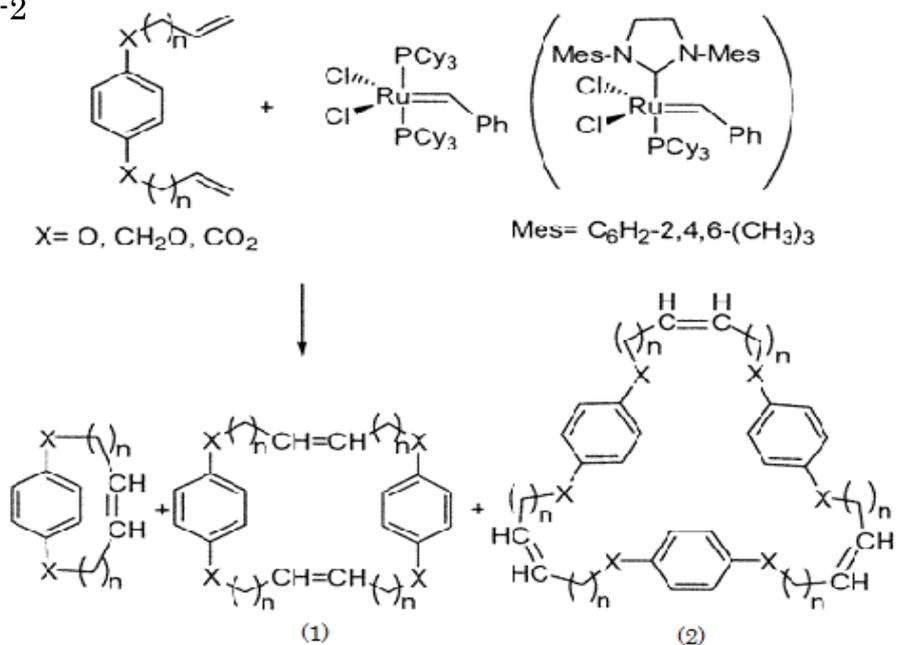
まず、熱反応を用いた環状化合物の合成については Grubbs らの閉環メタセシス反応(Ring - Closing Metathesis : RCM)が報告され、まとめられている(Scheme 1-1)⁴⁾。

Scheme 1-1



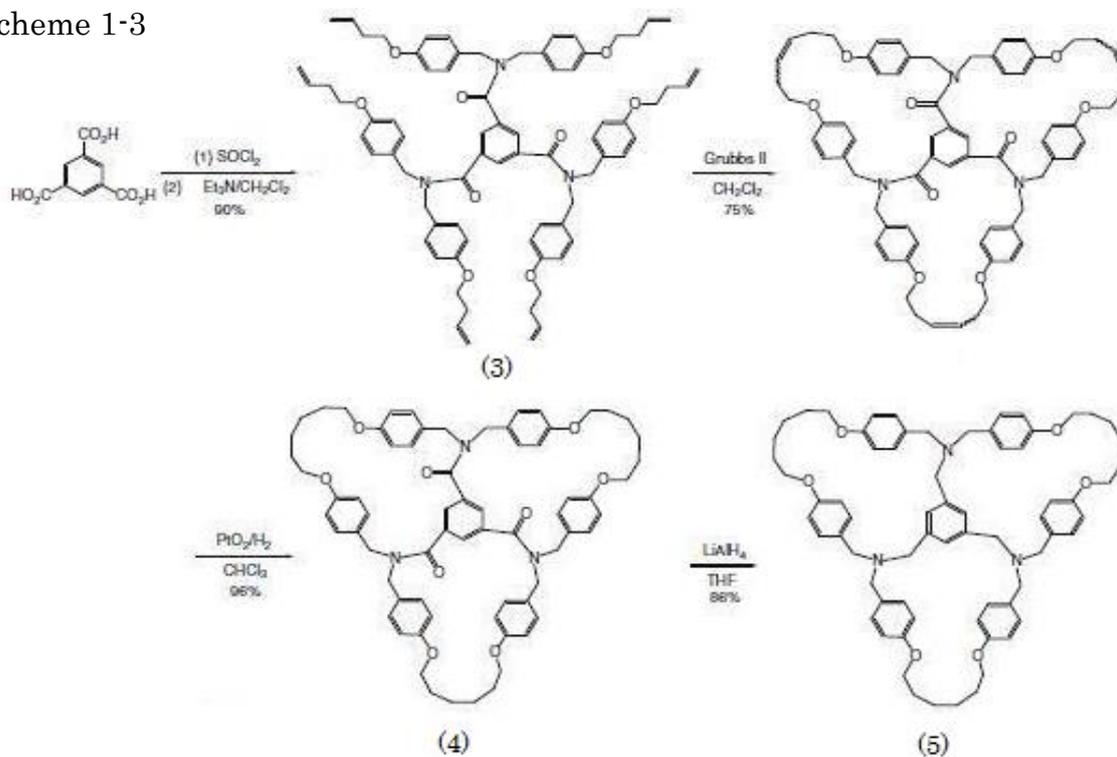
Tae らは RCM 反応を利用した大環状化合物の合成について報告しており⁵⁾、RCM 反応は Scheme 1-1 に示す機構で進行し、閉環アルケンメタセシス二量化と三量化反応を利用して大環状化合物(1),(2)を合成し、(1)からは 24 員環(n=2) と 28 員環(n=3) シクロファンへ誘導している(Scheme 1-2)。

Scheme 1-2

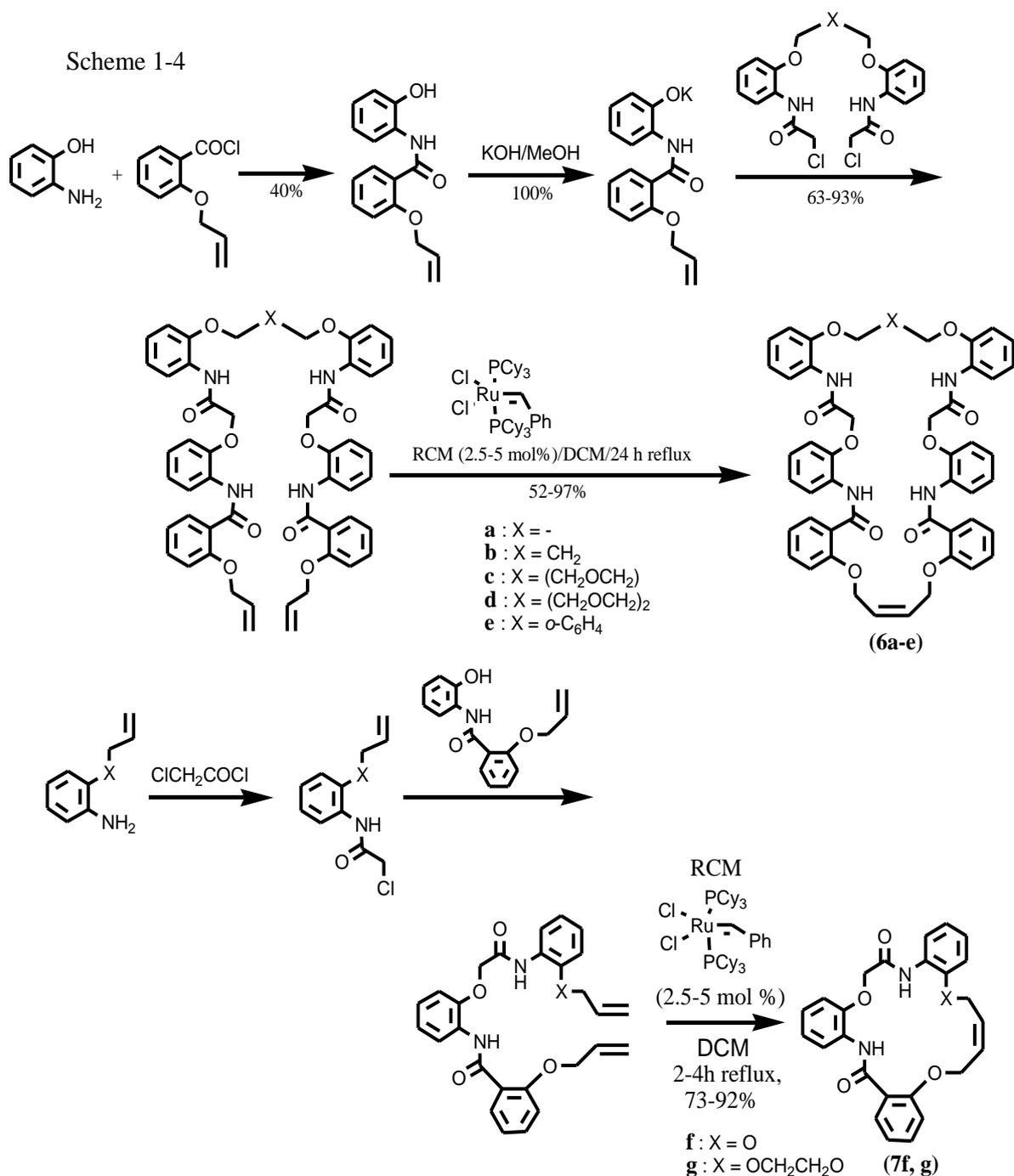


次に、Cao らは化合物(3)に 3 回の RCM 反応を行いボール状の分子(5)を効率的に合成したと報告している (Scheme 1-3)⁶⁾。(5)の前駆体(4)は X 線結晶構造解析により決定され、(4)の 2 分子が up-face to up-face の形で二量体を形成する。複数回の RCN 反応を通じて、分子のデザインと合成を行うことにより特定構造への新しいアプローチが期待され興味深い。

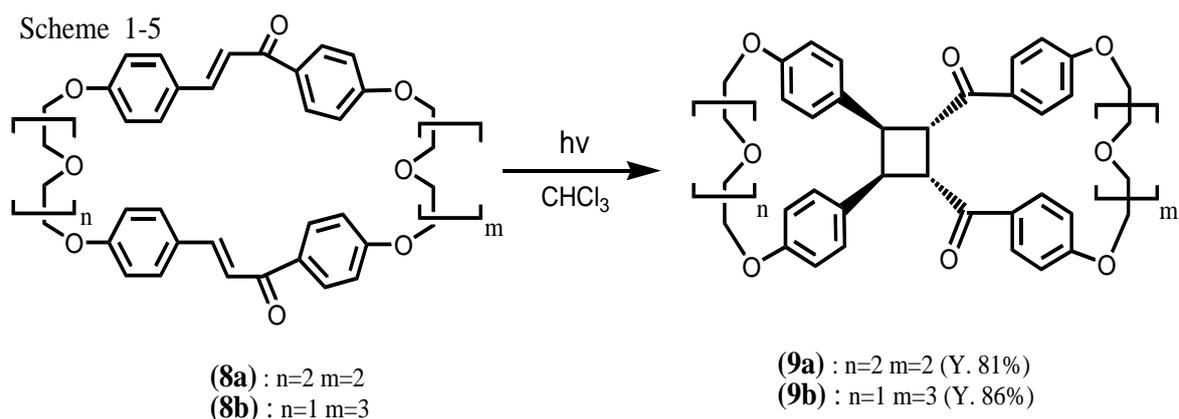
Scheme 1-3



次に、Ibrahim 等は、Grubbs'触媒を用いた適当な 1,ω-ジエン類の閉環メタセシス (RCM)反応により良い収率で効率的に 18–40 員環の大環状ポリオキサジアミド類およびテトラアミド類(6),(7)を合成したことを報告している (Scheme 1-4) ⁷⁾。クラウン化合物の合成において、キーとなる大環状化反応のステップとして RCM の利用が超分子化学における大環状クラウン化合物への効率的な合成経路であるとして重要視されている。

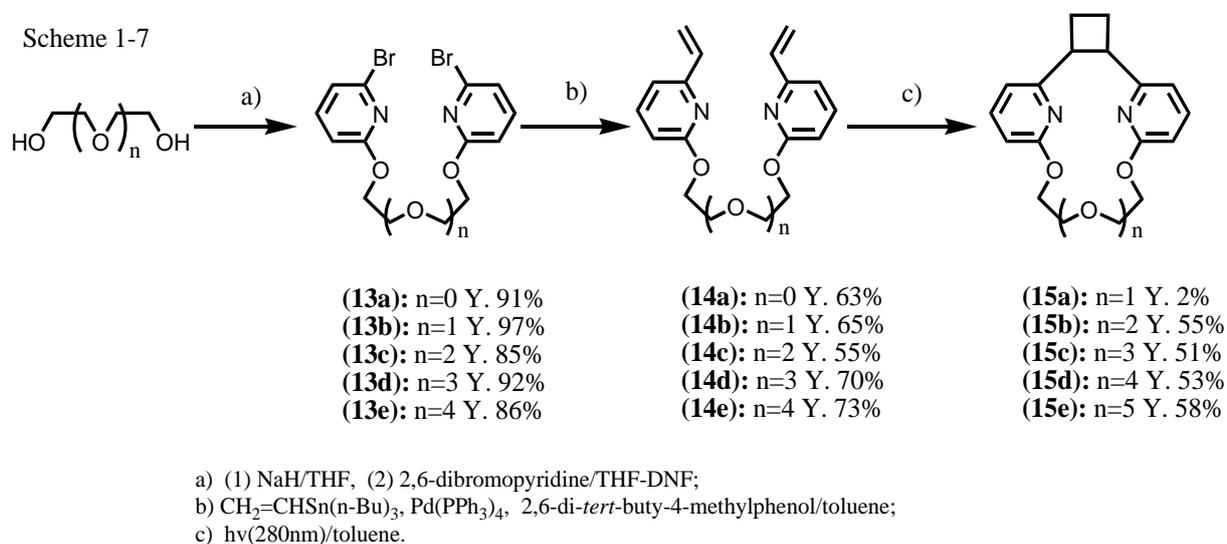
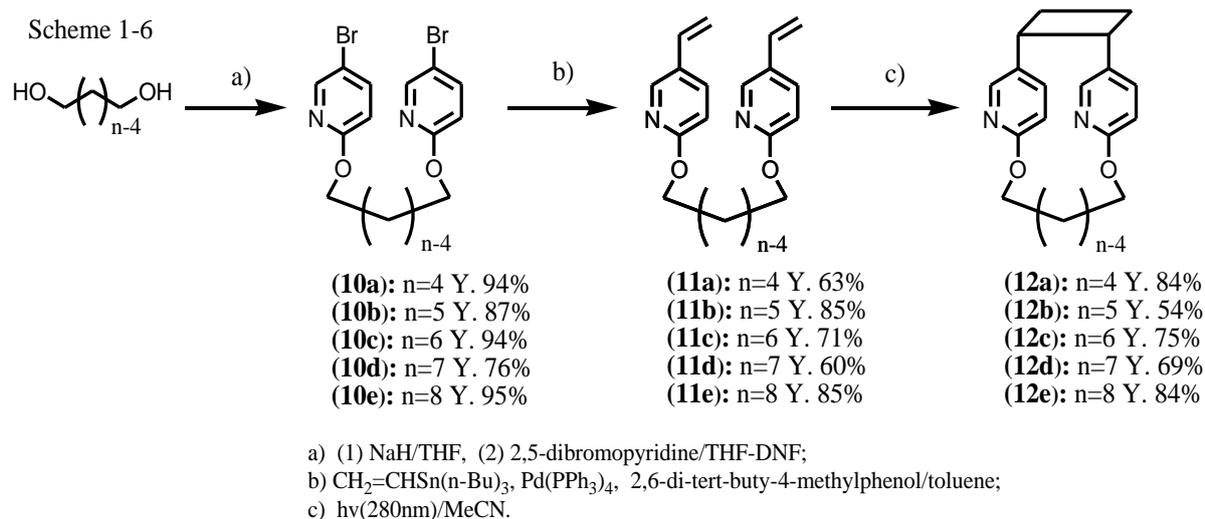


次に、分子内光付加環化を利用した大環状化合物の合成については Ullucci 等のシクロブタン環を構築するカルコンの分子内[2+2]光付加環化反応があり、二つのクラウンエーテル環受容体を持つシクロファンを調製するのに、迅速かつ容易な方法であると報告している(Scheme 1-5)⁸⁾。クロロホルム溶液中でのジカルコン(8a)が分子内光[2+2]付加環化しシクロブタン環を持つ syn 型-head-to-head 体(9a)のみを与えた。



二つのクラウンエーテル環受容体を持つシクロファン(9)への付加環化で、二つのカルボニル基が syn-型配向になる理由は、これらの化合物が高い配位子の性質をもつためと考えられ、より複雑な構造を構成するのに利用できることが期待される。

次に、Nishimura らはビニルピリジン誘導体を用いた分子内[2+2]光環化付加により二つのピリジン環と一つのシクロブタン環とジオキサオリゴメチレン鎖あるいはポリエチレングリコール鎖を持つピリジノファン類の合成を研究し、発展させてきている。具体的には二臭化物(10a-e),(13a-e)から前駆体ジオレフィン(11a-e),(14a-e)を Stille 反応により調製し、400-W 高圧水銀灯にフィルターを通した状態で(11a-e),(14a-e)の溶液へ光照射することで[2.n](2,5)あるいは(2,6)ピリジノクラウノファン類(12a-e),(15a-e)を得ている(Scheme 1-6,7)^{9,10)}。



光反応溶媒はアセトニトリルやトルエンなど、光に対して不活性な溶媒を用いている。[2.n](2,5)あるいは(2,6)ピリジノクラウノファン類(12a-e), (15a-e)は比較的高い収率で得られている。(15a)はスペーサーの長さが短いために収率が低くなった。これらのビニルピリジン類の光反応は、ほとんどが優先的に *cis*-型シクロブタン環配向性や芳香族環の選択的な *syn*-型配列を示した。

さらに、Nishimura 等は複数のエーテル酸素とシクロブタン環を二つ持つ大環状クラウノパドラン(18)を合成するために、 α,ω -ビス(2,6-ジブromoフェニル)オリゴ(オキシエチレン)(16)を Stille 反応によりテトラオレフィン(17)に変換した後の光照射の際に、金属塩を鑄型として共存させるた。その結果、エーテル酸素を 5 つ持つ(17b)の

場合において、クラウンパドラン(18b)が選択的に高い収率で得られることを報告した(Scheme 1-8)¹¹⁾。反応条件と結果を Table 1-1 に示す。

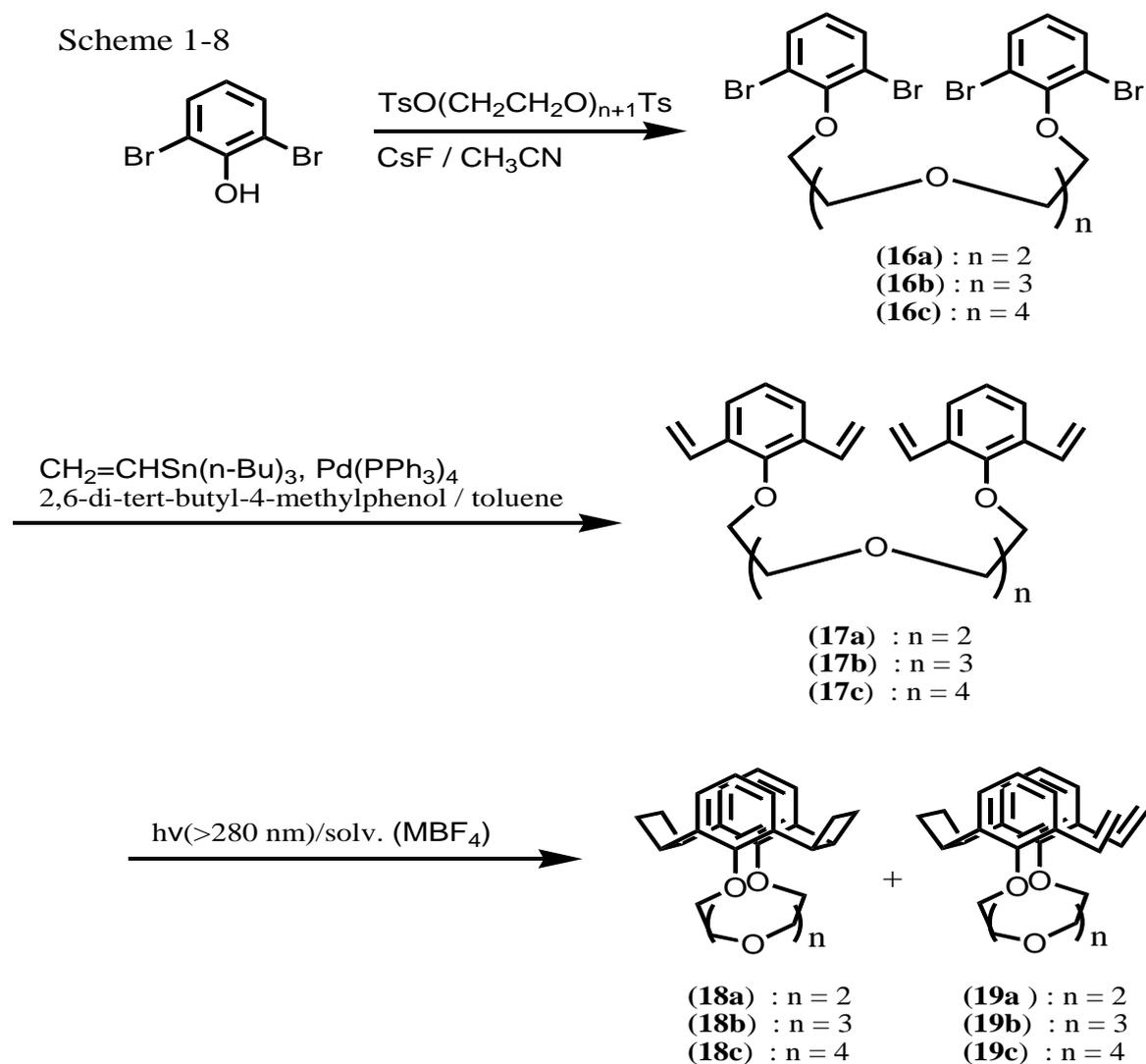


Table 1-1 Preparation of Crownpaddlanes(18) and (19).

entry	olefin	reaction conditions			conv.(%)	yield ^d (%)	
		solvent ^a	addn. ^b	time ^c /min.		(18)	(19)
1	(17a)	CH ₃ CN		15	94	32	25
2	(17a)	CH ₃ CN	LiBF ₄	15	85	38	17
3	(17a)	CH ₃ CN	NaBF ₄	15	96	18	32
4	(17a)	CH ₃ CN	KBF ₄	15	98	54	26
5	(17b)	CH ₃ CN		15	94	39	30
6	(17b)	CH ₃ CN	LiBF ₄	15	100	67	1
7	(17b)	CH ₃ CN	NaBF ₄	15	97	75	18
8	(17b)	CH ₃ CN	KBF ₄	15	97	41	16

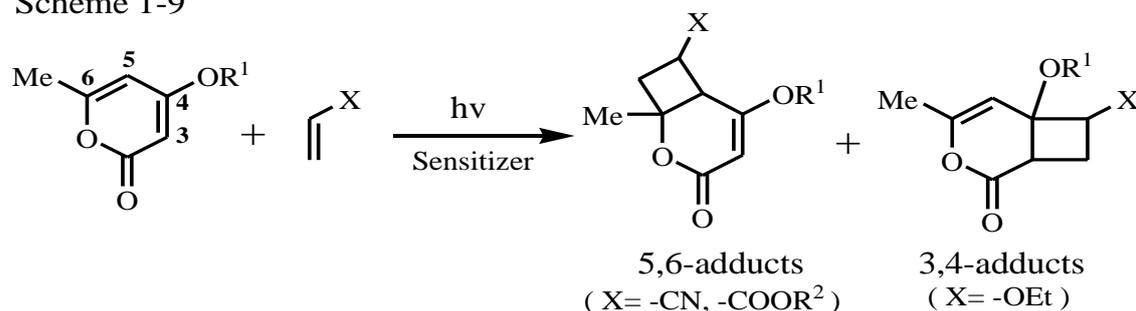
^a 2mM. ^b 60mM. ^c Around maximum yields(in 15min). ^d Determined by HPLC and ¹H NMR spectroscopy.

(18b)は特に Li⁺イオンとの高い親和性を示した。このことから、クラウンエーテル化合物を光反応により調製する際には、金属カチオンとの静電相互作用を利用した鑄型効果で反応部位同士が接近し、より目的生成物が生成しやすくなったと考えられる。

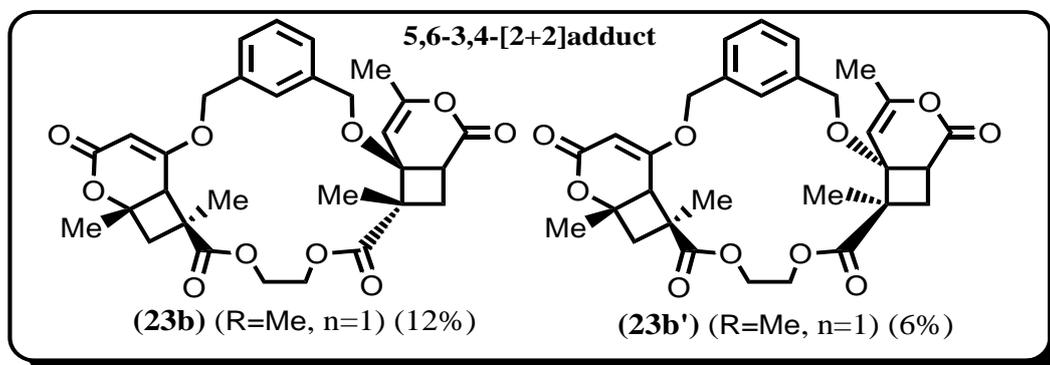
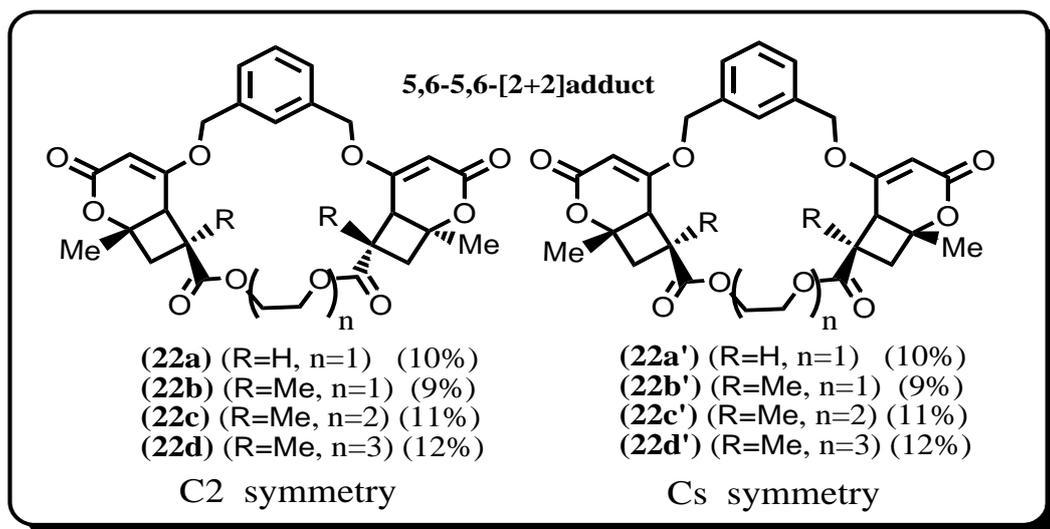
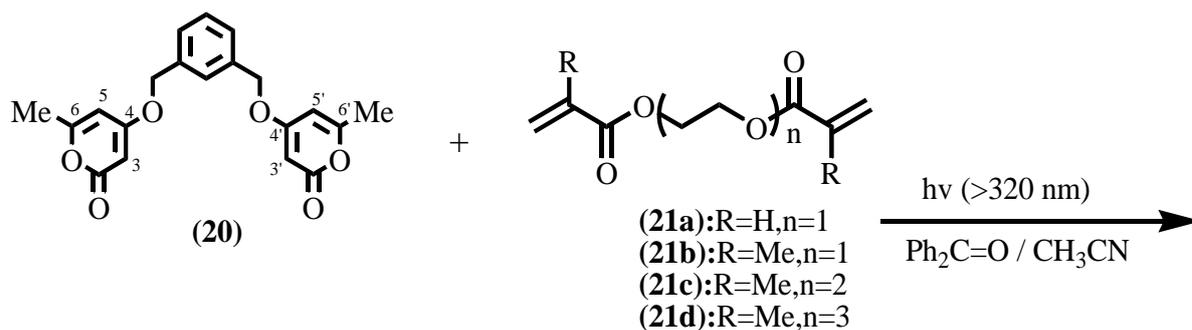
1.3 本研究の目的

本研究では前述したような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連続的な分子間-分子内光環状付加反応に着目した。異種二分子間における光反応の一般性を開拓していくにあたり、Shimo らは、複素環共役ジエノン骨格を持つ 2-ピロン類とオレフィン類との溶液光増感反応を行い、電気的性質の違いによる反応性を明らかにしてきた(Scheme 1-9)¹²⁾。電子求引性オレフィンを用いた場合には 5,6-[2+2]付加体が得られ、電子供与性オレフィンを用いた場合には 3,4-[2+2]付加体が得られことを報告している。

Scheme 1-9



次に、二つの 2-ピロン環をベンゼン環をスペーサーとして繋いだジ-2-ピロン(20)とエチレンジアクリレート(21b-d)のような電子不足な α,ω -ジオレフェンとの光増感付加環化反応を報告した(Scheme 1-10)¹³⁾。この反応では付加位置と立体選択的な大環状ジオキサテトララクトン類(22a-d)と(23b)が生成することが明らかになった。それらの大環状化合物は(20)の C5-C6 と C5'-C6'二重結合または C5-C6 と C3'-C4'二重結合で[2+2]付加した 18 から 25 員環の化合物であった。



本研究では、上述のような様々な反応性が考えられる 2-ピロン環をメチレン鎖で繋いだジ-2-ピロン類を含む種々のジ-2-ピロン類と、両末端に二重結合を持つ種々の α,ω -ジオレフィン類との連続的な分子間-分子内[2+2]光付加環化反応を検討し、新しい合成反応系の開拓として One-Pot でのヘテロ大環状化合物の合成を目的とした。ジ-2-ピロンのメチレン鎖長および α,ω -ジオレフィンのスペーサーを選択することで大環状化合物の環サイズをコントロールすることが可能になり、天然物や機能性物質合成への応用が期待される。

参考文献

- 1) B. Dietrich, P. Viout, J. -M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH: Weinheim, (1993).
- 2) A. G. Griesbeck, A. Henz, J. Hirt, *Synthesis*, 1996, 126.
- 3) J. Nishimura, H. Doi, A. Ohbayashi, A. Oku, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5293 (1987).
- 4) 森美和子, *有合誌.*, **63**, 423 (2005).
- 5) J. Tae and Y. -K. Yang, *Org. Lett.*, **5**, 741 (2003).
- 6) J. Cao, Z.-P. Song, X.-Z. Zhu, C.-F. Chen, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 3112 (2010).
- 7) Y. A. Ibrahim, E. John, *Tetrahedron*, **62**, 1001 (2006).
- 8) F. R. Cibir, N. D. Bello, G. Doddi, V. Fares, P. Mencarelli E. Ullucci, *Tetrahedron*, **59**, 9971 (2003).
- 9) T. Funaki, S. Inokuma, H. Ide, T. Yonekura, Y. Nakamura, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 2393 (2004).
- 10) S. Inokuma, H. Ide, T. Yonekura, T. Funaki, S. Kondo, S. Shiobara, T. Yoshihara, S. Tobita, J. Nishimura, *J. Org. Chem.*, **70**, 1698 (2005).
- 11) S. Inokuma, T. Sakaizawa, T. Funaki, T. Yonakura, H. Satoh, S. Kondo, Y. Nakamura J. Nishimura, *Tetrahedron*, **59**, 8183 (2003).
- 12) K. Somekawa, T. Shimo, T. Suishu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 354(1992).
- 13) H. Miyauchi, C. Ikematsu, T. Shimazaki, S.Kato, T. Shinmyozu, T. Shimo, K. Somekawa, *Tetrahedron* **64**, 4108 (2008).

第2章 ジ-2-ピロン類と電子不足型 α,ω -ジオレフィン類の光反応

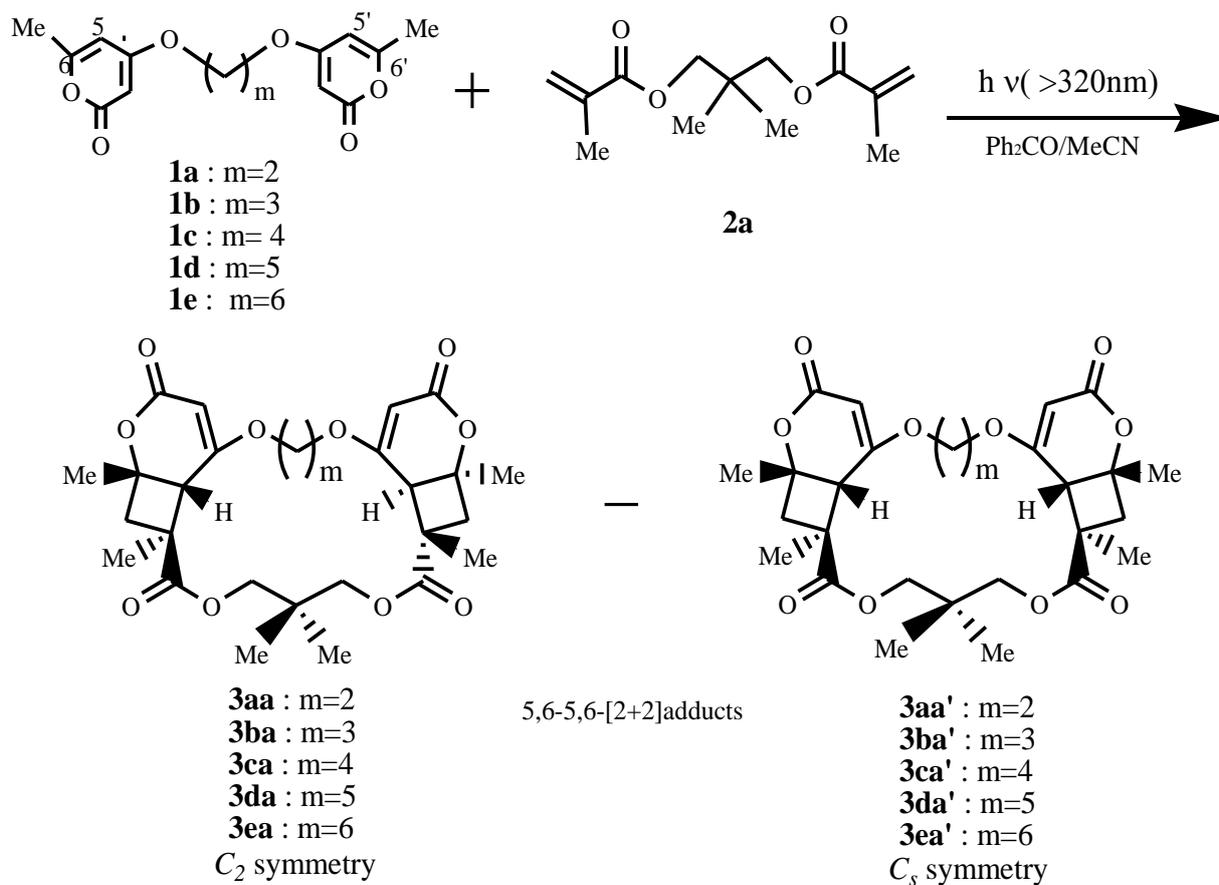
2.1 緒言

ジ-2-ピロン類と α,ω -ジオレフィンとの光反応は第1章で述べたように、2-ピロンの5,6位または3,4位で[2+2]付加した大環状化合物を与える¹⁾。本章では、ジ-2-ピロン類を用いた大環状化合物の合成反応のさらなる展開および連続的な分子間・分子内[2+2]付加反応を特徴とする本手法の一般性を明らかにするために、メチレン鎖長の異なるジ-2-ピロン類(1)と電子不足型 α,ω -ジオレフィン類(2)との光反応を検討した。

2.2 ジ-2-ピロン類とネオペンチルグリコールジメタクリラートの光反応

メチレン鎖長が2個($m=2$)のジ-2-ピロン(1a)とネオペンチルグリコールジメタクリレート(2a)(モル比=1.0:1.5)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射($>320\text{nm}$)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、2-ピロンの5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の1:1混合物(3aa,3aa')を収率7%で得た(Scheme 2-1)²⁾。1b-e と 2a の反応も同様な結果であった(Table 2-1)。

Scheme 2-1

Table 2-1 Photoreaction of di-2-pyrones (**1a-e**) with dimethacrylate (**2a**).

di-2-pyrones	diolefins	irradiation time (h)	conversion of 1 (%)	product (yield, %)
				5,6-5,6-[2+2]adducts
1a	2a	24	-	3aa + 3aa' (7)
1b	2a	24	-	3ba + 3ba' (11)
1c	2a	24	74 ^a	3ca + 3ca' (12) ^a
1d	2a	18	65 ^a	3da + 3da' (20) ^a
1e	2a	18	31 ^a	3ea + 3ea' (21) ^a

^a Estimated from NMR spectral analyses using internal standard (benzophenone).

3aa と 3aa' の構造については、IR より 1720cm^{-1} に α,β -不飽和ラク톤のカルボニル吸収が見られたことから 2-ピロン環の 5,6-位[2+2]付加体であり、 $^1\text{H NMR}$ より $\delta 5.3$ 付近に 2 本のジグナルが現れたことから Figure 2-1 に示す 2 種類の立体異性体であった。この混合物はアセトニトリルから分別再結晶して 3aa が単離された (Figure 2-2) が単結晶として得られず、X 線構造解析は行えなかった、よって、3aa と 3aa' の構造は X 線結晶構造解析された類似構造の大環状化合物 (Figure 2-3)¹⁾ の $^1\text{H NMR}$ および物性の比較により、両ピロン環の 5,6-位とジオレフィンの末端二重結合が[2+2]光付加した C_2 および C_s 対称性の 17 員環を持つ大環状化合物と推定した。このような C_2 および C_s 対称の大環状化合物が生成するには、Figure 2-4 に示す 2 つのタイプの[2+2]付加反応が進行したものと推定される。すなわち、3aa (C_2 対称) は、ジオレフィンの二重結合部がジ-2-ピロンの 5,6 位および 5',6' 位の下方からと上方からの [2+2]付加で生成し、3aa' (C_s 対称) の場合はジオレフィンの二重結合部が同じ側から [2+2]付加して生成したものと推察される。

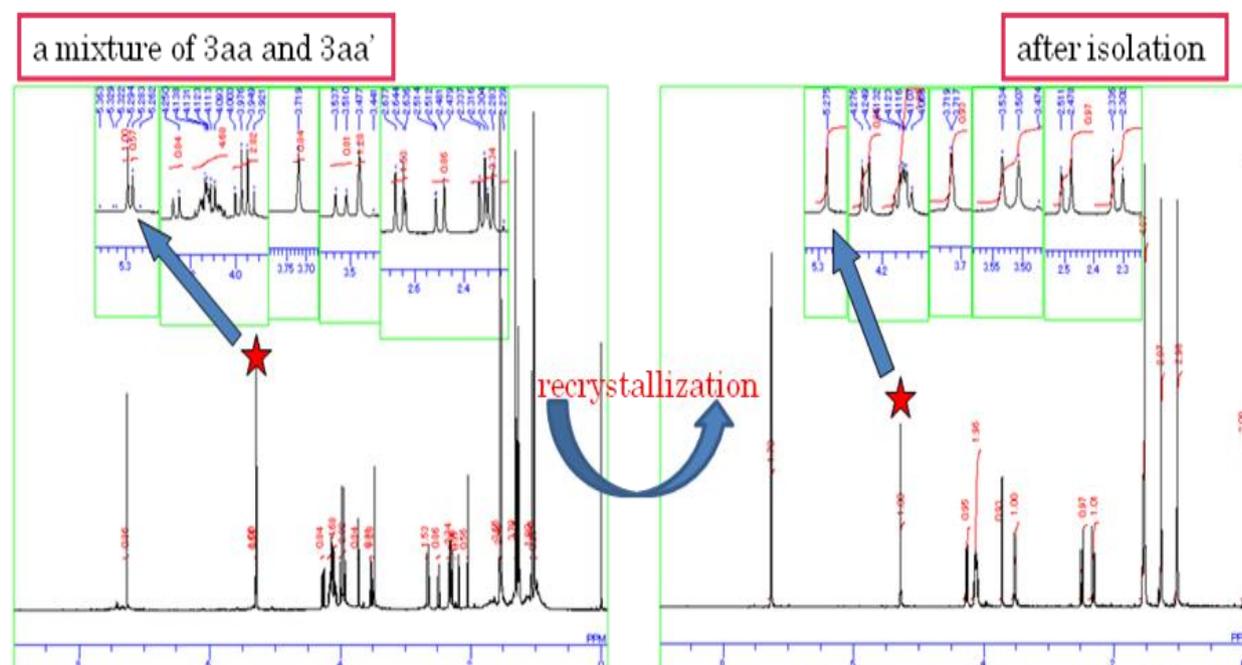


Figure 2-1 $^1\text{H NMR}$ spectrum of a mixture of 3aa and 3aa'.

Figure 2-2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of 3aa.

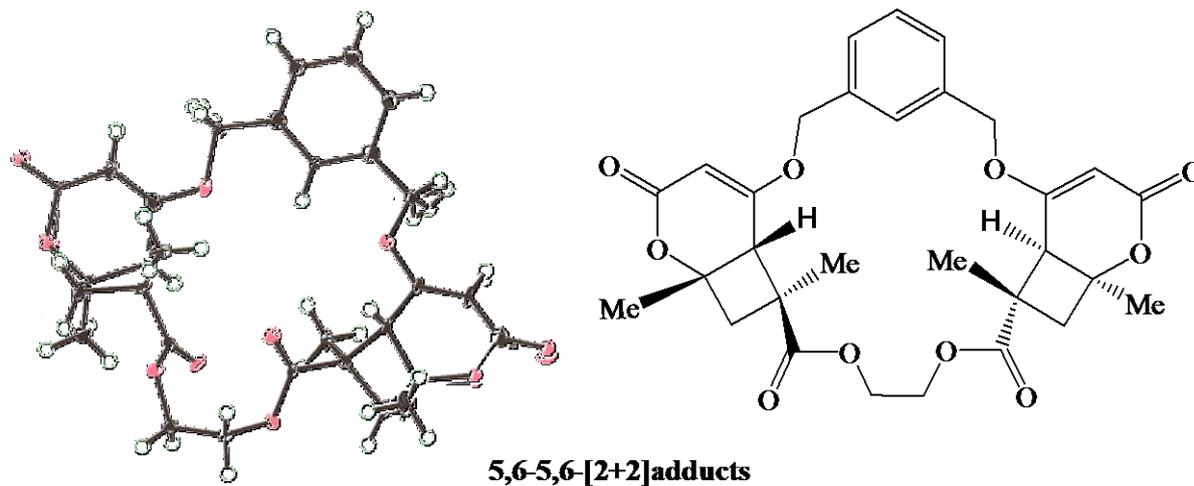


Figure 2-3 X-ray structure of 5,6-5,6-[2+2] adduct (C_2 symmetry) ¹⁾.

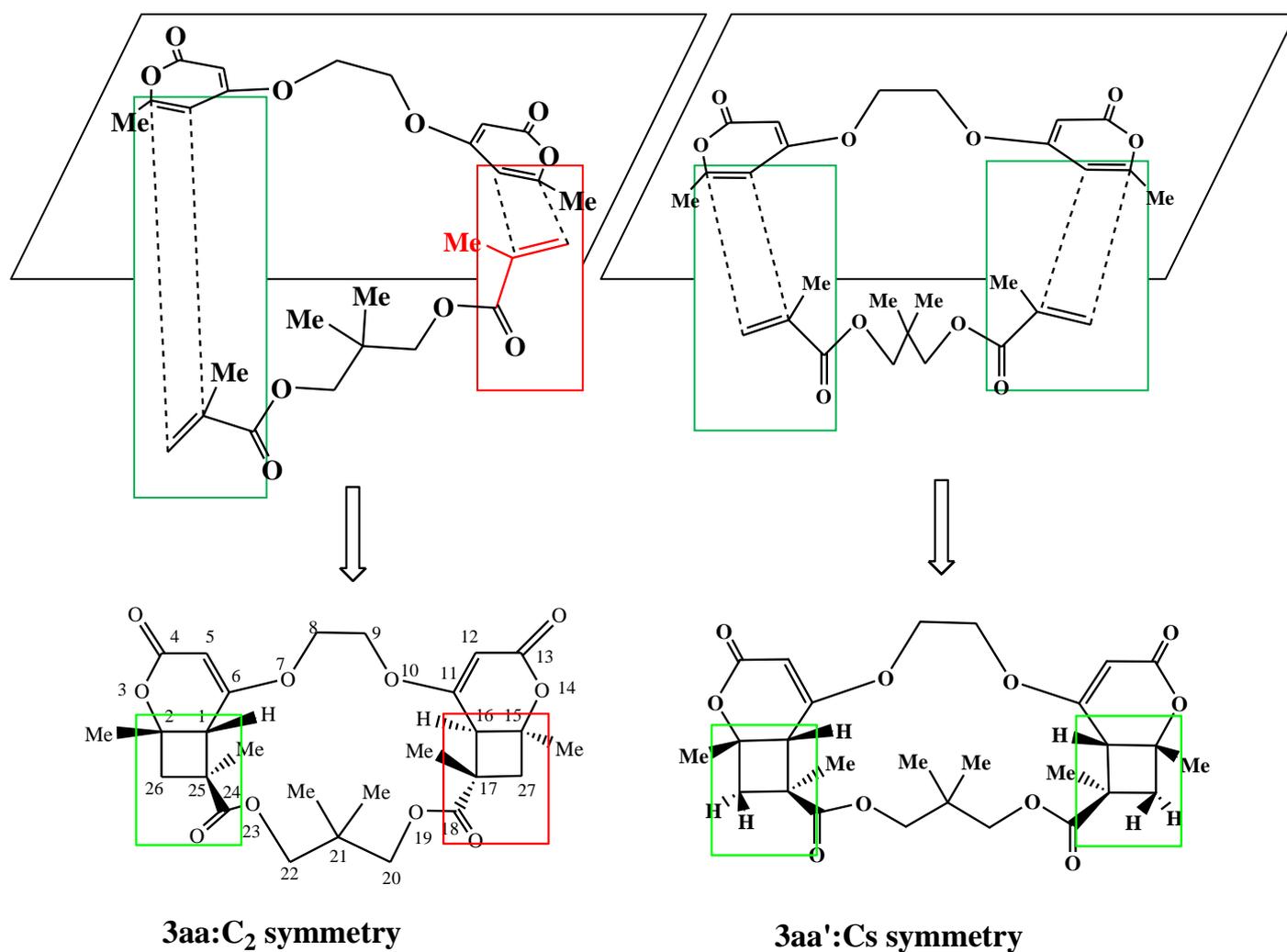


Figure 2-4 Estimated structure of 3aa and 3aa'.

大環状化合物の混合物である 3aa,3aa'(17 員環)および 3ba,3ba'の混合物(18 員環)のシクロブタン環に置換したメチル基(3aa,3aa'の 17-Me および 3ba,3ba'の 18-Me)の $^1\text{H NMR}$ はそれぞれ δ 1.28 および δ 1.31 付近にそれぞれ 2 本のシグナルを示した。しかし、3ca,3ca'(19 員環)の混合物のシクロブタン環に置換したメチル基(19-Me)は δ 1.35 に 1 本のシグナルを示したことから、この系では、19 員環以上のジアステレオ異性体の混合物は $^1\text{H NMR}$ では区別できないことがわかった。同様な現象は、2 つのジヒドロフラン環をもつ大環状化合物のジアステレオ異性体についても報告されている³⁾。

次に、ジ-2-ピロン類(1a-e)とジオレフィン(2a)の光照射時間における生成率の変化について、 $^1\text{H NMR}$ 測定による定量を行った(Table 2-2)。反応後の $^1\text{H NMR}$ 測定では原料 1 と等モルの内部標準物質(フマロニトリル)を使用した。大環状化合物 3 の特徴的な化学シフト(δ 5.3 : 2H, CDCl_3)のピーク面積をフマロニトリル(δ 6.3 : 2H, CDCl_3)のピーク面積と比較して生成率を算出した。反応条件と結果を Figure 2-5 に示す。

Table 2-2 Photoreaction of di-2-pyrones (**1a-e**) with electron-poor diolefin (**2a**).

di-2-pyrones	1a-e/2a (mmol/mmol)	conc. of 1 (M)	irradiation time (h)	product (yield, %)
1a (m=2)	0.10/0.15	2.0×10^{-2}	6	6
			12	10
			18	13
			24	15
				(3aa+3aa')
1b (m=3)	0.10/0.15	2.0×10^{-2}	6	13
			12	18
			18	21
			24	24
				(3ba+3ba')
1c (m=4)	0.10/0.15	2.0×10^{-2}	6	18
			12	26
			18	32
			24	25
				(3ca+3ca')
1d (m=5)	0.10/0.15	2.0×10^{-2}	6	20
			12	27
			18	33
			24	25
				(3da+3da')
1e (m=6)	0.10/0.15	2.0×10^{-2}	6	23
			12	30
			18	32
			24	34
				(3ea+3ea')

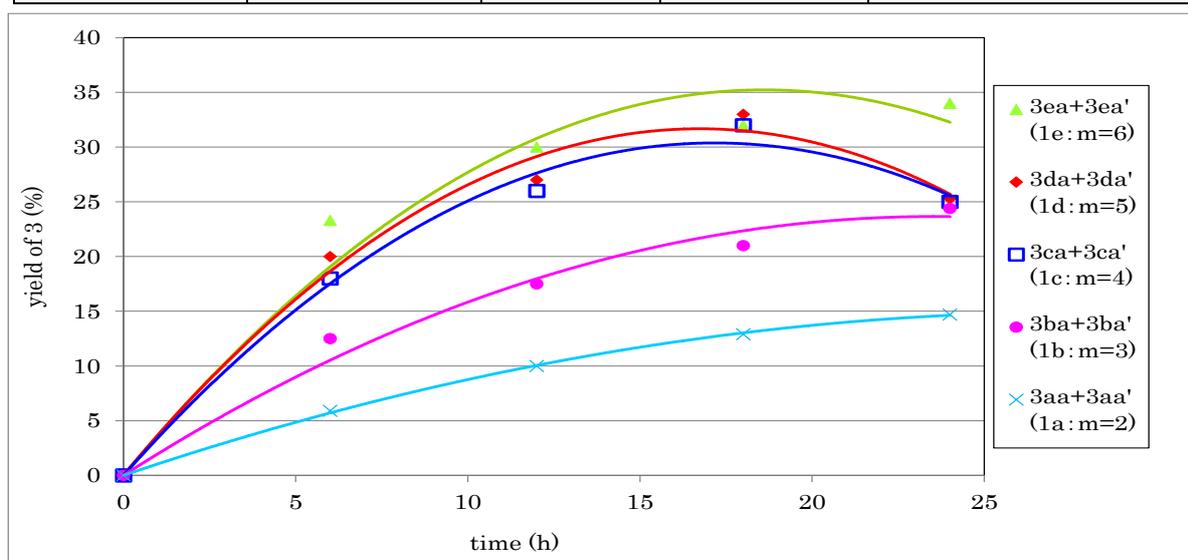


Figure 2-5 Relationship between reaction time and yield of **3**.

この結果より、1a-e と 2a の光反応について、メチレン鎖が 6 個の 1e の場合に大環状化合物の収率は高い傾向にあり、反応時間は 18-24 時間がよいことがわかった。このことは、1e と 2a の反応は、2 段目の分子内反応において鎖長の長い(m=6)ジ-2-ピロンの 5,6 位に側鎖オレフィンが接近しやすくなったためと推察された(Figure 2-6)。

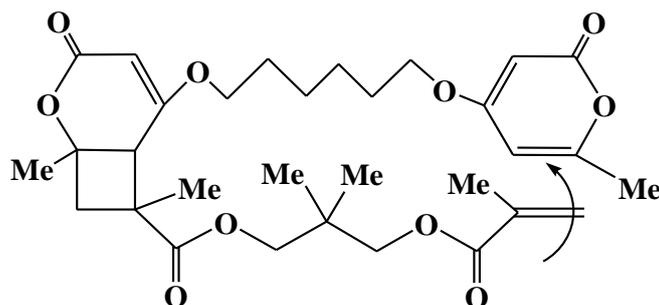


Figure 2-6

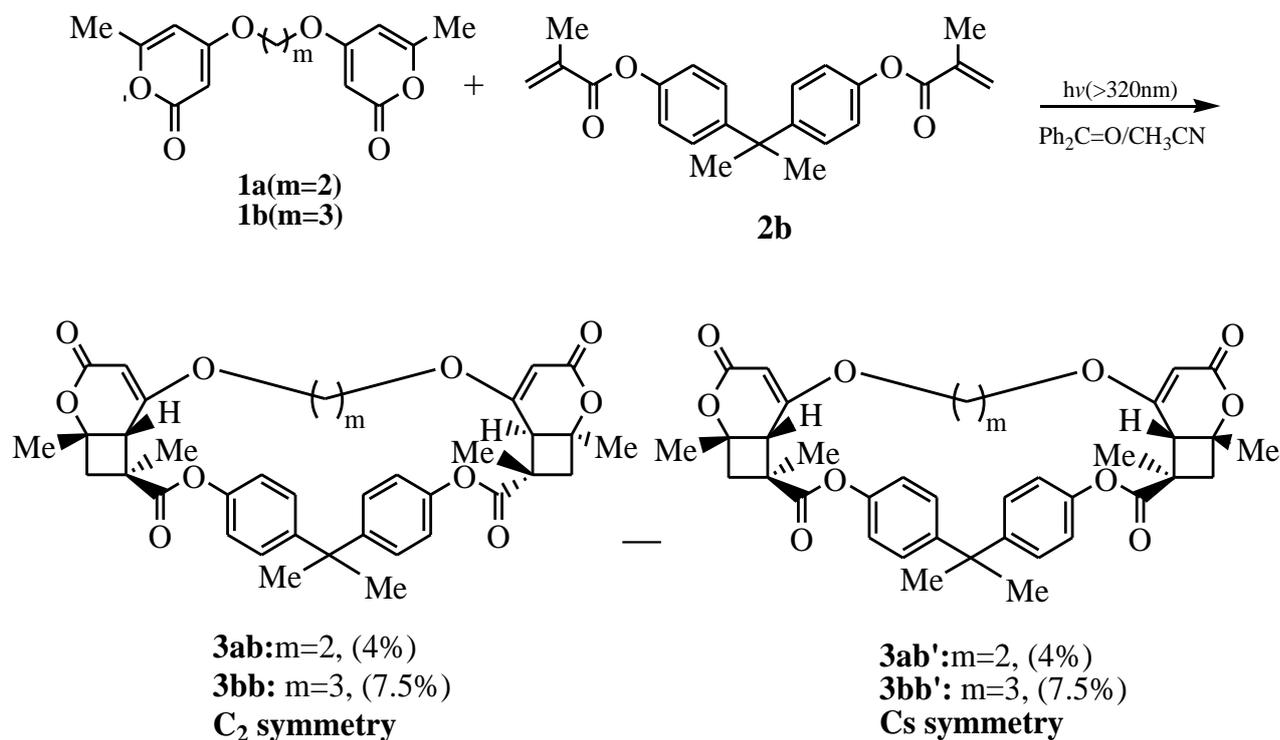
ジ-2-ピロン(1a-e)とジ-オレフィン(2a)との光反応では2-ピロンの 5,6 位 5',6'位とジ-オレフィンが[2+2]付加し、2 種類の立体異性体を与えた。このことから、最初に 2-ピロンの 5,6 位とオレフィンが付加した後、最後の付加反応は Figure 2-4 に示した選択的な付加が起こり、2 種類の立体異性体が生成したことが推定された。

2.3 ジ-2-ピロン類と 4,4'-イソプロピリデンジフェニルジメタクリラートの光反応

次に、本 one-pot 反応が 2 個の芳香環を含む堅固な大環状化合物の合成にも応用できるかを検討するために、ジ-2-ピロン類(1a,b)と 4,4'-イソプロピリデンジフェニルジメタクリレート(2b) との光反応を行った。

ジ-2-ピロン(1a)と 4,4'-イソプロピリデンジフェニルジメタクリレート(2b)(モル比 1.0 : 1.5)および増感剤ベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)を 2.2 項と同様の条件で 24 時間光照射し、大環状化合物の 1 : 1 混合物(3ab,3ab')を収率 8%で得た (Scheme 2-2)。1b と 2b の光反応では 3bb と 3bb'(1 : 1 混合物)が 15%の収率で得られた。

Scheme 2-2



2.4 ジ-2-ピロン類とポリエチレングリコールジメタクリレート類の光反応

次に、ジ-2-ピロン類(**1b,c**)とエチレングリコール鎖の異なるポリエチレングリコールジメタクリレート類(**2c-e**)との光反応を検討した。

ジ-2-ピロン **1b** ($m=3$)とポリエチレングリコールジメタクリレート類(**2c-e**)との24時間の光増感反応では、連続的な分子間-分子内反応が起こり、両ピロン環の5,6位とジオレフィンとが[2+2]ダブル付加した大環状化合物(**3bc-be**, **3bc'-be'**)(それぞれ17, 20, 23員環)を合成した。また、片方はピロン環の5,6位ともう片方は3,4位でそれぞれ[2+2]ダブル付加した大環状化合物(**4bc-be**, **4bc'-be'**)(それぞれ16, 19, 22員環)も得られた(Scheme 2-3, Table 2-3)。5,6-5,6-[2+2]付加体(**3**)と5,6-3,4-[2+2]付加体(**4**)の区別はIRによるラクトンのカルボニル吸収で行った。すなわち、5,6位付加体では α,β -不飽和ラクトンのカルボニル吸収が 1720cm^{-1} 付近に現れ、3,4位付加体では γ,δ -不飽和ラクトンのカルボニル吸収が 1760cm^{-1} 付近に現れたからである。

1c と **2c-e** の光反応も同様な結果であった。連続的な分子間-分子内反応が起こり、両ピロン環の 5,6 位とジオレフィンとが [2+2] ダブル付加した大環状化合物 (**3cc-ce,3cc'-ce'**) (それぞれ 18, 21, 24 員環) を合成した。また、片方はピロン環の 5,6 位ともう片方は 3,4 位でそれぞれ [2+2] ダブル付加した大環状化合物 (**4cc,4cc'**) (17 員環) も得られた。

Scheme 2-3

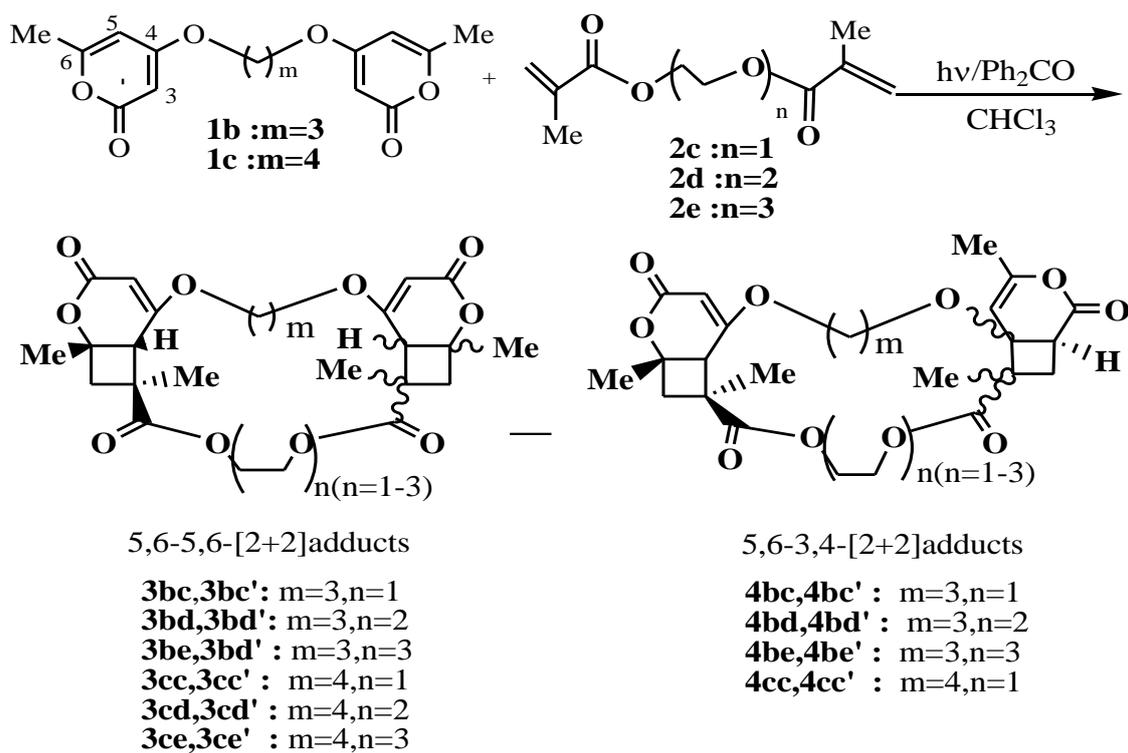


Table 2-3 Photoreaction of di-2-2-pyrone (1b,c) with diolefines (2c-e).

1 (mmol)	2c-e (mmol)	Ph ₂ CO (mmol)	MeCN (ml)	Time (h)	Product (%)	mp. (°C)
1b (2.0)	2c (3.0)	1.0	100	24	3bc,3bc' (16) 4bc,4bc' (3)	3bc,3bc' (144-147) 4bc,4bc' (72-75)
1b (2.0)	2d (3.0)	1.0	100	24	3bd,3bd' (6) 4bd,4bd' (7)	3bd,3bd' (54-58) 4bd,4bd' (37-40)
1b (2.0)	2e (3.0)	1.0	100	24	3be,3be' (7) 4be,4be' (12)	3be,3be' (89-92) 4be,4be' (oil)
1c (2.0)	2c (3.0)	2.0	100	15	3cc,3cc' (16) 4cc,4cc' (9)	oil
1c (2.0)	2d (3.0)	2.0	100	15	3cd,3cd' (6)	oil
1c (2.0)	2e (3.0)	2.0	100	15	3ce+3ce' (22)	3ce+3ce' (93-95)

次に、ベンゾフェノンを用いた内部基準とし、ジ-2-ピロン類(**1b,c**)とジオレフィン(**2c-e**)の光照射時間における大環状化合物の収率の経時変化を Table2-4 と Figure 2-7 に示した。

Table 2-4 Photoreaction of di-2-pyrone (1b,c) with electron-poor diolefins (2c-e).

di-2-pyrone	1b,c /2c-e (mmol/mmol)	conc. of 1(M)	irradiation time (h)	product (yield, %)		
				1+2c	1+2d	1+2e
1b(m=3)	0.10/0.15	2.0×10^{-2}	5	3bc,4bc	3bd,4bd	3be,4be
			12	15	5	15
			24	21	27	36
			24	24	31	45
1c(m=4)	0.10/0.15	2.0×10^{-2}	6	3cc,4cc	3cd	3ce
			15	10	15	19
			24	32	57	61
			24	17	25	18

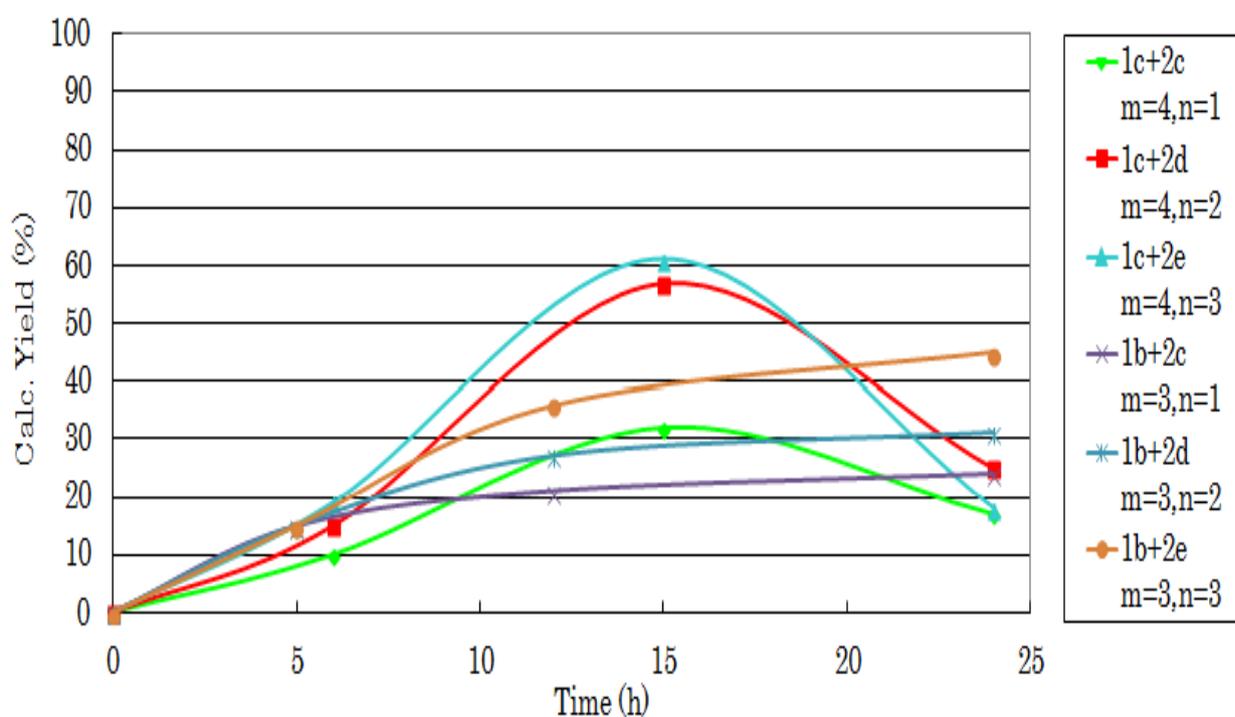


Figure 2-7 Relationship between reaction time and yield of 3.

この結果より、**1b**($m=3$),**1c**($m=4$) と **2c-e** の光反応においては、メチレン鎖 4 個の **1c** とエチレンオキシ鎖が 3 個のジ-オレフィン **2e** の反応で **3** の収率が高い傾向にあったことから、この系では 2 段階目の分子内反応において鎖長の長い($n=3$)側鎖オレフィンがピロン環の 5,6 位により接近しやすくなったためと推察された(Figure 2-8)。

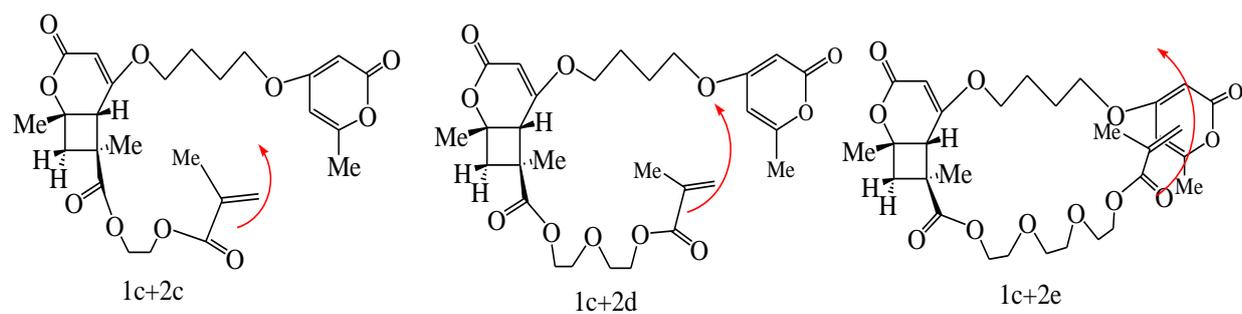


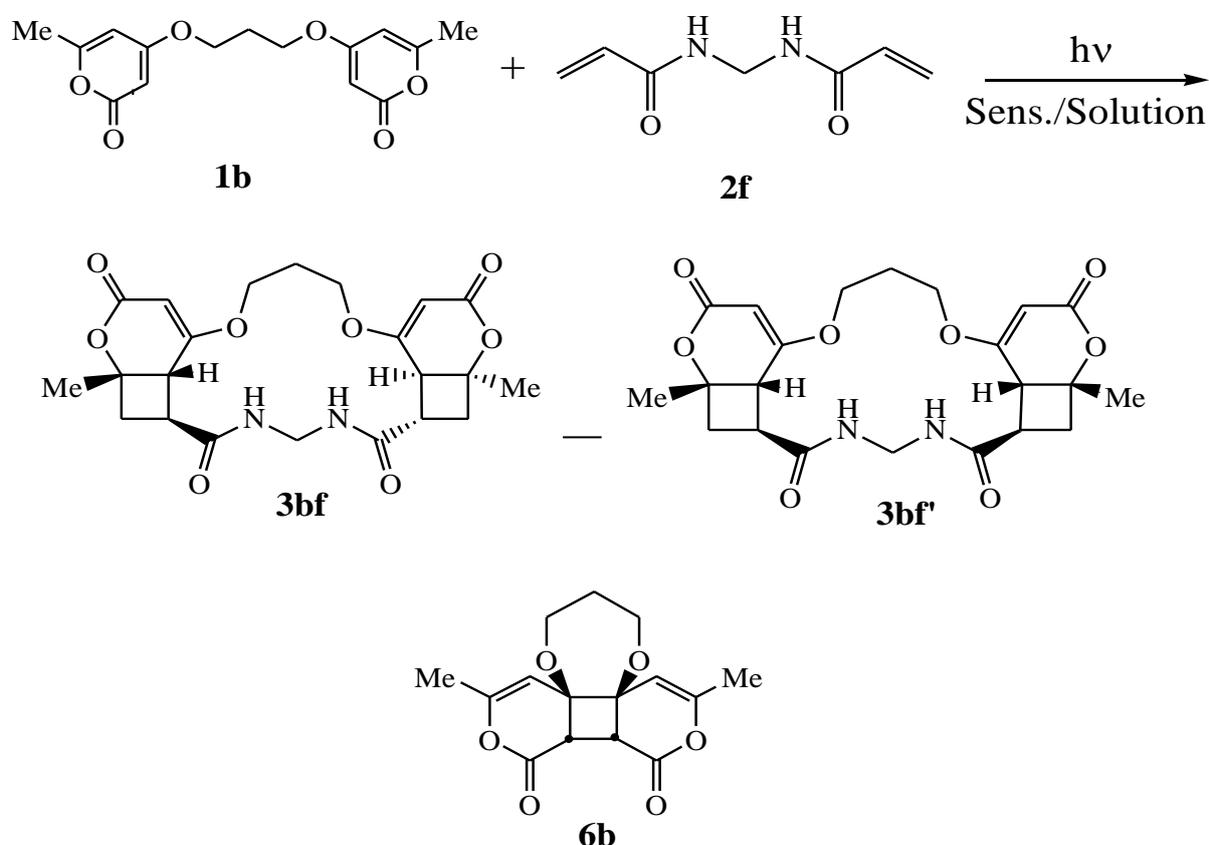
Figure 2-8

2.5 ジ-2-ピロンと N,N'-メチレンビス(アクリルアミド) との光反応

次に、ジ-2-ピロン類とアミド結合をもつジ-オレフィンとの光反応を検討した。

ジ-2-ピロン(1b)と N,N'-メチレンビス(アクリルアミド) (2f) (モル比 2 : 3)および増感剤ベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)を 2.2 項と同様の条件で 18 時間照射し、大環状化合物の 1 : 1 混合物(3bf,3bf')を収率 6%で得た (Scheme 2-4)。さらに、1b の分子内[2+2]付加体 6b⁴⁾(収率 5%)も生成した。

Scheme 2-4



3bf と 3bf' の構造は 2.2 項と同様に文献¹⁾との比較により、C₂ 対称と C_s 対称の混合物と推定した。なお、ジ-2-ピロン(1c-e)(m=4-6)と 2f との光反応も行ったが、大環状化合物の生成量が微量であり、単離には至らなかった。

2.6 2-ピロン類とオレフィンの光付加反応のエネルギー移動についての考察

以上述べた 2-ピロン類とオレフィン類の光反応のエネルギー移動について説明する。2-ピロン類とオレフィン類の光反応のエネルギーダイアグラムを Figure 2-6 に示す。

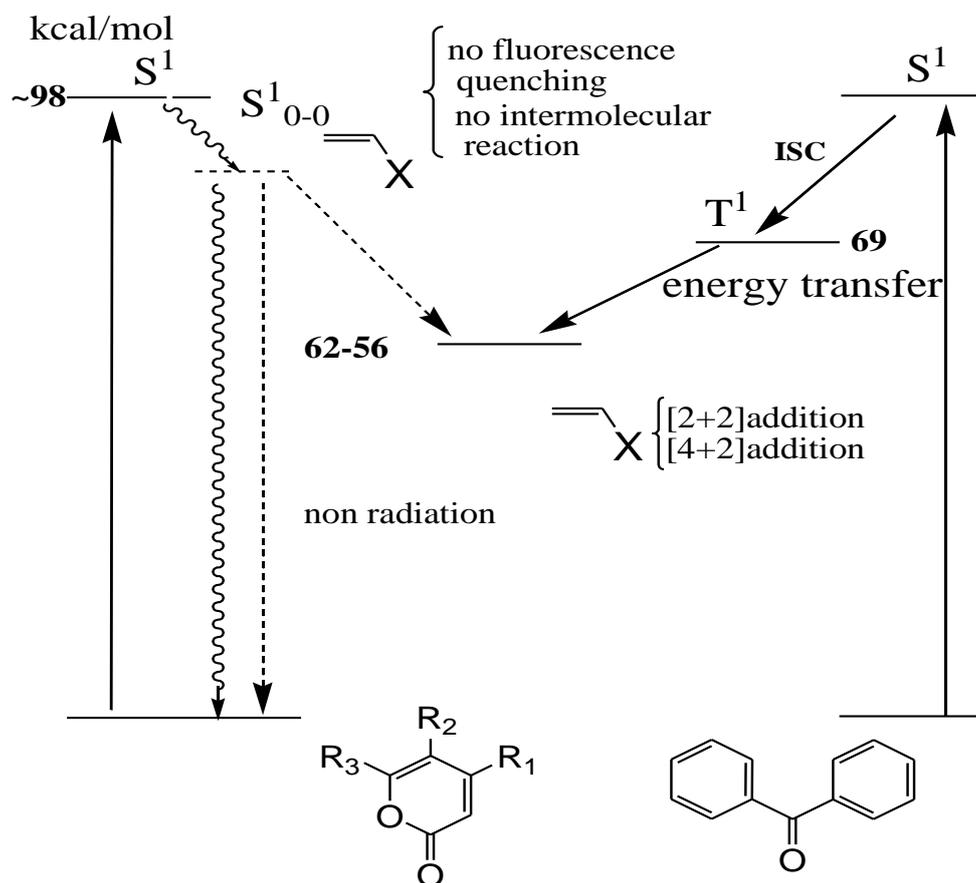


Figure 2-6. Energy diagram of photochemical reaction of 2-pyrones.

すなわち、この系ではまず、ベンゾフェノン(三重項増感剤)が光吸収して励起し、その三重項励起エネルギーが 2-ピロンに移動することにより、2-ピロンが励起三重項となる。次に、励起三重項の 2-ピロンと基底状態のオレフィンが[2+2]付加して、5,6 位[2+2]付加体または 3,4 位[2+2]付加体を与える。ジ-2-ピロン類とジ-オレフィン類との光反応では[2+2]付加反応が分子間および分子内で連続的に進行し、大環状化合物を与えることになる。なお[2+2]付加の位置選択性については、第 3 章の 3.3 の分子軌道(MO)法による考察のところで述べる。

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。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

1,2-ピス[(6-メチル-2H-ピラン-2-オン-4-イル)オキシ]エタン (**1a**, 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 (**1b**, 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 (**1c**, 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 (**1d**, 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 (**1e**, 収率 41%) は文献の方法⁴⁾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。

合成したジ-2-ピロンのうち、**1c** は単結晶(再結晶溶媒：アセトニトリル)として得られたので、X線結晶構造解析を行った。X線結晶解析は Rigaku RAXIS-RAPID 回折計を用いて行った。回折のデータは MoK α 照射により補正され、teXan 構造解析プログラムで解析された。構造は SIR92 を用いた直接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、水素原子は等法的に精密化された。結果を Figure 2-7 に示し、X線解析の結晶データを Table 2-4 に示す。

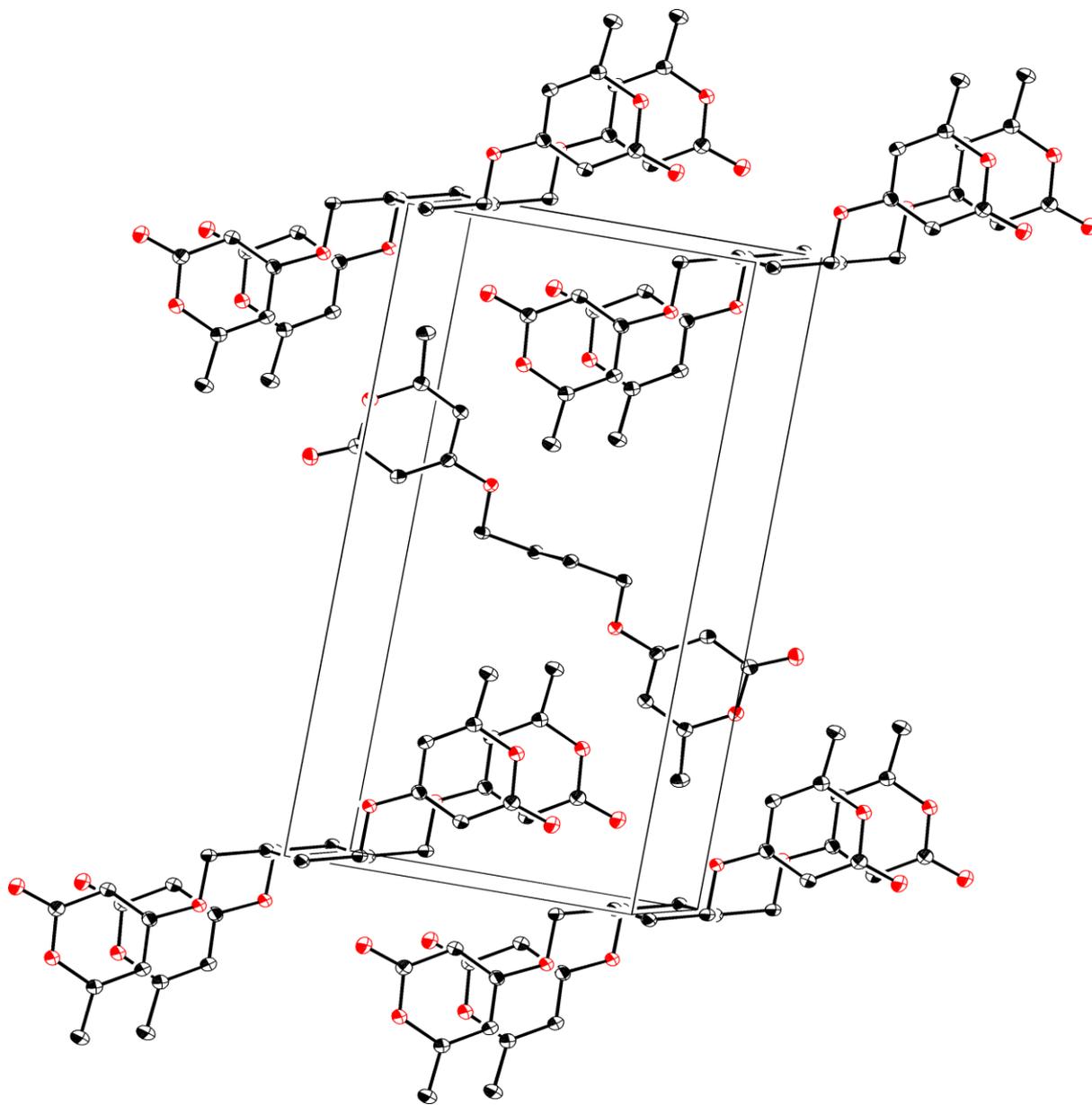
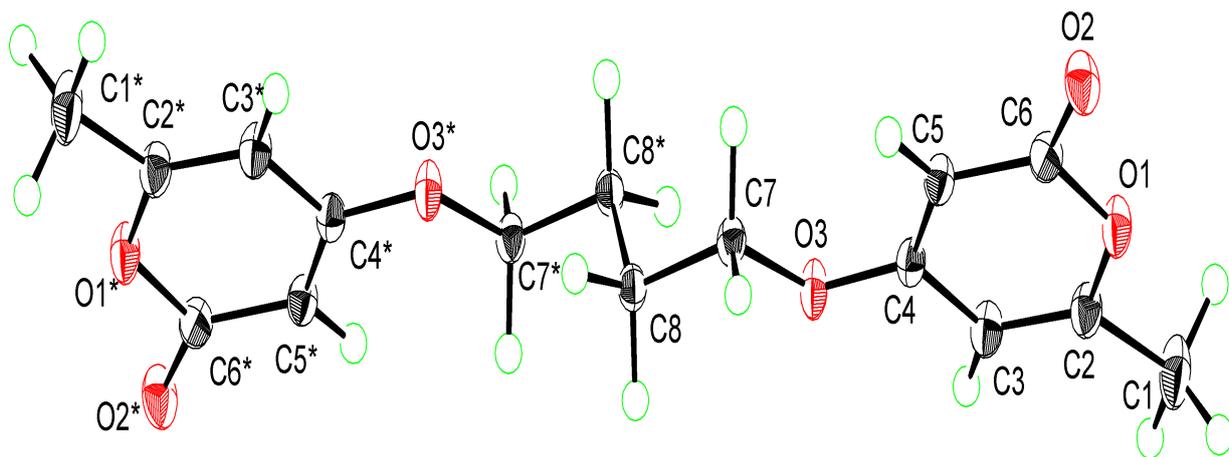


Figure 2-7 X-ray crystallographic analysis of **1c**.

Table 2-4 Crystal data and structure refinement for **1c**.

Identification code	a	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₈ O ₆	
Formula weight	306.30	
Temperature	113(2) K	
Wavelength	0.71069 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1 (#2)	
Unit cell dimensions	a = 9.0798(5) Å	α=90.000(3)°.
	b = 18.8129(11) Å	β= 78.388(2)°.
	c = 4.3416(2) Å	γ = 90.0000(16)°.
Volume	726.44(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.400 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.107 mm ⁻¹	
F(000)	324	
Crystal size	0.63 x 0.44 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.53 to 27.46°.	

Index ranges	-10<=h<=11, -24<=k<=24, 0<=l<=5
Reflections collected	2991
Independent reflections	1643 [R(int) = 0.0379]
Completeness to theta = 27.46°	98.6 %
Max. and min. transmission	0.9957 and 0.9354
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1643 / 0 / 101
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1259
R indices (all data)	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1318
Largest diff. peak and hole	0.360 and -0.215 e.Å ⁻³

2.7.3 実験法

2,15,17,21,21,25-ヘキサメチル-3,7,10,14,19,23-ヘキサオキサペンタシクロ [23.12,25.115,17.0.0^{1,6}.0^{11,16}]ヘプタコサ 5,11-ジエン-4,13,18,24-テトラオン (17-*exo*, 24-*exo* 付加体) (**3aa** and **3aa'**) : **1a**(834mg,3.0mmol)と増感剤ベンゾフェノン (273mg,1.5mmol)をアセトニトリル 140ml に超音波を使って溶かした。そこに **2a**(1080mg,4.5mmol)とアセトニトリル 10ml を溶かしたものを加え、それを反応管 8 本に分け、窒素置換後、300W 高圧水銀灯にて光照射(>320nm)を 24 時間行った。反応後、溶媒を減圧留去し、少量のクロロホルムで溶かした反応物をシリカゲルクロマトグラフィーにて分離を行った(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1→酢酸エチル)。その結果、両ピロン環の 5,6 位とジオレフィンの両末端が光[2+2]環化付加した 17 員環を有する大環状化合物 **3aa** および **3aa'**の 1:1 混合物(109mg、収率 7%)を得た。

3aa と **3aa'**の混合物は酢酸エチルとヘキサンの混合溶液(2:1)を用いた分別再結晶により、ジアステレオ異性体のうちの片方を白色固体(**3aa**)として単離した。もう一方のジアステレオ異性体(**3aa'**)は粘稠物であった。

3aa : mp 279-281°C。IR (KBr) 1720, 1686, 1624 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.03 (6H, s, Me), 1.28 (6H, s, Me), 1.53 (6H, s, Me), 2.33 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 2.51 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 3.51 (2H, d, *J*=10.8Hz, CH₂), 3.72 (2H, s, CH), 4.12 (4H, m, CH₂), 4.25 (2H, d, *J*=10.8Hz, CH₂), 5.28 (2H, s, CH)。LR FAB MS *m/z* 519(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 519.2230 分析値 519.2227 (C₂₇H₃₄O₁₀として)。

3aa' : IR (neat) 1720, 1686, 1624 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.03 (6H, s, Me), 1.28 (6H, s, Me), 1.53 (6H, s, Me), 2.31 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 2.68 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 3.48 (2H, d, *J*=10.8Hz, CH₂), 3.95 (2H, s, CH), 4.00 (4H, m, CH₂), 4.14 (2H, d, *J*=10.8Hz, CH₂), 5.30 (2H, s, CH)。LR FAB MS *m/z* 519(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 519.2230 分析値 519.2227 (C₂₇H₃₄O₁₀として)。

2,16,18,22,22,26-ヘキサメチル-3,7,11,15,20,24-ヘキサオキサペンタシクロ [24.1^{2,26}.1^{16,18}.0.0^{4,6}.0^{12,17}]オクタコサ 5,12-ジエン-4,14,18,25-テトラオン (18-exo, 25-exo 付加体) (**3ba** and **3ba'**) : **1b** (876mg, 3.0mmol)と **2a**(1080mg, 4.5mmol)と(モル比=1.0:1.5)および増感剤のベンゾフェノンのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1→酢酸エチル)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(**3ba,3ba'**) (収量 158mg, 収率 11%)を得た。

3ba と **3ba'** の混合物(**3ba** / **3ba'**=1.0) : IR (neat) 1727, 1695, 1627 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.04 (6H, s, Me), 1.31 (6H, s, Me), 1.57 (6H, s, Me), 2.14 (2H, m, CH₂), 2.33 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 2.65 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 3.64 (2H, d, *J*=11.2Hz, CH₂), 3.72 (2H, s, CH), 4.09 (4H, m, CH₂), 4.28 (2H, d, *J*=11.2Hz, CH₂), 5.27 (2H, s, CH)。LR FAB MS *m/z* 533(MH⁺)。HR FAB MS (MH⁺); 計算値 533.2387 分析値 533.2390 (C₂₈H₃₆O₁₀として)。

2,17,19,23,23,27-ヘキサメチル-3,7,12,16,21,25-ヘキサオキサペンタシクロ [25.1^{2,27}.1^{17,19}.0.0^{4,6}.0^{13,18}]ノナコサ 5,13-ジエン-4,15,20,26-テトラオン (19-exo, 26-exo 付加体) (**3ca** and **3ca'**) : **1c**(601.4mg, 2.0mmol)と **2a**(728.4mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノンのジクロロメタン溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 18 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物 (**3ca,3ca'**) (収量 120mg, 収率 14%) を得た。

3ca と **3ca'** の混合物はアセトニトリルを用いた分別再結晶により、ジアステレオ異性体のうちの片方を白色固体(**3ca**)として単離できた。もう一方のジアステレオ異性体(**3ca'**)も固体であった。

3ca: mp 284-288°C. IR (KBr) 1730, 1704, 1627 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.99 (2H, m, CH₂), 1.35 (6H, s, Me), 1.53 (6H, s, Me), 1.84 (4H, m, CH₂), 2.26 (2H, d, *J* = 13.2 Hz, CH₂), 2.75 (2H, d, *J* = 13.2 Hz, CH₂), 3.33 (2H, s, H), 3.90 (2H, d, *J* = 11.2 Hz, CH₂), 3.94 (4H, m, CH₂), 4.01 (4H, d, *J* = 11.2 Hz, CH₂), 5.28 (2H, s, CH). LR FAB MS *m/z* 547.2(MH⁺). HR FAB MS (MH⁺); 計算値 547.2543 分析値 547.2544 (C₂₉H₃₈O₁₀として)。

3ca': mp 218-221°C. IR (KBr) 1730, 1704, 1627 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.02 (2H, m, CH₂), 1.35 (6H, s, Me), 1.53 (6H, s, Me), 1.85 (4H, m, CH₂), 2.27 (2H, d, *J* = 13.2 Hz, CH₂), 2.76 (2H, d, *J* = 13.2 Hz, CH₂), 3.33 (2H, s, H), 3.91 (2H, d, *J* = 11.2 Hz, CH₂), 3.94 (4H, m, CH₂), 4.01 (4H, d, *J* = 11.2 Hz, CH₂), 5.28 (2H, s, CH). LR FAB MS *m/z* 547.2(MH⁺). HR FAB MS (MH⁺); 計算値 547.2543 分析値 547.2544 (C₂₉H₃₈O₁₀として)。

2,18,20,24,24,28-ヘキサメチル-3,7,13,17,22,26-ヘキサオキサペンタシクロ[26.12,28.1^{18,20}.0.0^{1,6}.0^{14,19}]トリアコンタ 5,14-ジエン-4,16,21,27-テトラオン (**20-exo, 27-exo** 付加体) (**3da and 3da'**) : **1d**(640mg,2.0mmol)と **2a**(724mg,3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノンのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 10 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物 (**3da,3da'**) (収量 173mg, 収率 15%)を得た。

3da と **3da'** の混合物はアセトニトリルを用いた分別再結晶により、ジアステレオ異性体のうちの片方を固体(**3da**)として単離した。もう一方のジアステレオ異性体 (**3da'**) は粘稠物であった。

3da: mp 272-274°C. IR (KBr) 1731, 1705, 1627 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.01 (2H, m, CH₂), 1.04 (6H, s, Me), 1.33 (6H, s, Me), 1.52 (6H, s, Me), 1.76 (4H, m, CH₂),

2.32 (2H, d, $J=13.2\text{Hz}$, CH_2), 2.64 (2H, d, $J=1.2, 13.2\text{Hz}$, CH_2), 3.45 (2H, s, H), 3.80 (2H, d, $J=11.2\text{Hz}$, CH_2), 3.92 (4H, m, CH_2), 4.14 (2H, d, $J=11.2\text{Hz}$, CH_2), 5.28 (2H, s, CH)。LR FAB MS m/z 561.3(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 561.2700 分析値 561.2690 ($\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{O}_{10}$ として)。

3da': IR (neat) 1731, 1705, 1627 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.01 (2H, m, CH_2), 1.04 (6H, s, Me), 1.32 (6H, s, Me), 1.54 (6H, s, Me), 1.76 (4H, m, CH_2), 2.29 (2H, d, $J=13.2\text{Hz}$, CH_2), 2.74 (2H, d, $J=1.2, 13.2\text{Hz}$, CH_2), 3.37 (2H, s, H), 3.90 (2H, d, $J=10.8\text{Hz}$, CH_2), 3.95 (4H, m, CH_2), 4.06 (2H, d, $J=10.8\text{Hz}$, CH_2), 5.28 (2H, s, CH)。LR FAB MS m/z 561.3(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 561.2700 分析値 561.2690 ($\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{O}_{10}$ として)。

2,19,21,25,25,29-ヘキサメチル-3,7,14,18,23,27-ヘキサオキサペンタシクロ [27.1^{2,29}.1^{19,21}.0.0^{1,6}.0^{15,20}] ヘントリアコンタ-5,15-ジエン-4,17,22,28-テトラオン (21-exo, 28-exo 付加体) (3ea and 3ea') : **1e**(669mg,2.0mmol)と **2a**(723mg,3.0mmol) と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物 (**3ea,3ea'**) (収量 190mg, 収率 17%)を得た。

3ea と **3ea'** の混合物(**3ea** / **3ea'**=1.0) : IR (neat) 1713, 1631 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.00 (4H, m, CH_2), 1.04 (6H, s, Me), 1.36 (6H, s, Me), 1.53 (6H, s, Me), 1.73 (4H, m, CH_2), 2.27 (4H, d, $J=13.2\text{Hz}$, CH_2), 2.78 (2H, d, $J=13.2\text{Hz}$, CH_2), 2.80 (2H, d, $J=13.2\text{Hz}$, CH_2), 3.30 (2H, s, CH), 3.90 (4H, m, CH_2), 4.05,4.07 (4H, d, $J=11.2\text{Hz}$, CH_2), 5.29 (2H, s, CH)。LR FAB MS m/z 575.2(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 575.2856 分析値 575.2845 ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{O}_{10}$ として)。

2,15,17,24,24,31-ヘキサメチル-3,7,10,14,19,29-ヘキサオキサヘプタシクロ
[29.2^{20,23}.2^{25,28}.1^{2,31}.1^{15,17}.0.0^{1,6}.0^{11,16}] ヘプタトリアコンタ-5,11,20,22,25,27,32,34-
オクタエン-4,13,18,30-テトラオン(3ab and 3ab') : 1a(834mg, 3.0mmol)と
2b(1640mg, 4.5mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル
溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射(>320nm)した。反応
液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/
ヘキサン=1/1→2/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化
合物の 1:1 混合物(3ab,3ab') (収量 103mg, 収率 8%) を得た。

3ab と 3ab' の混合物(3ab / 3ab'=1.0) : IR (neat) 1736, 1705, 1630 cm⁻¹。 ¹H
NMR (CDCl₃) δ 1.49 (6H, s, Me), 1.58 (6H, s, Me), 1.66 (6H, s, Me), 2.42, 2.46 (2H,
d, *J*=13.2Hz, CH₂), 2.84, 2.88 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 3.57 (2H, s, CH), 4.02 (2H,
m, CH₂), 5.37, 5.40 (2H, s, CH), 6.98 (4H, d, *J*=8.8Hz, H), 7.22 (4H, d, *J*=8.8Hz, H)。
LR FAB MS *m/z* 643.7(MH⁺)。

2,16,18,25,25,32-ヘキサメチル-3,7,11,15,20,30-ヘキサオキサヘプタシクロ
[30.2^{21,24}.2^{26,29}.1^{2,31}.1^{16,18}.0.0^{1,6}.0^{12,17}] オクタトリアコンタ-5,12,21,23,26,28,33,35-
オクタエン-4,14,19,31-テトラオン(3bb and 3bb') : 1b(584mg, 2.0mmol)と
2b(1094mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル
溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射(>320nm)した。反応
液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/
ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大
環状化合物の 1:1 混合物(3bb,3bb') (収量 197mg, 収率 15%) を得た。

3bb と 3bb' の混合物(3bb / 3bb'=1.0) : IR (neat) 1735, 1703, 1629 cm⁻¹。 ¹H
NMR (CDCl₃) δ 1.48 (6H, s, Me), 1.57 (6H, s, Me), 1.68 (6H, s, Me), 2.14 (2H, m,
CH₂), 2.40, 2.42 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 2.84, 2.87 (2H, d, *J*=13.2Hz, CH₂), 3.53
(2H, s, CH), 4.08 (4H, m, CH₂), 5.37, 5.40 (2H, s, CH), 6.97 (4H, d, *J*=8.8Hz, H),
7.22 (4H, d, *J*=8.8Hz, H)。 LR FAB MS *m/z* 657.3 (MH⁺)。

2,16,18,25-テトラメチル-3,7,11,15,20,23-ヘキサオキサペンタシクロ [23.1^{2,25}.1^{16,18}.0.0^{1,6}.0^{12,17}] ヘプタコサ-5,12-ジエン-4,14,19,24-テトラオン(3bc and 3bc') 2,14,19,26-テトラメチル-3,7,11,15,21,24-ヘキサオキサペンタシクロ [24.1^{2,26}.0.0^{1,6}.0^{12,17}.0^{12,19}] ヘプタコサ-5,13-ジエン-4,16,20,25-テトラオン(4bc and 4bc') : 1b(584mg, 2.0mmol)と 2c(595mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(3bc,3bc') (収量 158.2mg, 収率 16%) を得た、一方 2-ピロンの 5,6-3,4-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(4bc,4bc') (収量 30.7mg, 収率 3%) も得た

3bc と 3bc' の混合物(3bc / 3bc'=1.0) : IR (neat) 1720,1710 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.32, 1.32 (6H, s, Me), 1.55, 1.57 (6H, s, Me), 2.23 (2H, m, CH_2), 2.30 (2H, d, $J=13.2$ Hz, CH_2), 2.73 (2H, d, $J=13.2$ Hz, CH_2), 3.44 (1H, s, CH), 3.47 (1H, s, CH), 4.11 (4H, m, CH_2), 4.22 (1H, dd, $J=6.4, 12.0$ Hz, CH_2), 4.39 (1H, d, $J=10.8$ Hz, CH_2), 4.56 (1H, d, $J=10.8$ Hz, CH_2), 4.73(1H, dd, $J=6.4, 12.0$ Hz, CH_2), 5.29 (1H, s, CH), 5.31 (1H, s, CH)。 LR FAB MS m/z 491.28 (MH^+)。 HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 491.1917 分析値 491.1917 ($\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_{10}$ として)。

4bc と 4bc' の混合物(4bc / 4bc'=1.0) : IR (neat) 1760,1720,1710,1685 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.36 (3H, s, Me), 1.47 (3H, s, Me), 1.54 (3H, s, Me), 1.97 (3H, s, Me), 1.98 (2H, m, CH_2), 2.05 (1H, dd, $J=5.6, 10.8$ Hz, CH_2), 2.23 (1H, d, $J=12.8$ Hz, CH_2), 2.35 (1H, dd, $J=5.6, 10.8$ Hz, CH_2), 2.88 (1H, d, CH_2), 3.20 (1H, dt, $J=10.4$ Hz, CH), 3.28 (1H, s, CH), 3.77 (1H, m, CH_2), 3.90 (2H, m, CH_2), 4.13 (1H, m, CH_2), 4.35 (1H, m, CH_2), 4.37(1H, m, CH_2), 4.37 (1H, m, CH_2) 4.52 (1H, ddd, $J=2.0, 7.6, 12$ Hz, CH_2), 4.95 (1H, s, CH), 5.31 (1H, s, CH)。 LR FAB MS m/z 491.28 (MH^+)。 HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 491.1917 分析値 491.1965 ($\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_{10}$ として)。

2,16,18,28-テトラメチル-3,7,11,15,20,23,26-ヘプタオキサペンタシクロ [26.12,28.1^{16,18}.0.0^{1,6}.0^{12,17}] トリアコンタ-5,12-ジエン-4,14,19,27-テトラオン(3bd and 3bd') 2,14,19,29-テトラメチル-3,7,11,15,21,24,27-ヘプタオキサペンタシクロ [27.1^{2,29}.0.0^{1,6}.0^{12,17}.0^{12,19}] トリアコンタ-5,13-ジエン-4,16,20,28-テトラオン(4bd and 4bd') : 1b(584mg, 2.0mmol)と 2d(727mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(3bd,3bd') (収量 68mg, 収率 6%) を得た、一方 2-ピロンの 5,6-3,4-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(4bd,4bd') (収量 75mg, 収率 7%) も得た。

3bd と 3bd' の混合物(3bd / 3bd'=1.0) : IR (neat) 1735, 1720 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.33, 1.34 (6H, s, Me), 1.53(6H, s, Me), 2.20 (2H, m, CH_2), 2.27 (2H, d, J = 13.2 Hz, CH_2), 2.76 (2H, d, J = 13.2 Hz, CH_2), 3.38 (1H, s, CH), 3.73 (1H, s, CH), 4.09 (4H, m, CH_2), 4.25 (1H, t, J = 4.4, 12.4Hz, CH_2), 4.36 (1H, t, J = 4.4, 12.4 Hz, CH_2), 5.33 (1H, s, CH), 5.34 (1H, s, CH)。 LR FAB MS m/z 535 (MH^+)。 HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 535.2179 分析値 535.2156 ($\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_{11}$ として)。

4bd と 4bd' の混合物(4bd / 4bd'=1.0) : IR (KBr) 1764, 1736, 1715, 1685 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.34, 1.34 (3H, s, Me), 1.44, 1.45 (3H, s, Me), 1.51, 1.52 (3H, s, Me), 1.92, 1.93 (3H, s, Me), 1.97, 1.98 (2H, m, CH_2), 2.05 (1H, dd, J = 5.6, 10.4 Hz, CH_2), 2.24, 2.26 (1H, d, J = 12.8 Hz, CH_2), 2.29, 2.30 (1H, dd, J = 5.6, 10.4 Hz, CH_2), 2.81, 2.83 (1H, d, J = 12.8 Hz, CH_2), 3.17 (1H, t, J = 10.4 Hz CH), 3.30 (1H, s, CH), 3.70 (1H, m, CH_2), 3.72 (4H, m, CH_2), 3.95 (1H, m, CH_2), 4.05 (1H, m, CH_2), 4.12 (4H, dd, J = 6.8, 14.0 Hz, CH_2), 4.27, 4.28 (1H, m, CH_2), 4.30 (1H, m, CH_2), 4.40 (1H, m, CH_2), 4.46, 4.48 (1H, ddd, J = 2.0, 7.6, 12.0 Hz, CH_2), 5.28, 5.31 (2H, s, CH)。 LR FAB MS m/z 535 (MH^+)。 HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 535.2179 分析値 535.2173 ($\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_{11}$ として)。

2,16,18,31-テトラメチル-3,7,11,15,20,23,26,29-オクタオキサペンタシクロ [29.12,31.116,18.0.01,6.012,17] トリトリアコンタ-5,12-ジエン-4,14,19,30-テトラオン (3be and 3be') 2,14,19,32-テトラメチル-3,7,11,15,21,24,27,30-オクタオキサペンタシクロ [30.12,33.0.01,6.012,17.012,19] トリトリアコンタ-5,13-ジエン-4,16,20,31-テトラオン(4be and 4be') : 1b(584mg, 2.0mmol)と 2e(859mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 24 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(3be,3be') (収量 78mg, 収率 7%)を得た、一方、2-ピロンの 5,6-3,4-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(4be,4be') (収量 143mg, 収率 12%) も得た。

3be と 3be' の混合物(3be / 3be'=1.0) : IR (neat) 1738, 1709 cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.31, 1.33 (6H, s, Me), 1.49(6H, s, Me), 2.24, 2.26 (2H, m, CH_2), 2.28 (2H, d, $J=13.2$ Hz, CH_2), 2.75 (2H, d, $J=13.2$ Hz, CH_2), 3.32, 3.36 (2H, s, CH), 3.61, 3.62 (4H, m, CH_2), 4.06, 4.07 (4H, t, $J=6.4$ Hz, CH_2), 4.19 (2H, t, $J=4.4, 12.4$ Hz, CH_2), 4.35 (2H, t, $J=4.4, 12.4$ Hz, CH_2), 5.31 (2H, s, CH)。LR FAB MS m/z 579.35 (MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 579.2442 分析値 579.2465 ($\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{O}_{12}$ として)。

4be と 4be' の混合物(4be / 4be'=1.0) : IR (neat) 1760, 1727, 1711, 1685 cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.28, 1.29 (3H, s, Me), 1.44, 1.45 (3H, s, Me), 1.51, 1.52 (3H, s, Me), 1.93, 1.94 (3H, s, Me), 1.96, 1.97 (2H, m, CH_2), 2.05 (1H, dd, $J=5.6, 10.8$ Hz, CH_2), 2.25 (1H, d, $J=13.2$ Hz, CH_2), 2.30, 2.31 (1H, dd, $J=5.6, 10.8$ Hz, CH_2), 2.79, 2.81 (1H, dd, $J=1.6, 13.2$ Hz, CH_2), 3.15 (1H, dt, $J=10.4$ Hz CH), 3.29, 3.30 (1H, s, CH), 3.64 (4H, m, CH_2), 3.76, 3.78 (4H, m, CH_2), 4.01, 4.03 (2H, m, CH_2), 4.30 (1H, m, CH_2), 4.30 (1H, m, CH_2), 4.33 (1H, m, CH_2), 4.33 (1H, m, CH_2), 4.43 (1H, m, CH_2), 4.55, 4.57 (1H, ddd, $J=2.0, 7.6, 12.0$ Hz, CH_2), 5.30 (2H, s, CH)。LR FAB MS

m/z 579.39 (MH⁺). HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 579.2442 分析値 579.2441
C₂₉H₃₉O₁₂として)。

2,17,19,26-テトラメチル-3,7,12,16,21,24-ヘキサオキサペンタシクロ
[24.1^{2,26}.1^{17,19}.0.0^{1,6}.0^{13,18}] **オクタコサ-5,13-ジエン-4,15,20,25-テトラオン(3cc and**
3cc') **3,15,20,27-テトラメチル-3,7,12,16,21,24-ヘキサオキサペンタシクロ**
[25.1^{2,26}.0.0^{1,6}.0^{13,18}.0^{13,19}] **オクタコサ-5,14-ジエン-4,17,21,26-テトラオン (4cc and**
4cc') : **1c**(612mg, 2.0mmol)と **2c**(594mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベン
ゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 15 時間
光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー
を行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオ
レフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(**3cc,3cc'**) (収量 156mg, 収率
16%)を得た、一方 2-ピロンの 5,6-3,4-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合
物の 1:1 混合物(**4cc,4cc'**) (収量 96mg, 収率 9%) も得た。

3cc と **3cc'** の混合物(**3cc / 3cc'**=1.0) : IR (neat) 1735, 1710cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃)
δ1.31 (6H, s, Me), 1.53 (6H, s, Me), 2.32 (4H, m, CH₂), 2.70 (2H, d, CH₂), 2.82 (2H,
d, CH₂), 3.42 (1H, s, CH), 3.44 (1H, s, CH), 3.97 (4H, m, CH₂), 4.38 (4H, dd, CH₂),
5.31 (2H, s, CH)。LR FAB MS m/z 505.27 (MH⁺)。

4cc と **4cc'** の混合物(**4cc / 4cc'**=1.0) : IR (neat) 1768, 1719, 1705, 1690cm⁻¹. ¹H
NMR (CDCl₃) δ 1.32 (3H, s, Me), 1.33 (3H, s, Me), 1.54 (3H, s, Me), 1.88 (2H, m,
CH₂), 2.10 (2H, m, CH₂), 2.19 (3H, s, Me), 2.30 (2H, d, CH₂), 2.77 (2H, dd, CH₂),
2.82 (1H, dt, CH), 3.32 (1H, s, CH), 3.37 (2H, m, CH₂), 3.95 (2H, m, CH₂), 4.33-4.58
(4H, m, CH₂), 5.31(2H, s, CH)。LR FAB MS m/z 505.21 (MH⁺)。HR FAB MS
(MH⁺) ; 計算値 505.2074 分析値 505.2077 (C₂₆H₃₃O₁₀として)。

2,17,19,29-テトラメチル-3,7,12,16,21,24,27-ヘプタオキサペンタシクロ
[27.1^{2,29}.1^{17,19}.0.0^{1,6}.0^{13,18}] **ヘントリアコンタ-5,13-ジエン-4,15,20,28-テトラオン**

(3cd and 3cd') : **1c**(612mg, 2.0mmol)と **2d**(727mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 15 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(**3cd,3cd'**) (収量 64mg, 収率 6%) を得た。

3cd と **3cd'** の混合物(**3cd / 3cd'**=1.0) : IR (neat) 1735, 1720 cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.31, 1.34 (6H, s, Me), 1.53, 1.54 (6H, s, Me), 1.80 (2H, m, CH_2), 2.15 (2H, m, CH_2), 2.27, 2.30 (2H, d, $J = 13.2$ Hz, CH_2), 2.76, 2.80 (2H, d, $J = 13.2$ Hz, CH_2), 3.34 (2H, s, CH), 3.73 (4H, m, CH_2), 3.96 (2H, m, CH_2), 3.98 (2H, m, CH_2), 4.29 (2H, dd, $J = 4.4, 12.4$ Hz CH_2), 4.37 (2H, dd, $J = 4.4, 12.4$ Hz CH_2), 5.21(1H, s, CH), 5.29 (1H, s, CH)。LR FAB MS m/z 549.26 (MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 549.2336 分析値 549.2332 ($\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{O}_{11}$ として)。

2,17,19,32-テトラメチル-3,7,12,16,21,24,27,30-オクタオキサペンタシクロ[30.12,32.117,19.0.0]4,6.0[13,18] テトラトリアコンタ-5,13-ジエン-4,15,20,31-テトラオン (**3ce and 3ce'**) : **1c**(612mg, 2.0mmol)と **2e**(859mg, 3.0mmol)と(モル比=2:3)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 15 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(**3ce,3ce'**) (収量 272mg, 収率 22%) を得た。

3ce と **3ce'** の混合物(**3ce / 3ce'**=1.0) : IR (neat) 1730, 1720 cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.33 (6H, s, Me), 1.52 (3H, s, Me), 1.55 (3H, s, Me) 1.89 (2H, m, CH_2), 2.10 (2H, m, CH_2), 2.31 (2H, d, $J = 13.2$ Hz, CH_2), 2.77 (2H, d, $J = 13.2$ Hz, CH_2), 3.34 (2H, s, CH), 3.43 (2H, s, CH), 3.63 (4H, m, CH_2), 3.72 (4H, m, CH_2), 3.97 (2H, m, CH_2), 4.11 (2H, m, CH_2), 4.30 (2H, m, CH_2), 4.42 (2H, m, CH_2), 5.31 (2H, s, CH)。LR FAB

MS m/z 593.22 (MH⁺). HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 593.2598 分析値 593.2609 (C₃₀H₄₁O₁₂として)。

2,16-ジメチル-20,22-ジアザ-3,7,11,15-テトラオキサペンタミクロ [22.12,24.116,18.0.0^{1,6}.0^{12,17}]ヘキサコサ-5,12-ジエン-4,14,19,23-テトラオン(18-*exo*, 24-*exo* 付加体 C₂ 対称体) (3bf and 3bf') : 1b(930mg, 3.20mmol)と 2f(690mg, 4.48mmol)と(モル比=5:7)および増感剤のベンゾフェノのアセトニトリル溶液(20mM)、を窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 18 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 5,6-5',6'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(3bf,3bf') (収量 80mg, 収率 6%) を得た。

3bf と 3bf' の混合物(3bf / 3bf'=1.0) : IR (neat) 1681, 1705cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃) δ1.53 (6H, s, Me), 2.14 (2H, t, J = 6.0 Hz, CH₂), 2.47 (2H, dd, J = 8.4, 12.4 Hz, CH₂), 2.56 (2H, dd, J = 8.4, 12.4 Hz, CH₂), 3.00 (2H, q, J = 8.4 Hz, CH₂), 3.24 (2H, s, CH), 3.97 (4H, m, CH₂), 4.60 (2H, t, J = 6.4 Hz, CH₂), 5.19 (2H, s, CH), 6.78 (2H, t, J = 6.4 Hz, CH₂). LR FAB MS m/z 447.3 (MH⁺). HR FAB MS (MH⁺) ; 計算値 447.1767 分析値 447.1765 (C₂₂H₂₇N₂O₈として)。

参考文献

- 1) H. Miyauchi, C. Ikematsu, T. Shimazaki, S. Kato, T. Shinmyozu, T. Shimo, K. Somekawa, *Tetrahedron*, **64**, 4108 (2008).
- 2) H. M. Zhang, K. Kawabata, H. Miyauchi, T. Shimo, *Heterocycles*, **85**, 333 (2012).
- 3) Y. Itoh, T. Yoshinaga, H. Nishino, *Tetrahedron*, **66**, 2683(2010).
- 4) T. Shimo, S. Ueda, T. Suishu, K. Somekawa, *J. Heterocyclic Chem.*, **32**, 727 (1995).

第 3 章 ジ-2-ピロン類と電子豊富型 α,ω -ジオレフィン類の光反応

3.1 緒言

第 2 章ではメチレン鎖長の異なるジ-2-ピロン類と電子不足型 α,ω -ジオレフィンの光反応を検討し、2 箇所の 2-ピロンの 5,6 位とジ-ジオレフィンが連続的に[2+2]付加した大環状化合物(17 員環~24 員環)または 2-ピロンの 5,6 位および 3,4 位とジ-ジオレフィンが連続的に[2+2]付加した大環状化合物を与えることが明らかになった¹⁾。なお、ポリメチレンジオキシ-ジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類との光反応ではオキセタンが生成することが報告されている²⁾。本章では、ジ-2-ピロン類と電子豊富な α,ω -ジオレフィンの光反応を検討した。

3.2 ジ-2-ピロン類と(エチレングリコール)ジビニルエーテル類の光反応

メチレン鎖長が 2 個($m=2$)のジ-2-ピロン(**1a**)とジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル(**2g**) (モル比=1.0:2.0)および増感剤のベンゾフェノンのアセトニトリル溶液 (20mM)を、窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 48 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、2-ピロンの 3,4-3',4'-位にジオレフィンが[2+2]付加した 15 員環の大環状化合物(**5ag** 収率 12%, **5ag'** 収率 2%)を得た(Scheme 3-1)。**1c** と **2g** の反応も同様な結果であったが(Table 3-1)、**1b,d,e** と **2g** の反応では大環状化合物は得られず、**1b-e** の分子内[2+2]付加体 **6b,7b-e**³⁾が得られた。

Scheme 3-1

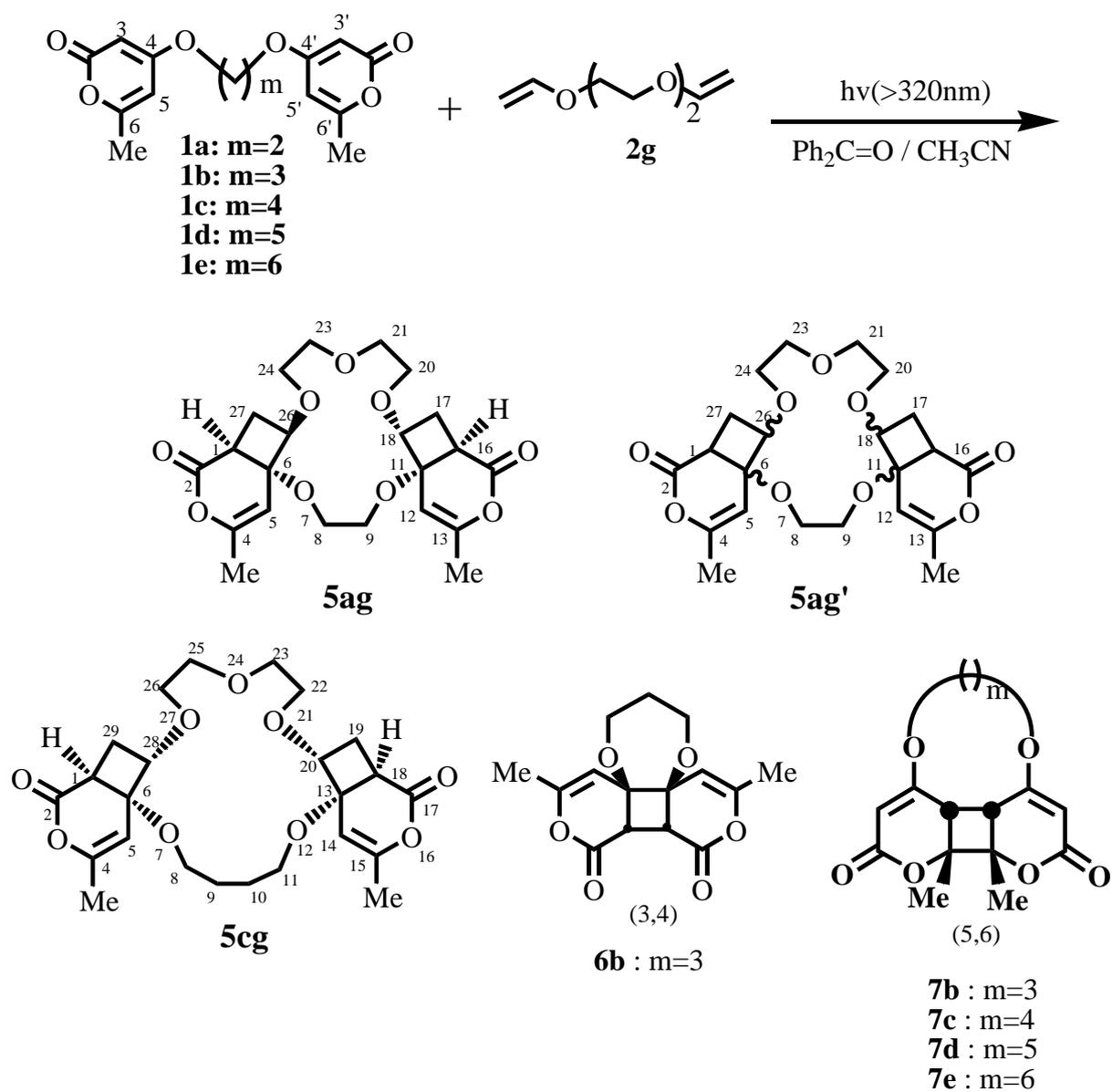


Table 3-1 Photoreaction of di-2-pyrone (1a-e) with di(ethyleneglycol)divinyl ether (2g).

di-2-pyrone	1/2g molar ratio	conc. of 1 (mM)	irradiation time (h)	product (yield, %)
1a	1:2	20	48	5ag(12),5ag' (2)
1b	2:3	20	16	6b (5), 7b (8)
1c	2:3	10	20	5cg (2),7c (3)
1d	2:3	20	36	7d (22)
1e	2:3	10	48	7e (23)

5agには¹H NMRより δ 5.2と4.8に5-Hと12-Hに帰属されるオレフィン性プロトンがみられることから、5agは1aの3,4位でのダブル[2+2]付加体と推定された。シクロブタン環の立体構造は12-Hと18-H及び5-Hと26-HのNOE測定により18-exo-26-endo[2+2]付加体と判断した。5agは酢酸エチルを用いた再結晶により単結晶をとって得られたので、そのX線結晶構造解析の結果をFigure 3-1およびTable 3-2に示す⁴⁾。なお、5ag'は5agジアステレオ異性体と推定された。

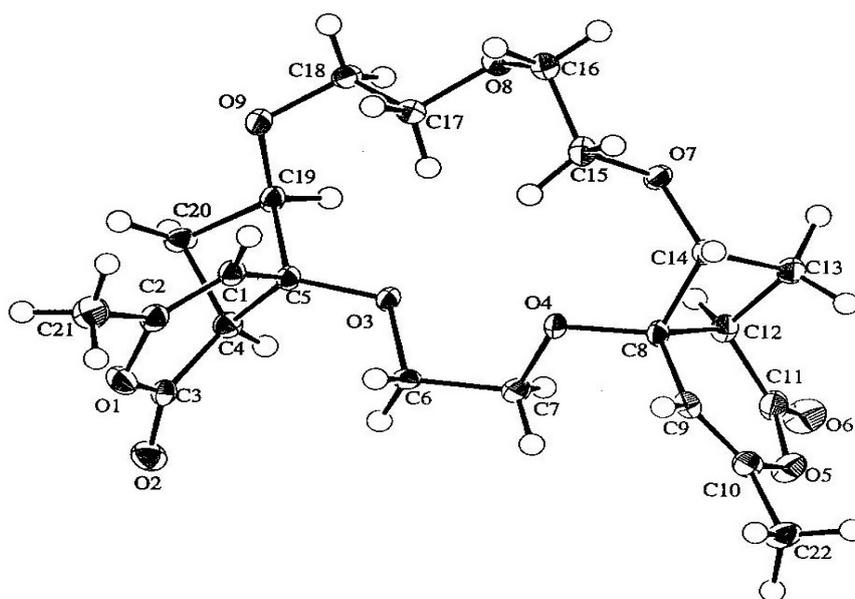


Figure 3-1 ORTEP drawing of compound 5ag.

Table 3-2 Crystal data and structure refinement for **5ag**.

Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ O ₉	
Formula weight	436.45	
Crystal Color, Habit	colorless, platelet	
Crystal Dimensions	0.10 x 0.20 x 0.10 mm	
Crystal System	triclinic	
Lattice Type	Primitive	
No. of Reflections Used for Unit Cell Determination (2 θ range)	5543(5.2 – 54.9°)	
Indexing Images	2 oscillations at 8.3minutes	
Camera Radius	127.40mm	
Lattice Parameters	a = 11.675(1) Å	α =104.543(2) °
	b = 12.054(2) Å	β = 95.340(3) °
	c = 8.733(1) Å	γ = 110.453(4) °
		V=1092.3(2) Å ³
Space group	P–1(#2)	
Z value	2	
Density (calculated)	1.324 g/cm ³	
F(000)	462.00	
μ (MoK α)	1.03 cm ⁻¹	

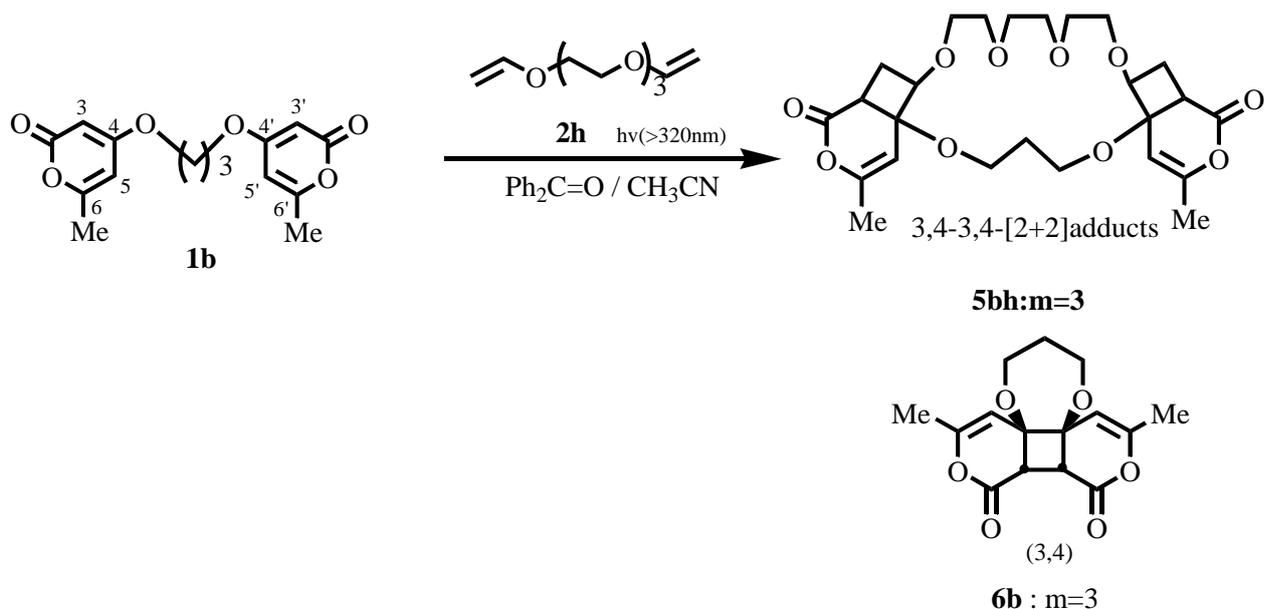
Diffractometer	Rigaku RAXIS – RAPID Imaging Plate
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) graphite monochromated
Temperature	-180.0°C
Voltage, Current	50kV, 40mA
Collimator Size	0.8mm
Detector Aperture	270.0mmx256.0mm
Data Images	74exposures at 5.0 minutes per degree
Oscillation Range ($\phi = 0.0^\circ, \chi = 45.0^\circ$)	ω 130.0-190.0° with 3.0° step
Oscillation Range ($\phi = 180.0^\circ, \chi = 45.0^\circ$)	ω 0.0-162.0° with 3.0° step
Camera Radius	0.100 mm
$2\theta_{max}$	55.0°
No. of Reflections Measured	Total: 7762 Unique: 4513 ($R_{int} = 0.049$)
Corrections	Lorentz-polarization Absorption (trans. Factors: 0.7787 – 0.9898) Secondary Extinction (coefficient: 1.92938 – 06)
Structure Solution	Direct Methods(SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
No. Observations($I > 3.00 \sigma(I)$)	2639
No. Variables	393

Reflection /Parameter Ratio	6.72
Residuals: R; Rw	0.049 ; 0.073
Residuals: R1	0.049
No. of Reflections to calc R1	2639
Goodness of Fit Indicator	1.16
Max Shift/Error in Final Cycle	0.006
Maximum peak in Final Diff. Map	0.33 $e / \text{\AA}^3$
Minimum peak in Final Diff. Map	-0.35 $e / \text{\AA}^3$

1c と **2g** の生成物である **5cg** については、連続的な分子間-分子内反応が起こり、両ピロン環の 3,4 位とジオレフィンとが[2+2]ダブル付加した大環状化合物 (17 員環) を推定した。¹H NMR よりオレフィン性プロトンは δ 4.8 に 1 種類しかみられず、¹³C-NMR から **5cg** の全炭素数 24 の半分の 12 本のピークがあらわれたことから対称性の良い構造と考えられる。シクロブタン環の立体構造は 14-H と 20-H の NOE 測定により 20-exo-28-endo[2+2]付加体と推定した。

次に、ジ-2-ピロン(**1b**)とトリ(エチレングリコール)ジビニルエテール(**2h**)との16時間の光増感反応では分子間-分子内反応により、両ピロン環の3,4位とジオレフィンとが[2+2]ダブル付加した大環状化合物(**5bh**)(19員環)が6%の収率で得られ、**1b**の分子内[2+2]付加体**6b**が19%の収率で得られた(Scheme 3-2)。

Scheme 3-2



3.3 分子軌道 (MO) 法を用いた反応機構の考察

2章のジ-2-ピロン類(**1**)とメタクリラートタイプのジオレフィン(**2a-f**)との光反応では5,6-5,6-[2+2]付加体(**3**)(主生成物)と5,6-3,4-[2+2]付加体(**4**)が生成した¹⁾。一方、3章の**1**とビニルエーテルタイプのジオレフィン(**2g,h**)との反応では、3,4-3,4-[2+2]付加体(**5**)が生成した。Scheme 3-3にそれらの結果をまとめた。ここでは、PM5レベルの分子軌道(MO)法解析⁵⁾により大環状化合物**3**、**4**、**5**のそれぞれが得られる反応機構について考察した。MO法による反応機構の解析は有効な手段となっている^{6,7)}。

Scheme 3-3

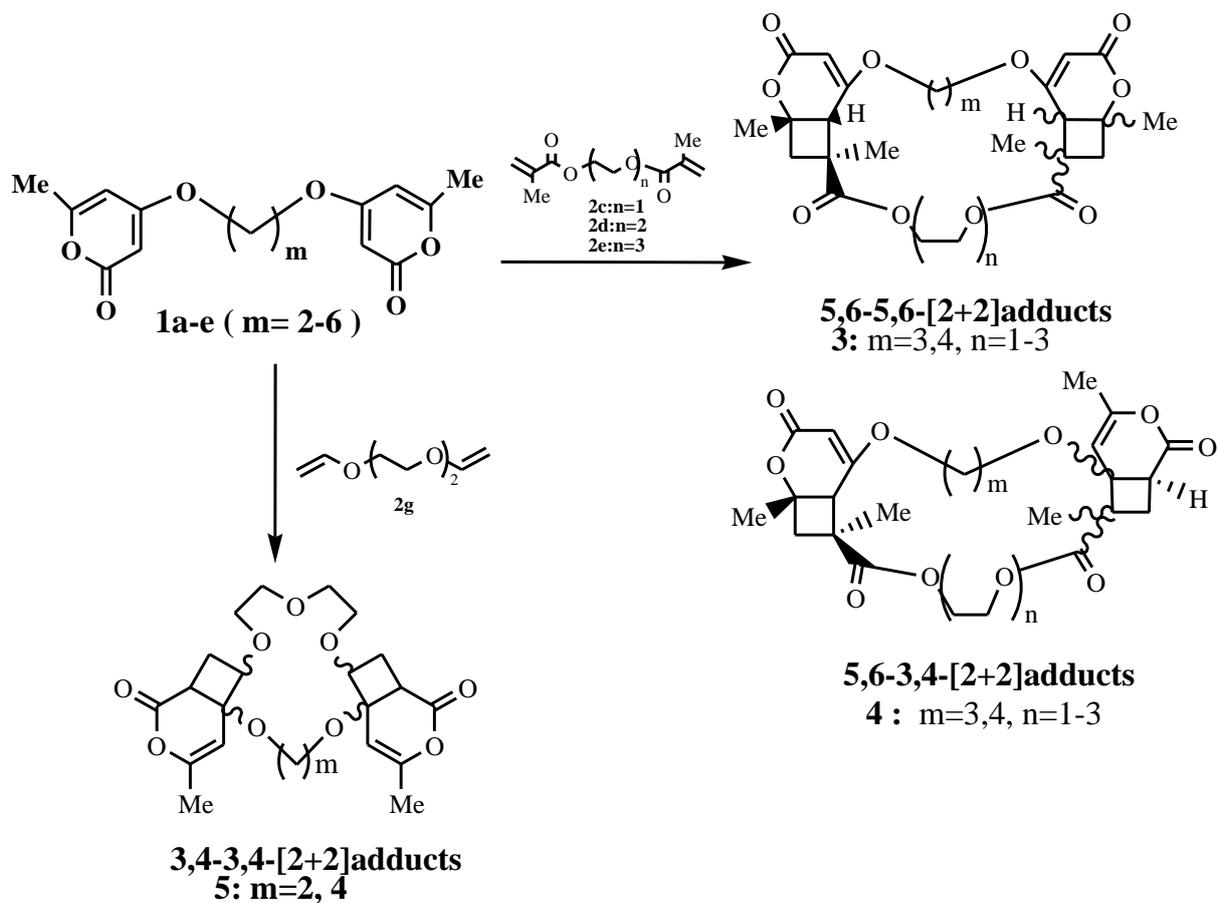


Figure 3-2 は MOPAC PM5 レベルによる三重項励起状態の 2-ピロン(1) の HSOMO (Higher singly occupied MO), LSOMO (Lower singly occupied MO)および基底状態のオレフィン(2a-e, 2g,h)のフロンティア分子軌道解析結果の相関図を示している。

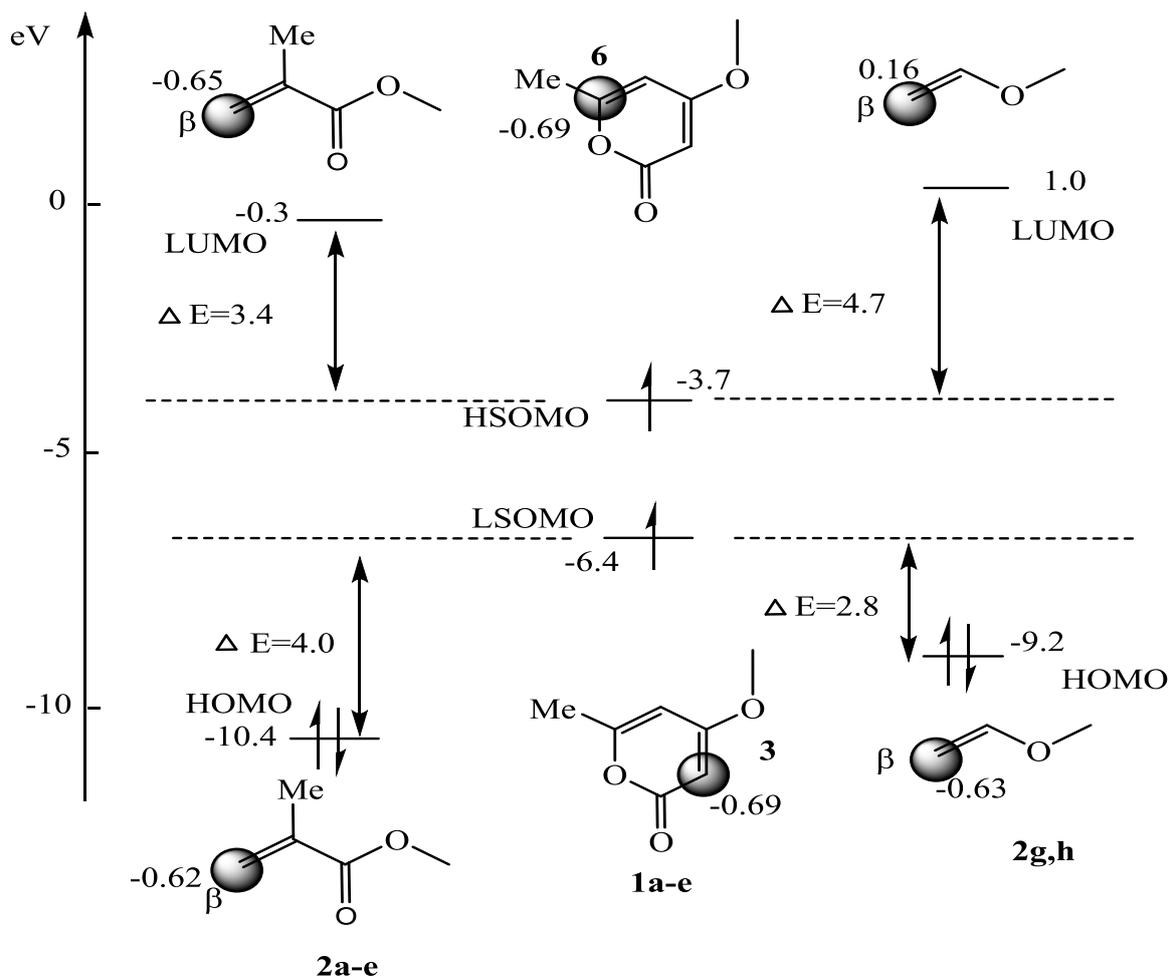
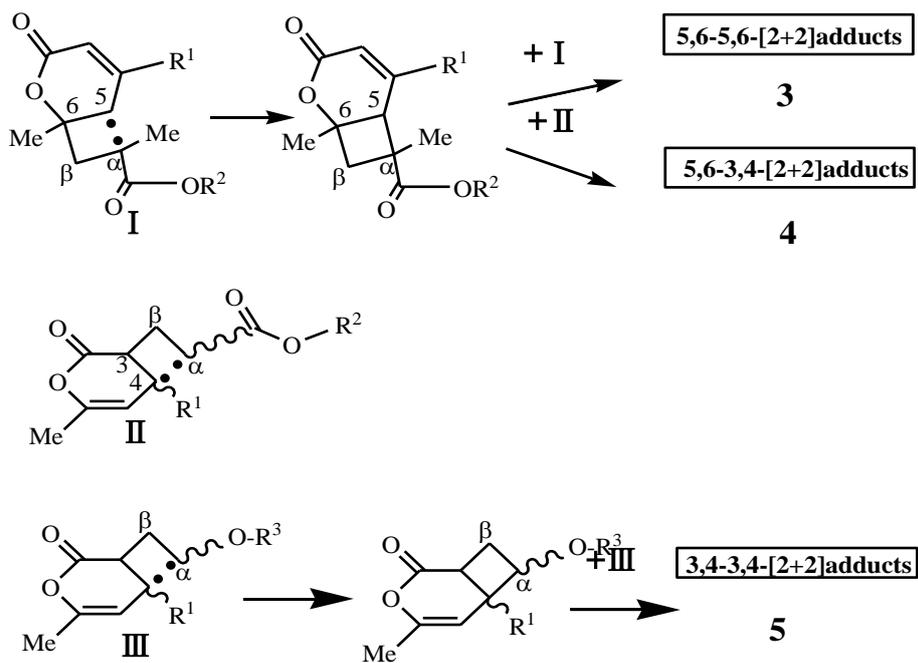


Figure 3-2 Estimated energies and coefficients of triplet 2-pyrones (1) and ground state diolefins (2a-e,2f,g) by means of PM5 level.

まず、5,6-5,6-[2+2]付加体(3)および 3,4-3,4-[2+2]付加体(5)の生成機構について説明する。Figure 3-2 より、三重項励起した 2-ピロンとエステル基をもつ **2a-e** との反応ではエネルギー差の小さい HSOMO(1)–LUMO(2a-e)の軌道相互作用により、軌道係数の大きい 2-ピロン環の 6 位とオレフィンのβ-位との付加が優先的に起こると説明される。このことから、一点目(分子間)の付加体は中間体 I を経て 5,6-位で起こり、さらに、同様な 5,6 位付加が起こり、ジオレフィン類(2a-e)の反応では 5,6-5,6-付加体(3)が生成した。一方、二重結合の隣にエーテル酸素をもつ **2g,h** との反応では、エネルギー差の小さい LSOMO(1)–HOMO(2g,h)の軌道相互作用により、軌道係数の大きな 2-ピロン環の 3 位とオレフィンのβ-位との付加が優先的に起こり、中間体 III が生成する。さらに、同様な 3,4 位付加が起こり、ジオレフィン類(2g,h)との反応では 3,4-3,4-付加体(5)が生成した(Scheme 3-4)。

Scheme 3-4



次に、5,6-3,4-[2+2]付加体 **4** の生成について述べる。以下に化学反応性を評価する式(1)を示す⁸⁾。この式のフロンティア軌道項(後半の部分)の値を計算するために、前述の計算結果を代入した($\Delta\varepsilon$:フロンティア軌道エネルギー, C :軌道係数)。計算した結果を Table 3-3 に示す。

$$\Delta E = -\frac{Q_i Q_r}{\varepsilon R} + \frac{2\beta \cdot 2(C_i \cdot C_r)^2}{E_{HOMO(i)} - E_{LUMO(r)}} \quad \dots(1)$$

Table 3-3. Estimated frontier orbital interactions between 1 and 2 by the PM5 calculation (γ 2/eV).

Position	2a-e		2g,h	
	C6-C β ^{a)}	C3-C β ^{b)}	C6-C β	C3-C β
$\Delta\varepsilon = E_{HOMO(i)} - E_{LUMO(r)}$	3.4	4.5	4.7	2.8
$(C_i C_r)^2 / \Delta\varepsilon$	0.059	0.049	0.003	0.067

a) left: HSOMO (1) - LUMO (2). b) right: LSOMO (1) - HOMO (2).

この結果から、エステル基をもつ **2a-e** では、C6-C β 、C3-C β のフロンティア軌道項(C_iC_r)²/Δε)の値が近くなった。このことから、**1** と **2a-e** の光反応の主生成物は5,6-5,6-[2+2]付加体(**3**)ではあるが、中間体 **I** と中間体 **II** を経て5,6-3,4-[2+2]付加体(**4**)も生成したことが説明される(Scheme 3-4)。

次に、ジ-2-ピロンの2種類の分子内[2+2]付加体(**6**: 3,4-3,4-付加体, **7**: 5,6-5-6 付加体)の生成について考察する。Figure 3-3 に4-メトキシ-6-メチル-2-ピロンのフロンティア分子軌道のエネルギーと係数を示す。Table 3-4 に2-ピロンの三重項状態と基底状態フロンティア軌道の相互作用(γ^2/eV)を示す。

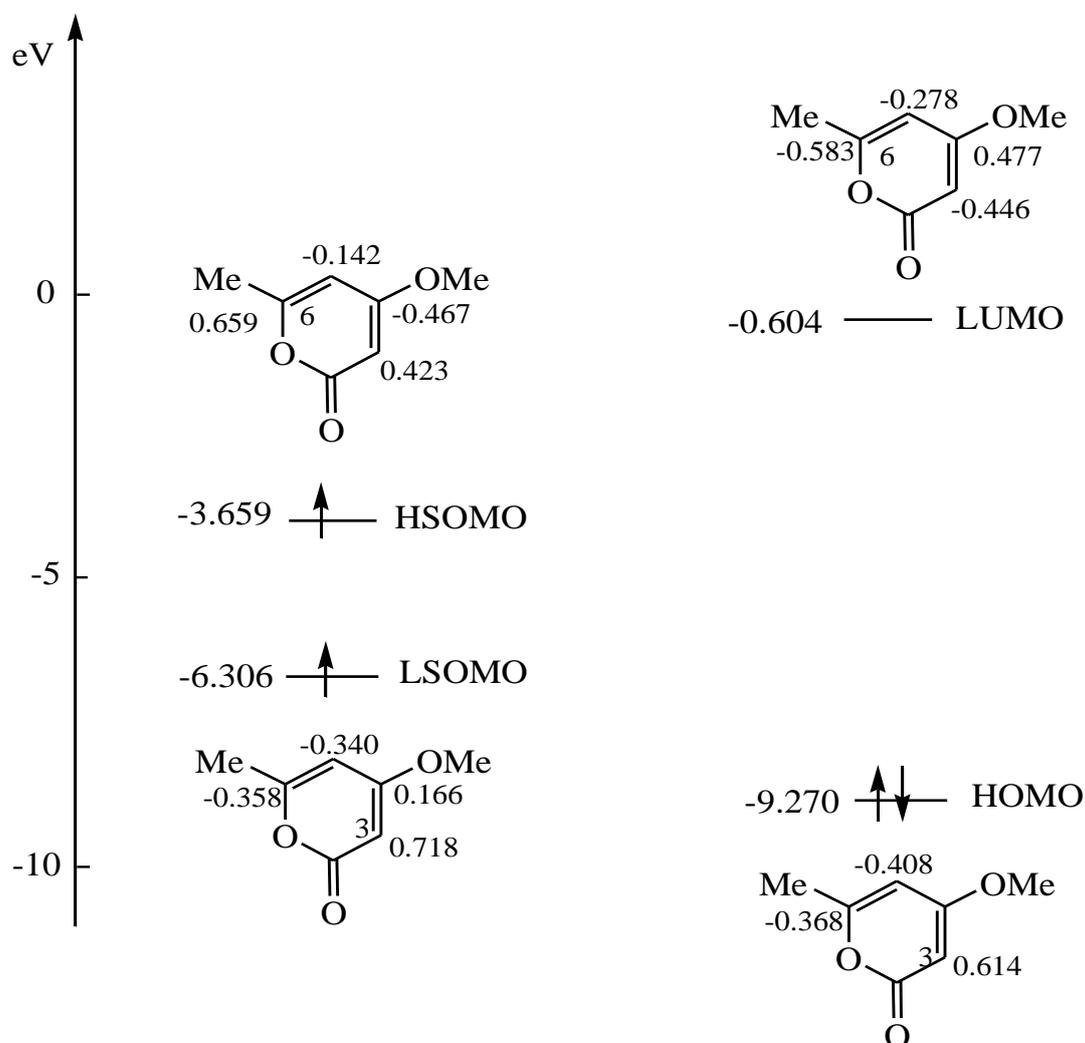
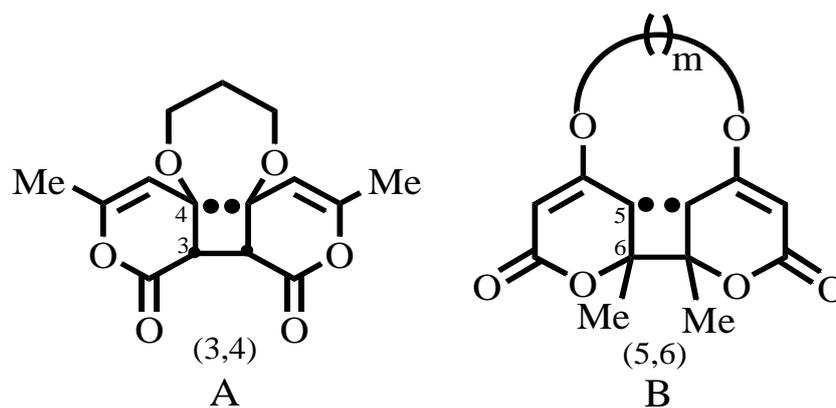


Figure 3-3 Estimated energies and coefficients of 4-methoxy-6-methyl-2-pyrone.

Table 3-4. Estimated frontier interactions between 4-methoxy-6-methyl-2-pyrone by the PM3-CI calculation (γ^2/eV).

	C6-C6' (HSOMO-LUMO)	C3-C3' (LSOMO-HOMO)
$(C_i C_r)^2/\Delta\epsilon$	0.0483	0.0656

フロンティア軌道相互作用の大きさ($(C_i C_r)^2/\Delta\epsilon$)は、C3(LSOMO)-C3'(HOMO)間が大きい傾にあるので、メチレン鎖長が3個の時はビラジカル中間体 A (Figure 3-4)が優先的に生成し **6b** を与えた と推定される。一方、メチレン鎖長が4個以上の時はビラジカル中間体 A は混み合っ て不安定なために、より混み合いの小さい安定な中間体 B を HSOMO-LUMO 相互作用により与えたことが推定される。



3.4 実験

4,13-ジメチル-3,7,10,14,19,22,25-ヘプタオキサペンタシクロ [25.0.0^{1,6}.0^{11,16}.0^{11,18}]ヘプタコサ-4,12-ジエン-2,15-ジオン(5ag and 5ag') : 1a(557mg,2.0mmol)と増感剤ベンゾフェノン(368mg,2.0mmol)をアセトニトリル 95ml に超音波を使って溶かした。そこに 2g(634mg,4.0mmol)とアセトニトリル 5ml を溶かしたものを加え、それを反応管 4 本に分け、窒素置換後、300W 高圧水銀灯にて光照射(>320nm)を 48 時間行った。反応後、溶媒を減圧留去し、少量のクロロホルムで溶かした反応物をシリカゲルクロマトグラフィーにて分離を行った(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1)。その結果、両ピロン環の 3,4 位とジオレフィンの両末端が光[2+2]環化付加した 15 員環を有する大環状化合物 5ag(107mg、収率 12%)および 5ag'(15mg、収率 2%)を得た。

5ag : mp 174-176°C。IR (KBr) 1760, 1680 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.81 (1H, dd, *J*=10.4, 19.6Hz CH), 1.99 (3H, s, Me), 2.03 (3H, s, Me), 2.10 (1H, m, CH), 2.19 (1H, dd, *J*=10.4, 13.3Hz CH), 2.51 (1H, dd, *J*=8.8, 17.6Hz, CH), 2.67 (1H, t, *J*= 10.4Hz, CH), 3.19 (1H, t, *J*= 10.4Hz, CH), 3.30 (2H, m, CH₂), 3.45~3.59 (6H, m, Me), 3.73 (2H, m, CH₂), 3.90 (1H, t, *J*= 5.6Hz, CH), 3.97(1H, m, CH), 4.16 (2H, t, *J*= 8.4Hz, CH₂), 4.81 (1H, s, CH), 5.22 (1H, s, CH)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ 19.4, 19.8, 26.9, 27.5, 35.0, 40.1, 61.9, 62.3, 69.9, 71.4, 72.2, 76.3, 80.5, 81.0, 97.5, 100.3, 153.2, 167.1, 167.7。 LR FAB MS *m/z* 437(MH⁺)。

5ag' : 粘稠物。 IR (neat) 1760, 1680 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.75 (1H, dd, *J*=10.4, 19.6Hz CH), 1.99 (3H, s, Me), 2.07 (3H, s, Me), 2.09 (1H, m, CH), 2.16 (1H, dd, *J*=10.4, 13.3Hz CH), 2.51 (1H, dd, *J*=8.8, 17.6Hz, CH), 2.76 (1H, t, CH), 3.50~3.90 (16H, m, CH₂), 4.15 (2H, t, *J*= 8.0Hz, CH₂)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ 19.4, 19.8, 26.9, 27.5, 35.0, 40.1, 61.9, 62.3, 69.9, 71.4, 72.2, 76.3, 80.5, 81.0, 97.5, 100.3, 153.2, 167.1, 167.7。 LR FAB MS *m/z* 437(MH⁺)。

4,15-ジメチル-3,7,12,16,21,24,27-ヘプタオキサペンタシクロ [27.0.0^{1,6}.0^{13,18}.0^{13,20}] ノナコサ-4,14-ジエン-2,17-ジオン(5cg) : 1c (1.53g,5.0mmol)と 2g(1.58g,10.0mmol) およびキサントン(0.98g,5.0mmol)のアセトニトリル溶液 (10mM)を加熱して溶かし、10 時間の内部照射を行った。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル)、2-ピロンの 3,4-3',4'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物 (5cg)を(収量 50mg, 収率 2%)得た。

5cg : mp 234-236°C。 IR (KBr) 1760, 1680 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.64 (2H, m, CH), 1.73 (2H, m, CH) 1.98 (6H, s, Me), 2.09 (2H, m, CH), 2.25 (2H, t, *J* = 12.0Hz, CH), 3.18 (2H, m, CH), 3.35 (2H, m, CH), 3.51 (2H, t, *J* = 12.0Hz, CH), 3.63 (2H, m, CH), 3.7~3.85 (8H, m, CH), 4.87 (2H, s, CH)。 ¹³C NMR (CDCl₃) δ 19.4, 26.6, 27.3, 40.1, 62.7, 69.8, 70.4, 75.4, 80.5, 100.8, 152.3, 167.8。 LR FAB MS *m/z* 465(MH⁺)。

4,14-ジメチル-3,7,11,15,20,23,26,29-オクタオキサペンタシクロ [29.0.0^{1,6}.0^{12,17}.0^{12,19}] ヘントリアコンタ-4,13-ジエン-2,16-ジオン(5bh and 5bh') : 1b(585mg,2.0mmol)と 2h(622mg,3.0mmol)および増感剤のベンゾフェノン(366mg,2.0mmol)のジクロロメタン溶液(20mM)を、窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 16 時間光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=1/1→2/1→3/1)、2-ピロンの 3,4-3',4'-位にジオレフィンが[2+2]付加した大環状化合物の 1:1 混合物(5bh,5bh')を(収量 54mg, 収率 6%)得た。

5bh and 5bh' : 粘稠物。 IR (neat) 1760, 1660 cm⁻¹。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.75 (1H, q, *J* = 9.2Hz CH), 2.02, 2.04 (6H, s, Me), 2.13 (2H, t, CH₂), 2.17 (1H, dt, *J* = 5.2, 11.2Hz CH), 2.23 (1H, t, *J* = 11.2Hz CH), 2.50 (1H, q, *J* = 9.2Hz, CH), 2.76 (1H, t, *J* = 9.2Hz, CH), 3.57 (1H, t, *J* = 11.2Hz, CH), 3.58~3.82 (12H, m, CH₂), 3.85 (1H, d, *J* = 5.2Hz, CH₂), 3.93 (4H, m, CH₂), 4.21(1H, t, *J* = 9.2Hz, CH), 4.93 (1H, s, CH), 5.34 (1H, s, CH)。 LR FAB MS *m/z* 495.31(MH⁺)。

参考文献

- 1) H. M. Zhang, K. Kawabata, H. Miyauchi, T. Shimo, *Heterocycles*, **85**, 333 (2012).
- 2) W. Wang, T. Shimo, T. Shinmyozu, T. Iwanaga, K. Somekawa, *Heterocycles*, **68**, 8059 (2005).
- 3) T. Shimo, S. Ueda, T. Suishu, K. Somekawa, *J. Heterocyclic Chem.*, **32**, 727 (1995).
- 4) T. Shimo, K. Uchiyama, M. Yasutake, T. Shinmyozu, K. Somekawa, *Anal. Sci.*, **17**, 1017(2001).
- 5) Y. Odo, T. Shimo, K. Hori, K. Somekawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1209(2002).
- 6) H. I. Omar, T. Shimo, K. Hori, K. Somekawa, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **763**, 115(2006).
- 7) D. Tokunaga, T. Shimo, H. Hashimoto, T. Odo, K. Somekawa, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **6**, 283(2007).
- 8) 福井謙一, フロンティア軌道法入門, **44**, (1986).

第4章 様々な組み合わせによる光反応の検討

4.1 緒言

第2章と第3章ではジ-2-ピロン類と電子不足型および電子豊富型 α,ω -ジオレフィン
の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
わせによる光反応を検討した結果をまとめる。

4.2 メチレン鎖およびベンゼン環を介したジ-2-ピロンを用いた光反応

4.2.1 ジ-2-ピロン類(**1**)とアジピン酸ジビニル(**2i**)の光反応

ジ-2-ピロン(**1b-e**)とアジピン酸ジビニル(**2i**) (モル比=2.0:3.0)および増感剤のベン
ゾフェノンのアセトニトリル溶液 (10mM)を、窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 9 時間
光照射($>320\text{nm}$)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー
を行った。**1b-e** と **2i** との反応では大環状化合物は得られず、**1b-e** の分子内[2+2]付加
体 (**6b**, 10% ; **7c**, 20% ; **7d**, 20% , **7e**, 13%)が得られた(Scheme 4-1)。反応条件と結果
を Table 4-1 に示す。

Scheme 4-1

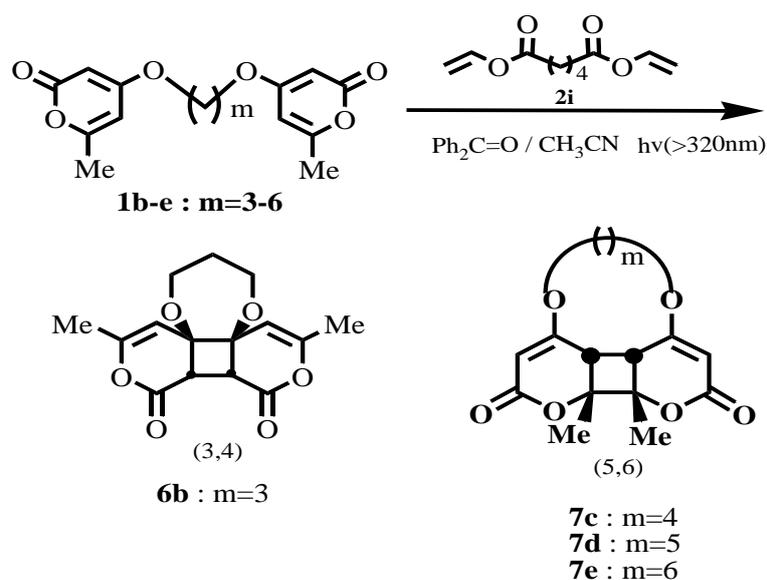


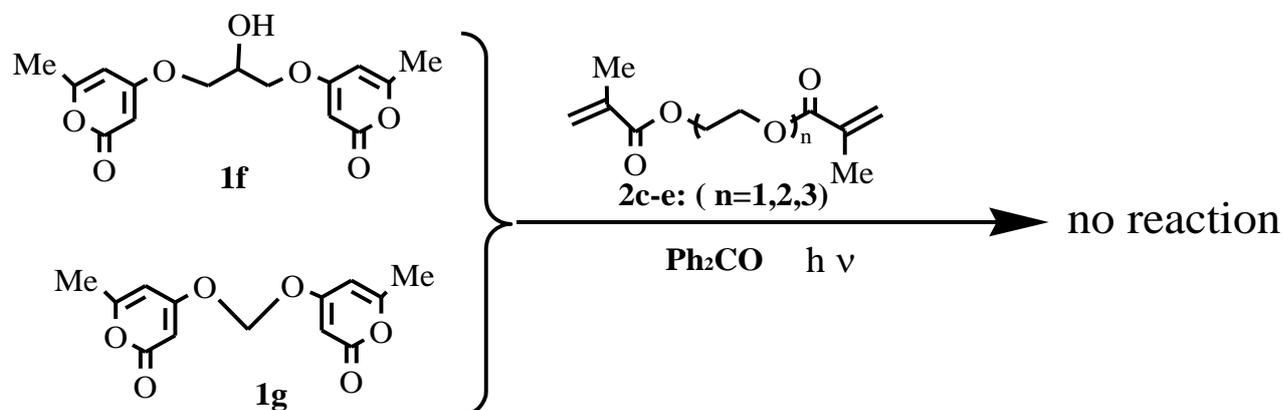
Table 4-1 Photoreaction of di-2-pyrone (1b-e) with (2i).

di-2-pyrone	1/2i Molar ratio	conc. of 1 (mM)	irradiation time (h)	product (yield, %)
1b	2:3	10	9	6b (10)
1c	2:3	10	9	7c (20)
1d	2:3	10	9	7d (20)
1e	2:3	10	9	7e (13)

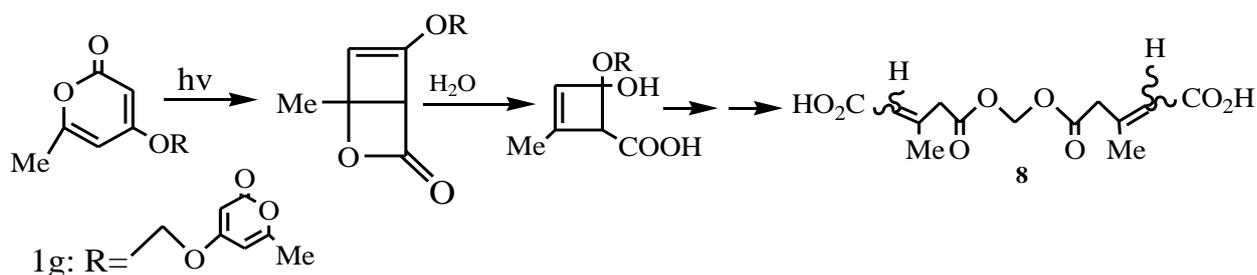
4.2.2 ジ-2-ピロン類とポリエチレングリコールジメタグリラートの光反応

ジ-2-ピロン(**1f**)とポリエチレングリコールジメタグリラート(**2c-e**) (モル比=1.0 : 2.0) および増感剤のベンゾフェノンのアセトニトリル溶液 (20mM)を、窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 6 時間で光照射($\lambda > 320\text{nm}$)した。 $^1\text{H-NMR}$ 測定より **1f** は減少したが **2c-e** はほとんど減少せず、生成物と判断される新ピークは見られなかった(Scheme 4-2)。**1g** とポリエチレングリコールジメタグリラート(**2c-e**)の光反応では同じ操作で 5 時間光照射を行った。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ったが、**1g** と **2c-e** の反応では大環状化合物は得られず、**1g** の光分解物 **8** が微量生成した。**8** は 2-ピロンの原子価異性化を経て生成したものと推定された(Scheme 4-3)。

Scheme 4-2

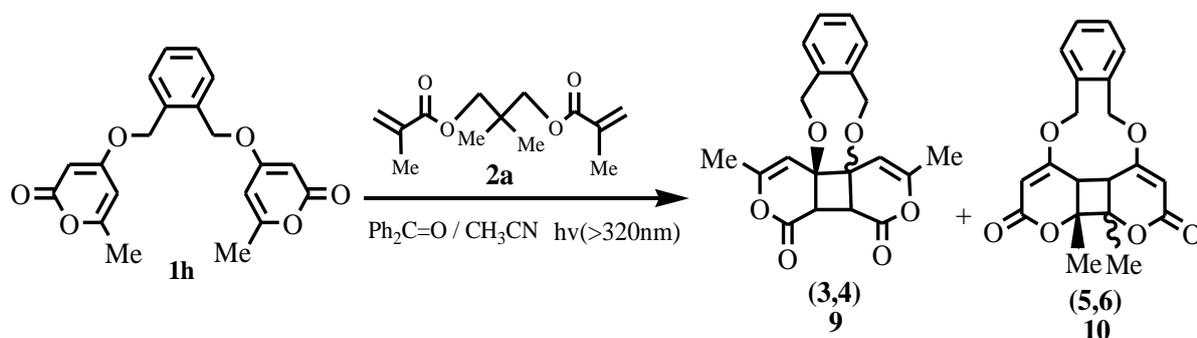


Scheme 4-3

4.2.3 *o*-置換ジ-2-ピロン (**1h**)とジオレフィン類(**2**)の光反応

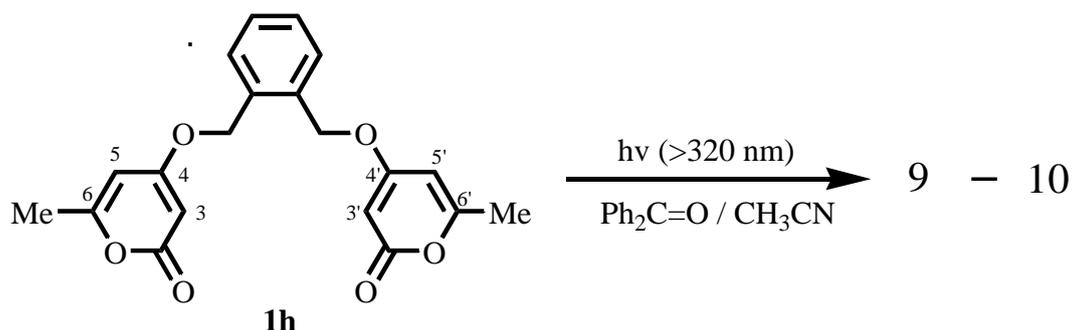
1h(0.25mmol)と増感剤ベンゾフェノン(0.11mmol)をアセトニトリル溶媒 10ml に溶かした。そこへ、**2a**(0.38mmol)のアセトニトリル溶媒 5ml を加えた。窒素置換後、300W-高圧水銀灯に光照射を 24 時間行った。減圧濃縮後、溶媒を留去し、少量クロロホルムで溶かしたものを分取薄層クロマトグラフィーにて分離を行い、**1h** の 3,4 位分子内付加体 **9** (収率 8%)および 5,6 位分子内付加体 **10** (収率 10%)を得た。

Scheme 4-4



次に、**1h** の分子内[2+2]光付加体(**9**(3,4) ; **10**, (5,6))の生成が確認されたので、**1h** の単独光増感反応を行った(Scheme 4-5)。**1h** の濃度 10mM での結果を Table 4-2 に示す。

Scheme 4-5

Table 4-2 Intramolecular photocycloaddition of **1h**.

reaction time (h)	sens. (equiv.)	conversion and product yields (%)*		
		10 mM		
		conv.	9 (3,4)	10 (5,6)
5	1	20	4	4
	0.25	10	2	2
15	1	50	10	12
	0.25	35	5	5

* Estimated from NMR spectral analyses using internal standard (Benzophenone).

次に、**1h** と増感剤を溶媒に溶かし、一方で溶媒にジオレフィン(**2g,h,j**)を溶かして、窒素置換後 300W 高圧水銀灯により光照射を行った(Scheme 4-6)。反応条件と結果を Table 4-3 に示す。

Scheme 4-6

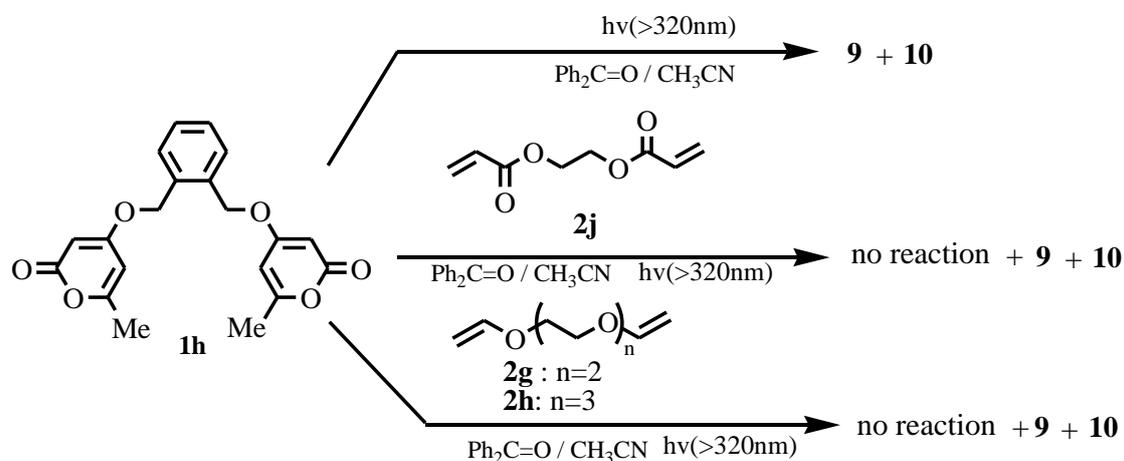


Table 4-3 Photoreaction of *o*-di-2-pyrone (**1h**) with diolefins (**2**).

diolefin	irra. time (h)	conv. of 1h	product yields (%)	
			10mM, dimer ^a	
			9(3,4)	10(5,6)
-	40	80	17	23
2j	9	33	3	4
2g	24	56	6	10
2h	24	48	8	11

^a Estimated from NMR spectral analyses using internal standard (Benzophen

4.3 実験

4.3.1 試薬の調製

6,6'-ジメチル-4,4'-[(3-ヒドロキシ-1,5-ジオキサペンチル)]-ジ-2-ピロン(**1f**) : 4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロン 17.40 g (138×10^{-3} mol) にアセトニトリル 30ml を加えた。1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU) 22.8 g (150×10^{-3} mol) を溶かしたアセトニトリル溶液を加えて還流させた。還流させると同時に、1,3-ジブromo-2-プロパノール 15.0 g (68.8×10^{-3} mol) を溶かしたアセトニトリル溶液を滴下ロートにてゆっくりと加え、その後 48 時間還流を続けた。反応溶液を減圧濃縮し、残渣をクロロホルム 200ml に溶かし、酢酸 40ml と蒸留水 200ml にて未反応分の原料除去を行った。有機相を抽出後、減圧濃縮し、アセトニトリルによる再結晶より **1f** を 6.31 g (収率 30%) 得た。

1f : mp 164-166°C。IR (KBr) 1720, 1640 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.18 (6H, s, Me), 4.03 (2H, dd, $J=5.6, 10.0\text{Hz}$, CH_2), 4.09 (2H, dd, $J=5.6, 10.0\text{Hz}$, CH_2), 4.14 (1H, dt, $J=5.6, 2.4\text{Hz}$, CH), 5.55 (1H, d, $J=2.4\text{Hz}$, CH), 5.59 (1H, d, $J=2.4\text{Hz}$, CH), 6.07 (1H, d, $J=2.4\text{Hz}$, CH)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 19.2, 66.1, 69.7, 87.5, 99.9, 162.4, 163.6, 170.2。 LR FAB MS m/z 309 (MH^+)。 HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 309.0974 分析値 309.0972 ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_7$ として)。元素分析 (%) ; 計算値 C, 58.44 ; H, 5.23 分析値 C, 57.96 ; H, 5.30 ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7$ として)。

6,6'-ジメチル-4,4'-[1,3-ビスオキシメチル]-ジ-2-ピロン(**1g**) : ジブromoメタン 25.0g($144 \times 10^{-3}\text{mol}$) にアセトニトリル溶媒 20ml を加えて還流させた。還流させると同時に 4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロン 7.30g($57.6 \times 10^{-3}\text{mol}$)、さらに DBU 10.6g($70.0 \times 10^{-3}\text{mol}$) を溶かしたアセトニトリル溶液 40ml を滴下ロートで 0.5 時間かけて徐々に加えて、その後 19 時間還流を続けた。反応溶液を減圧濃縮し、クロロホルム 150ml に溶かし、酢酸 10ml と蒸留水 200ml にて未反応分の原料除去を行った。

クロロホルム相を抽出して減圧濃縮後、アセトニトリルにて再結晶をして **1g** を 2.30 g(収率 30%)得た。

1g: mp 155-157°C。IR (KBr) 1720, 1640 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.19 (6H, s, Me), 5.73 (2H, s, CH), 5.96 (2H, s, CH_2), 6.19 (2H, s, CH)。LR FAB MS m/z 265(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 265.0712 分析値 265.0717 ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ として)。

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 (1h) : 4-ヒドロキシ-6-メチル-2-ピロン 5.0 g (40 mmol)とDBU6.0 g (40 mmol)を混合し、アセトニトリル 200 mlに溶かし、 α, α' -ジクロロ- σ -キシレン 3.5 g (20 mmol)をアセトニトリル 25ml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 **1h** を 3.1 g (収率 22 %)得た¹⁾。

1h : mp 189-193°C。IR (KBr) 1742 cm^{-1} 。 ^1H 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, Ar-H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 19.8, 68.5, 88.5, 100.2, 129.5, 129.7, 132.9, 162.5, 164.6, 169.8。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)。

4.3.2 実験法

ジカルボン酸(8) : **1g** (0.1mmol)とポリエチレングリコールジメタグリラート(**2c-e**) (0.2mmol)(モル比=1.0 : 2.0) および増感剤のベンゾフェノンのアセトニトリル溶液(20mM)を、窒素置換後 300w 高圧水銀灯で 5 時間で光照射(>320nm)した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ったが、**1g** と **2c-e** の反応で

は大環状化合物は得られず、**1g** の光分解物 **8** が微量生成した。

8: 粘稠物。IR (neat) 1720, 1640 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.0 (6H, s, Me), 3.8 (4H, s, CH_2), 4.8 (2H, s, CH_2), 5.3, 5.4 (1H, s, CH)。LR FAB MS m/z 301.2(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 301.0923 分析値 301.0956 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_8$ として)。

4,19-ジメチル-3,7,16,20-テトラオキサペンタシクロ [25.0.0^{1,6}.0^{6,17}.0^{9,14}.0^{17,22}] トコサ-4,9,11,13,18-ペンタエン-2,21-ジオン(**9**) 2,21-ジメチル-3,7,16,20-テトラオキサペンタシクロ [25.0.0^{1,6}.0^{2,21}.0^{9,14}.0^{17,22}] トコサ-5,9,11,13,17-ペンタエン-4,19-ジオン (**10**) : **1h**(88.9mg,)と増感剤ベンゾフェノ(20.0mg, 0.11mmol)をアセトニトリル溶媒 10ml に溶かした。そこへ、**2a**(92.1mg, 0.38mmol)のアセトニトリル溶媒 5ml を加えた。窒素置換後 300W-高圧水銀灯に光照射(>320nm)を 24 時間で反応液を減圧濃縮後、少量のクロロホルムで溶かしたものを分取 TLC を行い(展開溶媒:酢酸エチル/ヘキサン=2/1)、**1h** の 3,4 位分子内付加体 **9** (7mg, 収率 8%)および 5,6 位分子内付加体 **10** (10mg, 収率 10%)得た。

9 : mp 217-219 $^{\circ}\text{C}$ 。IR (KBr) 1770, 1695 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.77 (6H, s, Me), 3.71 (2H, s, CH), 4.30 (2H, s, CH), 4.72 (2H, d, $J = 12.8\text{Hz}$, CH_2), 5.33 (2H, d, $J = 12.8\text{Hz}$, CH_2), 7.32 (2H, dd, $J = 5.6, 3.2\text{Hz}$, Ar-H), 7.41 (2H, dd, $J = 5.6, 3.2\text{Hz}$, Ar-H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 19.3, 42.6, 68.1, 79.5, 97.7, 129.2, 130.2, 136.4, 152.1, 164.5。LR FAB MS m/z 355.17(MH^+)。

10 : mp >300 $^{\circ}\text{C}$ 。IR (KBr) 1720, 1645 cm^{-1} 。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.57 (6H, s, Me), 3.23 (2H, s, CH), 4.97 (2H, d, $J = 11.6\text{Hz}$, CH_2), 5.01 (2H, d, $J = 11.6\text{Hz}$, CH_2), 5.48 (2H, s, CH), 7.47 (4H, s, Ar-H)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 23.3, 42.1, 71.4, 81.4, 94.3, 130.2, 131.8, 134.8, 163.9, 167.5。LR FAB MS m/z 355(MH^+)。HR FAB MS (MH^+) ; 計算値 355.1182 分析値 355.1156 ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6$ として)。

参考文献

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

第5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一分野となっている。また、ヘテロ原子を含む共役ジエノン系の光環状付加反応は新しい複素環系を開発する上でも重要な分野である。光反応を利用して両末端に二重結合をもつ異種二分子間での連続的な分子間-分子内[2+2]光付加反応が進行すれば、この光反応で2箇所シクロブタン環をもつ大環状化合物(12員環以上)の合成が可能となる。大環状化合物の合成に光反応が利用された報告は分子内光反応に関してが主流であり、連続的な分子間-分子内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、ヘテロ環共役ジエノンの基本骨格を持つジ-2-ピロン類と α,ω -ジオレフィン類との光反応を検討することにより、新しい反応系の開拓と、異種二分子間の反応性の一般化を目的とした。

第1章では大環状化合物の合成の背景および光反応を用いた近年の報告例を示し、本研究の目的および連続的な[2+2]光付加反応の位置づけを述べた。

第2章では、メチレン鎖長の異なるジ-2-ピロン類と電子不足型 α,ω -ジオレフィン類との光反応について述べた。ジ-2-ピロン類とエチレンオキシ鎖をもたない α,ω -ジオレフィンとの反応では、付加位置および配向選択的に2-ピロン環の5,6位と5,6位にジオレフィンが[2+2]付加したジアステレオ異性体と推定される大環状化合物を与えた。一方、ジ-2-ピロン類とエチレンオキシ鎖をもつ α,ω -ジオレフィンとの反応では、2-ピロン環の5,6位-5,6位[2+2]付加体のほかに5,6位-3,4位付加体も生成した。本章で合成した大環状化合物は17員環から24員環であった。反応機構は分子軌道法を用いて解析され、3章に電子豊富型 α,ω -ジオレフィンとの反応とともにまとめて述べ、合理的に説明された。

第3章では、ジ-2-ピロン類と電子豊富型 α,ω -ジオレフィン類との光反応について述べた。ジ-2-ピロン類とビニルエーテル型のジオレフィンとの反応では、付加位置お

よび配向選択的にジオレフィンとの 2-ピロン環の 3,4 位-3,4 位にジオレフィンが [2+2]付加した 15 員環から 19 員環の大環状化合物を与えた。反応機構は分子軌道法を用いて解析され、ジ-2-ピロンに対する電子不足型ジオレフィンと電子豊富型ジオレフィンの反応機構の違いが明らかになった。

ジ-2-ピロン類と電子豊富型 α,ω -ジオレフィンの光[2+2]付加反応は、第 2 章の電子不足型 α,ω -ジオレフィンの反応よりも反応性は低く、それゆえにジ-2-ピロン類の分子内[2+2]付加体も生成した。付加位置の異なる 2 種類の分子内[2+2]付加反応も分子軌道法を用いて解析された。

第 4 章では、ジ-2-ピロン類と α,ω -ジオレフィン類との光反応では大環状化合物を与えないか、または副反応が進行した事例を述べた。すなわち、メチレン鎖をもつジ-2-ピロン類とアジピン酸ジビニルとの反応およびメチレン鎖中に水酸基を導入したジ-2-ピロンと電子不足型ジオレフィンとの反応では大環状化合物は得られなかった。前者の場合はジオレフィンの二重結合部の電子的な片寄りが小さく、後者では水酸基による立体障害が原因と推察された。また、メチレン鎖が 1 個のジ-2-ピロンは光原子価異性化を経たカルボン酸を与え、*o*-置換ジ-2-ピロンを用いた反応では分子内[2+2]反応が進行した。

以上のように、メチレン鎖長が 2 個以上のジ-2-ピロン類と電子不足型および電子豊富型ジオレフィンとの光反応では、付加位置および配向選択的な光反応が連続的に進行し、大環状化合物を与える組み合わせがあることを明らかにした。光反応による大環状化合物の合成を one-pot で行うためには、両基質の選択や光の波長の選択などが重要であることが明らかになった。なお、合成した大環状化合物には薬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) H. M. Zhang, K. Kawabata, H. Miyauchi, T. Shimo, *Heterocycles*, **85**, 333 (2012).

国内学会

- (1) 張 会敏, 下茂徹朗,

「ジ-2-ピロン類の光 [2+2] 付加を利用した大環状化合物の合成」

化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2011年7月

- (2) 張 会敏, 高橋克弥, 下茂徹朗,

「メチレン鎖を介したジ-2-ピロン類と α,ω -ジオレフィンの光付加による大環状化合物の合成」

日本化学会第92春年会 (2012), 東京, 2012年3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学研究科 板原俊夫教授、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下茂研究室諸氏に感謝し、厚く御礼申し上げます。

付 録

1. 1c 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	U(eq)
C (1)	6085(2)	3108(1)	5491(4)	31(1)
C (2)	6115(1)	2333(1)	6082(3)	22(1)
C (3)	7142(1)	1978(1)	7300(3)	21(1)
C (4)	6986(1)	1227(1)	7734(3)	18(1)
C (5)	5818(1)	874(1)	6907(3)	19(1)
C (6)	4740(1)	1253(1)	5549(3)	20(1)
O (1)	4934(1)	1987(1)	5217(2)	23(1)
O (2)	3671(1)	1005(1)	4633(2)	26(1)
O (3)	8070(1)	928(1)	8989(2)	21(1)
C (7)	7920(1)	182(1)	9849(3)	17(1)
C (8)	9264(1)	-6(1)	11217(2)	17(1)

amto	x	y	z	U(eq)
H(1)	6897	3339	6300	47
H(2)	5115	3304	6557	47
H(3)	6223	3195	3225	47
H(4)	7963	2223	7868	25
H(5)	5718	376	7231	22
H(6)	7894	-114	7975	21
H(7)	6981	101	11417	21
H(8)	9117	-486	12161	21
H(9)	9339	335	12917	21

1.2 Bond lengths [Å] and angles [°]

C(1)-C(2)	1.4829(16)
C(1)-H(1)	0.9800
C(1)-H(2)	0.9800
C(1)-H(3)	0.9800
C(2)-C(3)	1.3392(17)
C(2)-O(1)	1.3693(14)
C(3)-C(4)	1.4299(15)
C(3)-H(4)	0.9500
C(4)-O(3)	1.3405(13)
C(4)-C(5)	1.3585(16)
C(5)-C(6)	1.4303(16)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-O(2)	1.2142(14)
C(6)-O(1)	1.3962(14)
O(3)-C(7)	1.4510(13)
C(7)-C(8)	1.5028(15)
C(7)-H(6)	0.9900
C(7)-H(7)	0.9900

C(8)-C(8)#1	1.527(2)
C(8)-H(8)	0.9900
C(8)-H(9)	0.9900
C(2)-C(1)-H(1)	109.5
C(2)-C(1)-H(2)	109.5
H(1)-C(1)-H(2)	109.5
C(2)-C(1)-H(3)	109.5
H(1)-C(1)-H(3)	109.5
H(2)-C(1)-H(3)	109.5
C(3)-C(2)-O(1)	121.19(11)
C(3)-C(2)-C(1)	126.65(11)
O(1)-C(2)-C(1)	112.16(10)
C(2)-C(3)-C(4)	119.09(10)
C(2)-C(3)-H(4)	120.5
C(4)-C(3)-H(4)	120.5
O(3)-C(4)-C(5)	125.36(10)
O(3)-C(4)-C(3)	114.01(9)
C(5)-C(4)-C(3)	120.64(10)
C(4)-C(5)-C(6)	120.07(11)

C(4)-C(5)-H(5)	120.0
C(6)-C(5)-H(5)	120.0
O(2)-C(6)-O(1)	116.03(10)
O(2)-C(6)-C(5)	127.03(11)
O(1)-C(6)-C(5)	116.95(9)
C(2)-O(1)-C(6)	122.04(9)
C(4)-O(3)-C(7)	118.14(8)
O(3)-C(7)-C(8)	106.70(8)
O(3)-C(7)-H(6)	110.4
C(8)-C(7)-H(6)	110.4
O(3)-C(7)-H(7)	110.4
C(8)-C(7)-H(7)	110.4
H(6)-C(7)-H(7)	108.6
C(7)-C(8)-C(8)#1	112.97(11)
C(7)-C(8)-H(8)	109.0
C(8)#1-C(8)-H(8)	109.0
C(7)-C(8)-H(9)	109.0
C(8)#1-C(8)-H(9)	109.0
H(8)-C(8)-H(9)	107.8

1.3 Anisotropic Displacement Parameters

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	33(1)	17(1)	48(1)	5(1)	-19(1)	1(1)
C(2)	21(1)	17(1)	28(1)	0(1)	-9(1)	0(1)
C(3)	19(1)	16(1)	28(1)	1(1)	-8(1)	-2(1)
C(4)	17(1)	18(1)	20(1)	0(1)	-5(1)	3(1)
C(5)	18(1)	16(1)	22(1)	1(1)	-5(1)	0(1)
C(6)	19(1)	19(1)	22(1)	-1(1)	-5(1)	0(1)
O(1)	21(1)	18(1)	33(1)	3(1)	-13(1)	0(1)
O(2)	23(1)	25(1)	34(1)	2(1)	-15(1)	-3(1)
O(3)	19(1)	15(1)	32(1)	3(1)	-12(1)	-1(1)
C(7)	19(1)	13(1)	21(1)	2(1)	-6(1)	-1(1)
C(8)	19(1)	15(1)	18(1)	1(1)	-6(1)	1(1)

1.4 Torsion angles [°]

O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.77(17)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.44(12)
C(2)-C(3)-C(4)-O(3)	-179.52(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.41(17)
O(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.25(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.83(16)
C(4)-C(5)-C(6)-O(2)	177.98(11)
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-1.66(15)
C(3)-C(2)-O(1)-C(6)	-0.14(16)
C(1)-C(2)-O(1)-C(6)	179.69(10)
O(2)-C(6)-O(1)-C(2)	-178.34(10)
C(5)-C(6)-O(1)-C(2)	1.34(15)
C(5)-C(4)-O(3)-C(7)	-6.73(16)
C(3)-C(4)-O(3)-C(7)	173.19(9)
C(4)-O(3)-C(7)-C(8)	-179.28(9)
O(3)-C(7)-C(8)-C(8)#1	-68.24(13)

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 緒言.....	1
1.2 近年の関連ある文献.....	2
1.3 本研究の目的	8
参考文献.....	10
第2章 ジ-2-ピロン類と電子不足型 α,ω -ジオレフィン類の光反応	11
2.1 緒言.....	11
2.2 ジ-2-ピロン類とネオペンチルグリコールジメタクリラートの光反応.....	11
2.3 ジ-2-ピロン類と 4,4'-イソプロピリデンジフェニルジメタクリラートの光反応	17
2.4 ジ-2-ピロン類とポリエチレングリコールジメタクリレート類の光反応	18
2.5 ジ-2-ピロンと N,N'-メチレンビス(アクリルアミド) との光反応	23
2.6 2-ピロン類とオレフィンの光付加反応のエネルギー移動についての考察....	24
2.7 実験.....	25
2.7.1 分析.....	25
2.7.2 試薬の調製.....	25
2.7.3 実験法	29

参考文献.....	40
第3章 ジ-2-ピロン類と電子豊富型 α,ω -ジオレフィン類の光反応.....	41
3.1 緒言.....	41
3.2 ジ-2-ピロン類と(エチレングリコール)ジビニルエーテル類の光反応.....	41
3.3 分子軌道 (MO) 法を用いた反応機構の考察.....	47
3.4 実験.....	53
参考文献.....	55
第4章 様々な組み合わせによる光反応の検討.....	56
4.1 緒言.....	56
4.2 メチレン鎖およびベンゼン環を介したジ-2-ピロンを用いた光反応.....	56
4.3 実験.....	61
4.3.1 試薬の調製.....	61
4.3.2 実験法.....	62
参考文献.....	64
第5章 総括.....	65
論文リスト.....	67
謝辞.....	68
付録.....	69