

Title	[1.1] パラシクロファンの速度論的安定化とその構造、物性、反応性の解析
Author(s)	河合, 英敏
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第5243号
Issue Date	2000-06-30
DOI	10.11501/3171623
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/28103
Туре	theses (doctoral)
File Information	thesis2000.pdf



博士論文

[1.1]パラシクロファンの速度論的安定化とその構造、物性、反応性の解析

河 合 英 敏

北海道大学

 $2\ 0\ 0\ 0$

序論 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		•••	•••	•	••	•	••	•	•	•	•	•••	•	•	序論
------------------------------------	--	-----	-----	---	----	---	----	---	---	---	---	-----	---	---	----

第一部	ベンゼン環上に嵩高い置換基をもつ[1.1]パラシクロファン誘導体・・4
第一章	ビスデュワーベンゼン体の合成 ・・・・・・・・・・・・・・6
第二章	光反応による[1.1]パラシクロファンの生成とその安定性 ・・・・9
第三章	渡環付加生成物の熱的環状開環反応 ・・・・・・・・・・・・・・17
第四章	[1.1]パラシクロファンの単離とその構造 ・・・・・・・・・25
第五章	渡環付加生成物の構造 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・31
第六章	まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・35
第二部	メチレン架橋鎖を構造修飾した[1.1]パラシクロファン誘導体 ・・36
第一章	ビスデュワーベンゼン体の合成 ・・・・・・・・・・・・39
第二章	光反応による[1.1]パラシクロファンの発生とその安定性 ・・・・54
第三章	まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・58
実験の部	
引用文献	••••••••••••••••••••••••••••
謝辞	•••••••••••••••••

[1.1]パラシクロファン1は2つのベンゼン環がパラ位で1つのメチレン鎖によって連結された化合物である。そのため2つのベンゼン環は大きく歪み、著しく近接位に強制されるという特徴的な構造を有している。理論計算(Becke3LYP/6-31G*)によればベンゼン環はそれぞれ50.3°折れ曲がり、互いの面間距離は2.396Å(R₁), 2.995Å(R₂)であると予測されている¹。R₁の値はベンゼン環の van der Waals 半径の和(3.5 – 3.6Å)²より1.0Å以上も短い。また、ベンゼン環の折れ曲がりの大きさは、その不安定性のため未だ単離されていない[5]パラシクロファンに対する理論計算値52.2°(SCF/6-31G*)^{3,4}と同程度であり、このように大きく変形したベンゼン環が実験的に構造解析された例はない。したがって、[1.1]パラシクロファン骨格を速度論的に安定化してその構造の詳細を明らかにし、折れ曲がったベンゼン環の芳香族性やベンゼン環間の渡環相互作用に起因する新たな物性、反応性を明らかにすることには大きな意義があると考えられる。



その高次類縁体である[2.2]パラシクロファンは 50 年ほど前より知られる安定な化学 種であり、現在でも広範な研究が行われている⁵。しかしながら[1.1]パラシクロファン1 は 1993 年に当研究室で初めてその生成(1a-c)が確認¹されるまでは全く未知の化合物で あった。その合成においては、これまで最も歪んだベンゼン環をもつ[4]パラシクロファ ン⁶や[5], [6]パラシクロファン⁷の合成に用いられた最終段階でのデュワーベンゼンの光 原子価異性化が利用されている。すなわち、脱気封管した冷却溶媒中のビスデュワーベ ンゼン体 2 への 254nm 光の照射による二重の光原子価異性化により、[1.1]パラシクロフ ァン 1 が合成された。しかしながら合成された誘導体(1a:E=H;1b:E=CO₂Me;1c:E = CH₂OMe)は、その生成が UV/Vis スペクトル、¹H NMR スペクトルによって確認された ものの、希薄溶液中-20℃以下でのみ安定に存在し、室温では速やかに消失してしまう。



さらに[1.1]パラシクロファン自体が光に活性な化学種であり、二次的光反応によってベ ンゼン-*p,p*'-ダイマー4^{8,9}を部分構造としてもつ渡環付加生成物 3 へと変換されてしまう ことが明らかとなった。また、この渡環付加生成物 3a-c も室温では安定ではなく次第に 分解してしまうため、これら化学種の単離による物性、構造の解析などはこれまで成功 していなかった。

[1.1]パラシクロファンの不安定性の主な原因は、大きな歪みをもつベンゼン環にあり、 特に最も大きな歪みを受ける橋頭位炭素における反応、おもにポリマー化が主要な分解 経路と考えられる。より大きな歪みをもつ[4]パラシクロファン類における酸触媒中での アルコールのトラップ実験⁶においても橋頭位炭素への付加が独占的に起こっているこ とから、[1.1]パラシクロファンにもそれより程度は低いだろうが同様の反応性があると 考えられる。また、渡環付加生成物3における不安定性については、それ自身の分解に よる経路、ならびに環状開環反応による[1.1]パラシクロファン1の再生とその分解、と いった経路が考えられる。後者の環状開環反応は熱的に禁制反応ではあるが、[n.n]ナフ タレノファンおよび[n.n]アントラセノファンなどの系(n = 2以上)¹⁰においても認められ ているため、[1.1]パラシクロファンの系でも同様の反応が起こり、分解へとつながるの ではないかと予測される。しかしながら両者の不安定性のためこれらの経路の特定には 到っていない。

そこで本研究では[1.1]パラシクロファンにおける橋頭位炭素を嵩高い置換基で覆うこ とによって、その部位での反応を抑える速度論的安定化を検討した。コンピュータによ る分子モデリングの結果、ベンゼン環やメチレン鎖上に嵩高い置換基を導入することで 橋頭位炭素を効果的に覆うことができるだろうと予測された。そこでそのような[1.1]パ ラシクロファン誘導体 1d-h, 5a-c, 6a-e の前駆体となるビスデュワーベンゼン体の合成を 行い、[1.1]パラシクロファンへの変換とその安定性、および単離の可能性などの調査を 行うこととした。また、二次的光反応によって生じる渡環付加生成物も、これまで未知 化合物である縮環のないベンゼン-*p,p'*-ダイマー誘導体といえることから、単離が可能な 際にはその構造、物性などもあわせて検討することとした。



 $\mathbf{2}$

結果として、ベンゼン環上に置換基をもつ[1.1]パラシクロファン lf - h の合成に成功 し、その著しい安定性の向上が認められた¹¹。特に lg においては嫌気下 50℃の加熱条 件でも全く安定であった。またこの誘導体は渡環付加生成物 3g として単離した後、温 和な加熱条件下で lg を定量的に再生することがわかり、これによりはじめて[1.1]パラシ クロファンの単離が可能となった。さらに lg, 3g の X 線構造解析にも成功して、その詳 細な構造を明らかにしたが、前者はこれまでで最も歪んだベンゼン環の実測例である。

一方、メチレン架橋鎖を構造修飾した[1.1]パラシクロファン誘導体の合成は、その合 成経路の検討に多くの時間を費やすこととなったが、最終的には 6b の前駆体であるビ スデュワーベンゼン体の合成に成功した。この化合物は目的とした 5,6 の各種誘導体の 原料となりうるため意義深いものといえる。また、その[1.1]パラシクロファン 6b の発生 段階においては、上記の 1a-h とは大きく異なる反応性を示し、プリズマン化合物がかな りの割合で生成していることが確認された。そのため 6b の生成ははっきりと確認する ことが困難であり、安定性を議論するまでにはいたらなかった。しかしながらその反応 性の違いは導入された置換基の効果によるものと考えられることから、[1.1]パラシクロ ファン化学を明らかにする上での新たな興味深い知見といえる。 第一部 ベンゼン環上に嵩高い置換基をもつ[1.1]パラシクロファン誘導体

序論

活性部位を不活性な置換基によって立体的に覆うことにより、当該化学種の本質的な 特性をそこなうことなく、活性部位での反応を抑え速度論的に安定化するという手法は、 これまで不安定化合物種の単離、物性の調査などに一般に用いられてきた。その際、そ のような置換基にはコンフォメーションの変化に影響されない立体的な嵩高さ、活性部 位と反応しないだけの不活性さなどが必要条件として求められる。さらに[1.1]パラシク ロファンの速度論的安定化を考えるにあたっては、4 箇所の橋頭位炭素の全てを立体的 に保護することがもう一つの必要条件となる。

[1.1]パラシクロファンのベンゼン環部位は覆うべき橋頭位炭素とも距離が近く、この 位置への置換基の導入が[1.1]パラシクロファンの速度論的安定化に最も適しているとい える。またこの位置への置換基の導入はこれまで合成された[1.1]パラシクロファン 1a-c の合成スキームを利用できるため、前駆体となるビスデュワーベンゼン体の合成も比較 的容易と考えられた。

t-ブチル基((CH₃)₃C-)は一般にそのような目的のためによく用いられる置換基であ るが、[1.1]パラシクロファンのベンゼン環上の隣り合った位置に2つの*t*-ブチル基の導 入を考えた場合、コンピュータによる分子モデリング(PM3 計算)¹²によればその橋頭位 炭素をかなり立体的に遮蔽することがわかったが、置換基同士および渡環立体反発が大 きく、[1.1]パラシクロファン骨格自身に大きな歪みが生じてしまい、合成上の困難も大 きいと考えられた。一方、ネオペンチル基((CH₃)₃CCH₂-)を導入した場合では好ましい 位置に*t*-ブチル基を配置することになり、効果的に橋頭位炭素を覆いうることがわかっ た(**1**d: Figure 1,2)。またネオペンチル基は置換基同士および渡環立体反発も少なく、



Figure 1. Top views of calculated structures (PM3) of [1.1]paracyclophane derivatives **1d** and **1g**. The rear halves of molecules are omitted for clarity. Bridgehead carbon atoms are represented by C1 and C2.



Figure 2. Side views of calculated structures (PM3) of [1.1]paracyclophane derivatives **1d** and **1g**. The rear halves of molecules are omitted for clarity. Bridgehead carbon atoms are represented by C1 and C2.

ビスデュワーベンゼン体の合成にも適当と考えた。それよりも幾分立体反発が緩和されるトリメチルシリルメチル基((CH₃)₃SiCH₂-)も同様の立体的特性をもつことから、こちらも基質の合成に適当と考えた(1g:Figure1,2)。またこれらの置換基の有効性を調べるため、より嵩高さの小さいエチル基を導入した誘導体 1h の合成も検討することとした。

デュワーベンゼン骨格の合成においては、これまで α - ジアゾシクロペンタノン誘導体の光 Wolff 転位によるシクロブタンカルボン酸誘導体への環縮小反応を用いてきた。 その際に生成するアルコキシカルボニル基(-CO₂R)も、橋頭位炭素に対する立体保護基 として利用できるはずであるが、分子モデリングは大きな保護効果は期待できないこと を示した(1d = CO₂Me : Figure 1, 2)。対照的に、*N*,*N* –ジメチルカルバモイル基 (-CON(CH₃)₂)は、その最安定配座においてメチル基の 1 つが橋頭位炭素を効果的に覆 い、高い速度論的安定化が期待されるため(1g = CONMe₂ : Figure 1,2)、その導入を検討す ることとした。

[1.1]パラシクロファンの前駆体となるビスデュワーベンゼン体 2d-h の合成は以前に 合成された 2a-c と本質的に同様の方法¹により行うこととした。出発原料となる 1.2.3.4.5.6.7.8-オクタヒドロ-s-インダセン-1.5-ジオン7はコハク酸ジエチルより9段階、 収率 11%で合成した。7 へのアルキン 8a-c の[2+2]光付加環化による置換シクロブテン 環の構築は置換基の嵩高さに依存し大きく挙動が異なった(Scheme 1)。1 段階目の光付加 環化はいずれの場合もスムーズに進行しモノ付加体 9a-c を与えたのに対し、2 段階目の 付加は起こりにくく、連続した長時間の光照射は1.3-アシル転位による10の生成¹³を促 すのみであった。そこでモノ付加体 9a-c を一度単離した後、続いて高濃度のアルキン溶 液中での光照射を行ったところ、嵩高さの小さい 8b は比較的容易にビス付加体 11b を 与えた。一方、8a¹⁴の付加は遅く10aへの異性化を併発したが、長時間の光照射によっ て11aを得ることができた。しかし、8c¹⁵では2つめの付加はほとんど起こらず、9cの 10c への異性化のみが認められた。そのため[1.1]パラシクロファン 1d,e の合成に関して は断念することとした。8cの炭素 - 炭素結合(1.54Å)は8aの炭素 - ケイ素結合(1.89Å) よりも短く、おそらく 11c のより立体的に込み合った構造が付加環化に不利だったもの と考えられる。ビス付加体には、9への8の付加の方向によって syn-および anti-付加体 の立体異性体が考えられるが、後に行った1g,3gのX線構造解析によって確かめられた ように、anti-付加体 11 が立体選択的に生成していることがわかった。このようにして得 られたジケトン 11a,b は、続くホルミル化とジアゾ化によりα-ジアゾケトン 13a,b へと



Reagents and condition: (a) $h\nu/8/CH_2Cl_2$ (ca.20-30mM for 7); 52% for 9a (56% conversion); 63% for 9b, 17% for 11b (87% conversion); 23% for 9c, 10c(as 5:1 mixture, 33% conversion); (b) $h\nu/8/CH_2Cl_2$ (ca.100mM for 9); 23% for 11a (30% conversion); 22% for 11b (conversion 38%); trace for 11c (to 10c predominantly); (c) HCO₂Et/NaOMe; (d) TsN₃/Et₃N; 59% for 13a; 47% for 13b (for 2steps respectively).

Scheme 1

変換した。α-ジアゾケトン 13a の MeOH 中での光 Wolff 転位は構造的に対称なジエス テル 15a を与えた(Scheme 2)。先の 2a-c の合成にしたがった、引き続く LDA / PhSeBr に よるα-PhSe 化¹⁶は、しかしながら立体的に込み合っているためか 15a では進行しなか った。そこでα位のプロトンの引き抜きにくさが原因と考え、非プロトン性溶媒(THF) 中-60℃で光 Wolff 転位を行うことによりジケテン 14a としたのち、NaOMe を添加¹⁷す ることにより直接エノラートイオン 17a とした。しかしこれも PhSeBr とは反応せず、 加水分解によって生じたジエステル 15a が得られるにとどまった。このことは PhSe 化 の段階そのものが進行しにくいことを示す結果といえる。同様にジケテン 14a と LiNMe₂ との反応¹⁸によって得られた 18a も PhSeBr とは反応せず、ジアミド 19a が得られたの みであった。



Reagents and condition: (a) $h\nu$ /MeOH at 12°C, 1.5h; 84% for **15a**; (b) LDA, PhSeBr/HMPA, H₂O; 50% for **15a** (recovery); (c) $h\nu$ /THF at -60°C, 0.5h, NaOMe, PhSeBr/HMPA, H₂O; 79% for **15a**; (d) $h\nu$ /THF at -55°C, 1h, LiNMe₂, PhSeBr/HMPA, H₂O; yield was not determined for **19a**.

Scheme 2



 $R = CH_2SiMe_3$

Reagents and condition: (a) KH/(PhSe)₂; 32% (73% conversion); (b) H_2O_2/Py 62%; (c) KH/(PhSe)₂; (80% conversion); (d) H_2O_2/Py 20% for 2steps.

Scheme 3

そこで、立体的に込み合ったエステルの α -PhSe 化に推奨されている KH/(PhSe)₂を用 いたところ¹⁹、収率は高くはないがモノ PhSe 化が進行し **20a** が得られた。続いて酸化・ 脱離反応によりモノデュワーベンゼン体 **21a** へと変換した。さらに同様の反応を繰り返 すことによってビスデュワーベンゼン体 **2f** が得られた(Scheme 3)。また *N,N*-ジメチルカ ルバモイル体 **19a** の α -PhSe 化はさらに困難であり、KH/(PhSe)₂法によっても α -PhSe 体 を得ることはできなかった。

N,N-ジメチルベンゼンセレナミド 22 は共役エノン 23 に Michael 型の付加をし、 α -PhSe ケトン 25 を与えることが知られているが ²⁰(Scheme4)、その機構として中間体 24 での分子内転位が提唱されている。この反応をケテン 26 に応用することができれば、 同様に中間体 27 を経由して α -PhSe-アミド 28 へと変換することが可能となる。この際、 基質となるジケテン 14a の中心炭素はジアミド 19 の α 位の炭素より立体的に込み合っ ておらず、上述した方法では不可能だった PhSe 化が可能となるのではないかと考えた。 実際、14a と *N,N*-ベンゼンセレナミド 22 の反応は望むビス PhSe 体 29a を与え、続く 酸化・脱離反応によりビスデュワーベンゼン体 2g へと変換することができた(Scheme5)。 また同様の方法を適用して 13b を 2h へと変換した。



Scheme 4



Reagents and condition: (a, b) $h\nu$ /THF at -60°C, 1h, 22 at -78°C; (c) H₂O₂/Py; 20% for 2g; 8% for 2h (for 3steps respectively).

Scheme 5

第一節 TMS メチル - メチルエステル体 2f

ビスデュワーベンゼン体 2f-h の UV/Vis スペクトルは、長波長に行くにしたがっ て強度が低下する特徴のない吸収からな っており、その吸収末端は約 350 nm ほど に達している。

脱気封管した 2f のデカン溶液へ低圧水 銀灯による光照射を行うとUV/Vis スペク トルにおいてλ_{max} 275, 330, 380 nm に特徴 的な吸収を示す化学種の生成が認められ た。また弱いながらも約 500nm にまで達 する幅広い吸収も認められた。(Figure 3A:



Figure 3. Difference UV/Vis absorption spectra (after irradiation minus prior to irradiation) for the photochemical isomerization of **2f** to **1f**, **3f**

254 nm 光照射前後の差スペクトル)。続いて、2f が吸収できず、生成した化学種のみが 吸収する> 420 nm 光を照射したところ、上記の吸収は速やかに消失した(Figure 3B: >420nm 光照射前後の差スペクトル)。これらのスペクトル変化は以前に観察された 2a-c が[1.1]パラシクロファン 1a-c、そして二次的反応によって 3a-c に変換される際に認めら れた現象¹と類似していることから、2f が最初の光反応によって長波長側に特徴的な吸 収をもつ[1.1]パラシクロファン 1f へと変換され、さらに長波長側に吸収を持たない渡環 付加生成物 3f へ、二次的に変換されたものと推測したが(Scheme 6)、この推測は後述す る 1g, 3g の単離によって確認された。



この[1.1]パラシクロファン 1f の UV/Vis スペクトルにおける長波長部分における吸収 (約 500 nm)は[1.1]パラシクロファンの構造的特徴でもある 2 つのベンゼン環の近接と折 れ曲がりによってもたらされた HOMO-LUMO レベルの近接によるものであると考えら れ¹、興味深い特性の一つである。またこの光反応(254 nm 光照射)において[1.1]パラシク ロファン 1f の生成は光照射 1 分後には定常状態に達すると見られ、それ以上の吸収高度 の増加は認められなかった。この定常状態における 1f, 2f の 254 nm での吸収強度の差は、 **2f** → **1f**よりも **1f** → **3f**の反応が起こりやすいことを示しており、[1.1]パラシクロファ ンの光反応性の高さを示唆している。二段階目の光反応における **3f**の生成はこれまでに 例のないベンゼン-*p*,*p*'-ダイマー^{8-10,21}の直接的な生成反応であり、これも[1.1]パラシクロ ファン骨格に特徴的な興味深い現象といえる。

このようにして生成した[1.1]パラシクロファン If の安定性を、続いて UV/Vis スペクトルにおける吸光度の減少により判断した。それによると If は室温下 4.5 日後に 25%、50℃では 80 分後に 20%の減少を示した。これまで合成された 1a-c がいずれも希薄溶液中-20℃以下でのみ安定であり、室温下では 4 時間以内には完全に分解してしまうことを考えると、If ではかなりの安定性の向上が認められたことになり、嵩高い置換基の導入が[1.1]パラシクロファン種の速度論的安定化に有効であることを示した。

第二節 TMS メチル - ジメチルアミド体 2g

2f と同様に脱気封管した 2g のデカン 溶液へ低圧水銀灯による光照射を行う と UV/Vis スペクトルにおいて λ_{max} 269, 321, 377, 464 nm に特徴的な吸収を示す 化学種の生成が認められた。1f と比較す ると、若干の短波長側へのシフトと、各 吸収極大の相対強度に差異が認められ たが、基本的には類似のスペクトルであ り、吸収末端も約 520 nm にまで達して いた。(Figure 4A: 254 nm 光照射前後の 差スペクトル)。これらの吸収は> 420 nm 光を照射することにより速やかに消失



igure 4. Difference UV/Vis absorption spectra (after irradiation minus prior to irradiation) for the photochemical isomerization of 2g to 1g, 3g

し (Figure 4B : > 420 nm 光照射前後の差スペクトル) 、これまでと同様の光反応挙動を 示した(Scheme 7)。



Scheme 7



Figure 5. ¹H NMR (400MHz) spectral changes observed in the photochemical isomerization of **2g** to **1g**, **3g** in C₆D₆ (Signals at δ 0.55 and 7.21 are due to water and residual proton of the solvent, respectively). Top: Before irradiation. Middle: After irradiation. Bottom: Difference spectrum.

UV/Vis スペクトルによる光反応の追跡と平行して、¹H NMR による光反応挙動の調査 を行った。脱気封管した 2g のベンゼン-d₆溶液に低圧水銀灯による光照射(Pyrex フィル ター使用)を行ったところ(Figure 5)、15 分間照射後には 2g(□)が 80%変換され、おもに 3

種の生成物がそれぞれ(80%変換に対して)5,66,6%の収率で生成した(Scheme 8)。後述す る単離後のスペクトル解析により、それぞれ[1.1]パラシクロファン 1g(●)、渡環付加生 成物 3g(▲)、プリズマン骨格を持つ化合物 30(△)と帰属した。この光反応生成物組成と 先に示した UV/vis スペクトルの観測から、2gの反応挙動を Scheme 8 のようにまとめる ことができる。すなわち、2gの光異性化によって[1.1]パラシクロファン1gが生成する が、1gは速やかに二次的光反応によって3gへと変換される。後述するように、単離し た1gに光照射すると3gが定量的に生成する。そのため、1gの見かけ上の生成収率が低 くなったものと考えられる。1gの光異性化と競争してプリズマン誘導体 30 が副生する が、関連化合物の光反応挙動に関する知見⁶は、30もまた二次的光反応を受け、[4]パラ シクロファン誘導体 31 へと異性化したことを示唆する。31 は反応条件下(10℃)では極め て不安定と考えられ、その生成は確認していないが、2gの光反応を追跡すると低転換率 時に 30 の生成量が増え止まることは、この推測を支持する。したがって、30 の生成割 合は6%より実際にはかなり高い(<29%)と考えられる。2gの転換率を80%以上に高めて も、生成収率が向上しないことは、3gもまた光化学的に安定ではないことを示唆してい る。3種の生成物の収率の和が80%に満たないのは、これらの分解反応の併発によるも のと考えられる。



Scheme 8

この[1.1]パラシクロファン1gの安定性を2fの時と同様UV/Visスペクトルにより観察 した。1gは室温下では24時間後でも全く減少が認められず、さらに50℃の加熱条件下 においても3時間後、全く減少は認められなかった。1gの吸収の減衰は、100℃での加 熱によって初めて顕著となったが、それでも2時間後、約8%の減少にとどまり、1a-c および先述した1fと比較しても著しい安定性の向上が認められた。またNMR測定した 試料を嫌気下で濃縮乾固後、再溶解したところスペクトルに変化はなく、濃縮には安定 であることがわかった。しかしながら空気(酸素)にはあまり安定ではなく、徐々に分解 することがわかった。その際の主生成物は質量分析スペクトル(FD-MS)によれば、酸素1 分子の付加体であることが確認されたが、¹H NMR ではその構造を明らかにすることは できなかった。ベンゼン環上の橋頭位炭素と置換基のない炭素間の二重結合は、3gにお いて最も反応性が高い部分であると考えられるため、この部位への付加によってジオキ セタンとなり、そののちに異性化したものと考えられる(Scheme 9)。



Scheme 9

第三節 エチル - ジメチルアミド体 2h

2f, 2g と同様に脱気封管した 2h のエー テル溶液へ低圧水銀灯による光照射を行 うと UV/Vis スペクトルにおいて入_{max} 311, 357 nm に特徴的な吸収を示す化学種の生 成が認められた。2f, 2g と比較すると 10-20 nm の短波長側へのシフトが認めら れ、これは TMS メチルをエチル基に変換 したことに由来する効果と考えられる。 また基本的にはこれまでと類似したスペ クトルであるが、より長波長部分の幅広 い吸収は基質の濃度が低いためか、はっ きりとは認められなかった。(Figure 6A:



Figure 6. Difference UV/Vis absorption spectra (after irradiation minus prior to irradiation) for the photochemical isomerization of **2h** to **1h**, **3h**

254 nm 光照射前後の差スペクトル)。これらの吸収は> 420 nm 光を照射することにより 速やかに消失し (Figure 6B : > 420n m 光照射前後の差スペクトル) 、これまでと同様の 光反応挙動を示した。また¹H NMR による光反応の追跡(CD₂Cl₂溶液中、-20℃)では 21 分の光照射後、2h は 86%変換され、2g のときとほぼ同様の反応挙動を示した(Scheme 8)。 1h は二次的異性化のため 1%程度しか認められず、この場合も 3h が主生成物となった(変 換に対し 48%)。



[1.1]パラシクロファン 1h の安定性に関してはこれまでと同様 UV/Vis スペクトルにより観察した。半減期は室温で 2-3 日であり、安定性は 1g と比較すると著しく劣るものの、 1f よりは若干劣る程度であった。

第四節 考察

[1.1]パラシクロファンの安定性に関しては今回新たに3種の誘導体を合成し比較を行った。その結果、 $1g(100^{\circ}) \gg 1f \sim 1h(室温) \gg 1a-c(\sim -20^{\circ})の順となることがわかった(()内は比較的緩やかに減少を示す程度の温度)。以下では安定性に違いをもたらした置換基効果について考察する。$



1gと1hにおける置換基の差はTMSCH2基とEt基であり、Figure7に示すように、橋 頭位炭素(C1およびC2)に対する立体遮蔽効果に大きな違いが認められる。電子的な性 質を考えた場合、両者ともに電子供与性基であるが、このことは[1.1]パラシクロファン の電荷密度を高め、橋頭位炭素上での求電子的な反応性を増すことにつながるため、逆 に安定性には不利と考えられる。しかし実際に認められた安定性の傾向は置換基の電子 供与性(TMSCH2>Et>H)とは全く逆の傾向を示しており、置換基の電子的要素は[1.1]パ ラシクロファンの安定性に大きな影響は与えていないことがわかる。つまりここで見ら



Figure 7. Top views of calculated structures (PM3) of [1.1]paracyclophane derivatives **1g** and **1h**. The rear halves of molecules are omitted for clarity. Bridgehead carbons are represented by C1 and C2.

れた置換基による安定化効果においては、橋頭位炭素を立体的に覆う嵩高さ(速度論的な 安定化)がより重要な要因といえる。

またこの電子的要因が安定性に大きな影響を与えていないということは、1g と 1f の 置換基の違い、つまり CONMe₂基と CO₂Me 基を比較した場合にも当てはまる。電子求 引性度は後者のほうが大きく、これは[1.1]パラシクロファンの電荷密度の減少につなが り、橋頭位炭素における反応性の低下につながるはずである。しかしながら実際には CONMe₂置換した 1g は、CO₂Me 置換した 1f より著しく安定であり、さらに 1a-c の間で ほとんど安定性に差が認められないことを考えると、この場合も電子的な要因は[1.1]パ ラシクロファンの安定性に大きな影響を与えていないことがわかる。したがって 1g と 1f の間で認められた安定性における大きな差は、CONMe₂基と CO₂Me 基の間の立体的 な嵩高さによる速度論的な安定性の差と考えられる。

まず CO₂Me 基の場合、ベンゼン環に対するエステル基 (C_{Ar}—C=O)の回転、およびエ ステル部分(O=C—OMe)の回転により、3~4種の配座異性体が考えられる(Scheme 10)。 カルボン酸エステルでは、*syn* 配座が *anti* 配座より数 kcal/mol 安定であり、特別な束縛 がない限りほぼ完全に *syn* 配座に片寄って存在することが知られている。したがって、 Scheme 10 の平衡は右側に大きく片寄っていて、CO₂Me 基が橋頭位炭素を立体的に遮蔽 する可能性は小さく、同基による[1.1]パラシクロファン骨格の速度論的安定化効果は期 待できない。



Scheme 10

Scheme 11

 一方、CONMe2 基は CO2Me 基と異なり、Me 基がほぼ橋頭位炭素上にくる *s-trans* 型(橋 頭位炭素に対して)の配座をほぼ優先的にとり、常に橋頭位炭素を覆う効果的な置換基と なり得る(Scheme 11)。このことは後述する 1g の X 線構造解析および¹H NMR における NOE 差実験においても確認された。 実際に認められた 1g の著しい安定性は、このように TMSCH₂ 基と CONMe₂ 基の両者 がともに嵩高い置換基として働いたことによるものであり、コンピュータによる適切な 分子設計を反映した結果といえる。

さらなる安定性の向上は、ベンゼン環上に残る無置換部分(H 基)への置換基の導入に よって可能であると考えられるが、前駆体となるビスデュワーベンゼン体の合成が困難 であることに加えて、1gにおいて単離するに十分な安定性が得られたことにより、これ 以上の検討は行わなかった。 第一節 TMS メチル - メチルエステル体 3f

第二章で示したように、ビスデュワー ベンゼン体 2f への光照射は[1.1]パラシク ロファン 1f を生成するが、この場合二次 的な光反応によって生成する渡環付加生 成物 3f がむしろ主生成物となる。当初、 このようにして生成した[1.1]パラシクロ ファン 1f の安定性を調べるためにこの光 反応混合物を遮光下室温で放置したとこ ろ、驚くことに UV/Vis スペクトルにおい て、[1.1]パラシクロファン 1f と考えられ る特徴的な吸収が増大しはじめることが わかった(Figure 8)。



Figure 8. UV/Vis absorption observed upon heating a solution of photolyzed mixture of **2f** in *n*-decane. This is regarded as an indicator of thermal regeneration of **1f** from **3f**.



この吸収強度の増大は、室温下で220分後には増え止まり、それから次第に減少しは じめるという現象が観察された。ビスデュワーベンゼン体2fがこのような条件下で[1.1] パラシクロファン1fに異性化することはないため、ここで観察された現象は、系内に主 生成物として存在する渡環付加生成物3fの熱異性化による1fの再生と、その後の分解 (室温で完全に安定ではない)であると考えられる(Scheme 12)。後に詳述するが、この渡 環付加生成物3は[1.1]パラシクロファン1よりもエネルギー的に安定であり¹、この異 性化、つまり熱的環状開環反応に矛盾はない。さらに、[1.1]パラシクロファン1fが増加 した後に減少するという現象は、1fの生成がその分解を上回ったために認められた現象 といえる。したがって、この熱的環状開環反応は、これまで明らかにされていなかった 渡環付加生成物3a-cの不安定性を説明する現象(生成した1a-cは即座に分解する)として 有力であり、[1.1]パラシクロファンを速度論的に安定化することによって、はじめて明 らかにすることが可能になったものといえる。 TMS メチル - ジメチルアミド体 3g に おいても、この熱的環状開環反応は観察 された。光反応混合物を遮光下室温で放 置したところ、[1.1]パラシクロファン 1g の特徴的な吸収が増大しはじめた(Figure 9)。しかしながら、この増大の速度はメ チルエステル体 3f と比較すると遅く、増 え止まるのに約 100 時間、55℃の加熱条 件下でも数時間を要した。またこのよう にして生成した 1g は 50℃の加熱条件に おいても全く安定であるため、先述した 1f とは異なり、熱的環状開環反応の際に 分解することはなかった (Scheme 13)。



Figure 9. UV/Vis absorption observed upon heating a solution of photolyzed mixture of 2g in *n*-decane. This is regarded as an indicator of thermal regeneration of 1g from 3g.



Scheme 13

この TMS メチル - ジメチルアミド体の渡環付加生成物 3g は、室温では熱的環状開環 反応も遅く、空気にも安定であることから HPLC 分取によって無色の結晶として単離す ることが可能だった(その X 線構造解析については第五章で述べる)。そこで単離した 3g を用い、その熱的環状開環反応について詳しく検討することとした。

脱気封管した 3g の CD₂Cl₂溶液中での熱的環状開環反応を¹H NMR で観察したところ、 37℃の加熱条件下で 23 時間後にはほとんど 3g が消失し(>95%)、副生成物もなくほぼ定 量的(>99%)に[1.1]パラシクロファン 1g へと変換された(Figure 10)。この非常に効率的な 変換は 1g をかなり純度の高い状態として得ることをはじめて可能とした。先述した 2g の光反応では、二次的に生成する 3g が主生成物となり、1g は低収率(約 5%)でしか得ら れなかったことを考えると、これは[1.1]パラシクロファンの単離を行う上で非常に効果 的な反応である。

さらにこのようにして得られた 1g は、長波長光(> 420 nm)の照射によって再び 3g へ と定量的に変換することも可能であった。この際ビスデュワーベンゼン体 2g への変換 は全く認められなかった。このような熱・光による可逆的変換は 3g が無色、1g が赤橙 色を呈していることから、一種のクロミズム系を形成しているといえる。このクロミズ ム系の特徴は、異性化に伴う骨格の形状の変化が小さいことである。このことは、1g/3g がこれまで前例の少ない、固相でも作動するクロミズム系となる期待を抱かせる。



Figure 10. ¹H NMR (400 MHz) spectral changes observed in the thermal cycloreversion of **3g** to **1g** in CD_2Cl_2 (Signals at δ 1.55 and 5.33 are due to water and residual proton of solvent, respectively). Top: Before heating. Weak signals due to **1g** that are generated from **3g** during the preparation of sample are already observed. Middle: After heating the sample at 37°C for 23h. The resulting spectrum is essentially that of **2g**. Bottom: Difference spectrum.

そこで、3gの固相状態での熱的環状開環反応についても若干であるが検討を行った。 3gの単結晶を融点測定装置を用いて加熱したところ、100℃くらいまではほとんど変化 は認められなかったが、それ以上に加熱すると、部分的に[1.1]パラシクロファン1gに由 来すると思われる赤橙色への変化が認められた。しかしながら全体が赤橙色に変化する ことはなく、さらなる加熱(130℃)においては分解するためか、無色のまま結晶形が崩れ、 部分的に油状物となった。100-110℃で12時間加熱後の試料をHPLC分析したところ、 確かに1gが生成していることが確認されたが、3gもまだ残っており、固相中での環状 開環反応はあまり効率的でないことが示唆された。また固相中で生じた1gへ室温で長 波長光(>420nm)を照射したところ、ほぼ無色へと変化し、結晶が砕けてしまった。この ように、単結晶での1g/3g間の相互変換はこれまで成功していない。1gと3gでは環状 構造部分の形状変化は小さいが、後述するX線構造解析から明らかになったように、ア ミド基の配座が大きく変化しており、そのことが固相での相互変換の障害になったので はないかと考えられる。

第三節 エチル - ジメチルアミド体3h

エチル - ジメチルアミド体 3h におい ても、同様に熱的環状開環反応が観察さ れた。光反応混合物を遮光下室温で13時 間放置したところ、[1.1]パラシクロファ ン 1h の吸収の増大が認められ、その後 37℃で1時間加熱すると、さらに増加が 認められた(Figure11)。しかしながら 1f と同様、室温での安定性が十分でないた め、その後は吸収の減少が認められた。 また、¹H NMR における光反応挙動の観 察においても、加熱によって 1h の増加が 認められたが、分解も併発していること



がわかった。3hが16%変換した時点でも1hの収率は93%にとどまり、3hの熱的環状開環反応が定量的であるかどうかについては疑問が残る結果となった(Scheme14)。



渡環付加生成物が、熱的な開環環状反応によってシクロファンへと異性化するという 現象は熱的には禁制反応であるが、これまでにも[n.n]ナフタレノファンおよび[n.n]アン トラセノファンなどの系 $(n \ge 2)$ において認められている¹⁰。しかしながら、[n.n]パラ シクロファン $(n \ge 2)$ の系では渡環付加生成物の生成すら認められておらず、このよう な環状開環反応が[1.1]パラシクロファンの系でも起こり得るのかどうかは非常に興味深 い問題である。

理論計算によれば、この渡環付加生成物 **3a** は[1.1]パラシクロファン **1a** と比較して、 **9-26** kcal/mol ほど生成エネルギーが大きいと予測された¹(Table 1)。そのため熱的な環状 開環反応によって、熱力学的により安定な[1.1]パラシクロファンを再生することに矛盾 はない。またビスデュワーベンゼン体 **2a** は、さらに大きな生成エネルギーをもつため、 これに異性化することはありえない。

Table 1. Calculated Energies of 2a and 3a
relative to 1a (kcal/mol)

Table 2. Calc	ulated Ene	rgies of	2 f-h a	and
3f-h	relative to	1f-h (k	cal/mo	ol)

calculation method	2a	l 1a	3a	РМ3 1а - 3а	2 66.3	1	3 18.9
MNDO	45.1	0	13.7	1b - 3b	62.1	0	17.7
PM3	66.3	0	18.9	1c - 3c	62.9	0	16.9
RHF/6-31G*	51.5	0	8.7	1f - 3f	60.1	0	22.1
MP2/6-31G*		0	18.7	1g - 3g	61.8	0	22.0
B3LYP/6-31G*	70.7	0	26.2	1h - 3h	54.3	0	16.1

しかしながら、これまで合成された[1.1]パラシクロファン誘導体 1a-c および渡環付加 生成物 3a-c においては、前者が環状開環反応に要する加熱条件に耐えうるほどの安定性 を有していないためか(-20℃以下でのみ安定)、1a-c の再生は認められなかった¹。一方、 速度論的に安定化された 1f-h / 3f-h は、その熱的な環状開環反応が、非常に効率的に進 行しうるものであることを明らかにした。置換基などの影響のためか、その異性化速度 は誘導体間において若干の差はあったものの、認められた現象は本質的に同様である。 理論計算においてもこれら誘導体間の相対エネルギーは同様であり(Table 2)、1a-c, 3a-c と比較してもそれほど大きな差は認められない。そのため、この熱的な環状開環反応は [1.1]パラシクロファンの系における一般的な反応と考えてよいのかもしれない。

類似した反応性は、これまで他のシクロファン¹⁰およびベンゼン-*p,p*'-ダイマー誘導体⁸などにおいても認められている。そこで、この熱的環状開環反応に対する理解を深め、類似の系との比較を行うことを目的とし、その速度論を検討することとした。

TMS メチル - ジメチルアミド体 3g は、 純粋な形での単離が比較的容易であった ため、本章第二節に加え、新たに 3g から 1g への熱的環状開環反応における速度論 解析を行った。熱異性化は脱気封管した 3gのヘキサン溶液を、異なる温度(30,40, 48,55℃)で加熱することによって行い、生 成する1gの吸光度をUV/visスペクトル測 定によって追跡することにより、その異性 化速度ならびに活性化パラメーターを決 定した。Figure 12 は 48℃における 1g の再 生を示す UV/Vis スペクトル、Figure 13, 14



Figure 12. UV/Vis absorption observed upon heating a solution of 3g in *n*-hexane at 48° C. This is regarded as an indicator of thermal regeneration of 1g from 3g.

は同温度での入max 321, 376.5 nm における吸光度およびその対数変化を、加熱時間に対し てプロットしたものである。Figure 14からはこの反応が、少なくとも転換率 90%に至 るまで、一次反応速度式にきれいにあてはまることがわかった。これは、先の¹H NMR 追跡によって明らかにされた、定量的な変換と一致する。各温度における活性化自由エ ネルギー(AG[‡])および半減期(τ_{1/2})を求め、その値(AG[‡])を各測定温度に対してプロット することにより(Figure 15)、活性化エンタルピー(ΔH^{\dagger})および活性化エントロピー(ΔS^{\dagger}) を以下のように求めた。

この種の熱的環状開環反応における速度論的記述はこれまで限られた実験例^{8b,c}しか 存在しないため、上記の値の評価は難しいといえるが、以下では 類縁体における実測 値との比較および理論計算による検証を行った。はじめにベンゼン-p,p'-ダイマーを部分



 $\Delta G^{\ddagger} = 24.33 \pm 0.011 \text{ kcal / mol}$ $\tau_{1/2}$ = 624.6 ± 11.4 min (30 °C) 24.42 ± 0.007 kcal / mol $\tau_{1/2}$ = 191.2 ± 2.2 min 24.51 ± 0.020 kcal / mol $\tau_{1/2}$ = 80.7 ± 2.6 min 24.59 ± 0.017 kcal / mol $\tau_{1/2}$ = 39.7 ± 1.1 min (55 °C)

 $\Delta H^{\ddagger} = 21.14 \pm 0.818$ kcal / mol $AS^{\ddagger} = -10.5 \pm 2.6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(40 °C)

(48 °C)

Table 3. Activation parameters for the cycloreversion of 3g and related benezene-p, p'-dimers



構造にもつ化合物の活性化パラメーターを Table 3 に示した。34 は完全に 2 分子(アント ラセン+ベンゼン)への解離が起こるものの、32 では Cope 転位による異性化も併発し、 33 に至っては Cope 転位のみが観察されることが明らかにされている^{8b,c} (Scheme 15)。 そこで、ここでは両者のパラメーターを併記した。Yang ら^{8b}によれば、これらの値は

「芳香族化合物の付加体における熱分解においては、活性化エンタルピームH[‡]と反応に よって得られる共鳴エネルギーARE は比例関係にある」という Grimme の法則²²に誤差 範囲内で従うため、Table 3 に示したような 4 π s+4 π 。付加体の系においてもこの法則の 適用が可能と報告している (33 における熱分解の値(27.2kcal/mol)は、この法則による 32, 34 からの外挿値)。またこれらの活性化エンタルピーの値は「置換基による影響をほと んど受けない」こともアントラセンダイマーの系で報告されている 8.23。そこでこれら の前提に基づき本研究における 3g の活性化パラメーターの比較を行った。置換基によ らないのであれば、3gの熱的環状開環反応によって生成するのは2つのベンゼン環であ るから、32 との比較が適当と考えられる。実際それらの活性化エンタルピー*Δ*H[‡]値はほ とんど誤差範囲内で等しく (21.1 vs. 22.4 kcal/mol) 、妥当な結果といえるかもしれない。 しかしながら、[1.1]パラシクロファンの折れ曲がったベンゼンと平面のベンゼンでは得 られる共鳴エネルギーに違いがあるはずであり、さらに 3g では置換基の立体的な影響 も無視できないことから、これらの値の類似は偶然によるものかもしれない。また、活 性化エントロピームS[‡]は 32, 34 と比較すると大きく異なり、著しく小さい値であるが、 これは以下のように考えると説明がつく。(i) 32, 34 では熱異性化後2分子になるのであ るが、[1.1]パラシクロファンにおいては異性化後も1分子のままであるため、前者は反 応によって自由度を増すことになるが($\Delta S^{\ddagger}>0$)、後者ではそれほど変化はないもの($\Delta S^{\ddagger}\sim$ 0)と考えられる。このことは33の場合の異性化においてその値が負であることと比較で きるかもしれない。さらに(ii) 置換基同士の渡環距離が 3g では 3.86Åであるが、1g へ の異性化にともない 3.25Åへとより近くなるため(X線構造より)、これら置換基の自由

度の減少につながることになり、活性化状態におけるエントロピーが低下するものと考 えられる。

また、Yang らは同じ論文^{8b}の中でベンゼン-*p,p'*-ダイマー4 はもし合成されたとして も、32,33 のようにベンゼン 2 分子への解離よりも Cope 転位が優先して起こり、しかも 室温以下で即座に起こりうるため(32 は室温以下で起こる)、その研究は難しいと指摘し ている。そのため 4 に関する報告⁹は実際、理論計算によるものがほとんどであった。 これらを参考にしてわれわれが独自に行った理論計算^{12,24}によれば、ベンゼン-*p,p'*-ダイ マー4 とベンゼン 2 分子の間の相対エネルギー差は、先に示した 32 と比較した場合、お およその一致がみられたものの、[1.1]パラシクロファン 1a および渡環付加生成物 3a の エネルギー差とは大きく異なった。これは 1g / 3g においてもほぼ同様であることから (Table 2, PM3: 22.0 kcal/mol)、先の活性化エンタルピーにおける 3g と 32 の類似はやはり 偶然によるものと考えてよいであろう。

Table 4. Calculated relative energies	s of 3a , 4 and 32 to the	corresponding aromatic	compounds
(kcal/mol)			

calculation method	la la	Ja 3a	2 x 💭	4	+	32
MNDO	0	13.7	0	45.3	0	45.1
PM3	0	18.9	0	48.2	0	36.1
RHF/6-31G*	0	8.7	0	81.4	0	77.7
B3LYP/6-31G*	0	26.2	0	78.4		

これらの計算値において 1a に対する 3a の相対エネルギーが 2 分子のベンゼンに対す る 4 のエネルギーと比べて著しく小さいのは、1a が著しく歪んでいるためである。1a の歪みエネルギーは、理論計算によって約 100 kcal/mol と見積もられている^{1b}。なお、 4,32 の相対エネルギーは計算方法によって大きく異なっているが、これは半経験的方法 (MNDO, PM3)が 4,32 の歪みエネルギーを過小評価しているためと思われる。

以上のように既知化合物ならびに理論計算などとの比較を行ったが、本研究における 速度論的に安定化された[1.1]パラシクロファン渡環付加生成物 3 の熱的環状開環反応は、 以下の点で特徴的であるといえる。(1) 3 はベンゼン-*p,p'*-ダイマー類縁体としては私の知 る限り、光による直接的合成が行われたはじめての例である²¹。(2)これまでの[n.n]ナフ タレノファンおよび[n.n]アントラセノファンなどの系と同様に熱・光による可逆性を示 すが、3g/1gにおける熱異性化は、より温和な条件下で定量的な変換が可能である。(3) 構造的に規定されているため、他の異性体への変換(Cope 転位および[4+2]付加反応)が起 こらない。 第四章 [1.1]パラシクロファンの単離とその構造

第一節 TMS メチル - ジメチルアミド体 1g の単離

[1.1]パラシクロファン1gは、ビスデュワーベンゼン体2gからの光反応では低収率(5% 程度)でしか得られず、しかも空気にあまり安定ではないため、光反応混合物からの単離 は難しい。しかしながら第三章第二節で明らかにした、渡環付加生成物3gの定量的な 熱的環状開環反応を利用することにより、嫌気下でほぼ純粋な[1.1]パラシクロファン1g が得られ、結晶として単離することができた(Scheme 16)。すなわち、はじめに脱気封管



Scheme 16

した 2g の CD₂Cl₂溶液へ、光照射(> 290 nm および> 420 nm)によって大部分を渡環付加 生成物 3g へと変換(NMR 追跡)した後、HPLC 分取により 3g を無色結晶として単離した (36%収率)。その後、3g のベンゼン溶液を側管のついたガラス管に入れて脱気封管し、 45℃で 16 時間加熱することで 1g へと変換した。その後、側管を冷却することによりベ ンゼンを凝縮させて溶液を濃縮し、6℃に冷却すると 1g が結晶化して、赤橙色の単結晶 としてほぼ定量的に単離することができた。1g は結晶状態では比較的安定であり、以下 の X 線構造解析中(-70℃)、若干の強度の減少が認められたものの、満足のいく構造解 析を行うことができた。これは[1.1]パラシクロファン誘導体の初めての単離例であり、 以下の構造解析によりその興味深い構造を明らかにすることができた。

第二節 TMS メチル - ジメチルアミド体 1gのX線構造解析 25a

得られた単結晶を - 70℃で X 線構造解析した結果、溶媒のベンゼンを 1:1 の比で取り 込んだ triclinic, P_1 bar の結晶であった。1g における[1.1]パラシクロファン骨格は C_i 対称 の構造であり、理想的な D_{2h} 対称から若干歪んだ構造となっている(Figure 16, 17)。



Figure 16. Crystal structure of 1g (Front view). Solvated benzene is omitted for clarity.

Table 5. Selected bond lengths [Å], nonbonding interatomic distances [Å], and bond, torsion, and deformation angles [$^{\circ}$] in 1g.

α 25	.6 β	26.8	α+β 52.4	α'24.	3 β'22.	9 α'+)	8 ' 47.2
C(17) - N	(1) - C(16) - O(1) -4.6(4)	C(18) - N(1) - 0	C(16) - O(1) 161.3(7))		
C(3) - C(2	2) - C(8) - Si(1)	103.2(5)	C(2) - C(3) - C	(12) - Si(2) -140.2(5))		
C(4) - C(3	8) - C(2) - C(8)	172.8(6)	C(6) - C(5) - C	(16) - O(1) -14.0(4)) C(6) - C(5)	- C(16) - N(1)	163.1(5)
C(6) - C(5	5) - C(4) - C(7')	119.6(5)	C(1) - C(2) - C	(3) - C(12) -168.3(6)) C(1) - C(6)	- C(5) - C(16)	167.9(5)
C(2) - C(3	3) - C(4) - C(7')	-120.2(5)	C(3) - C(2) - C	(1) - C(7) 124.9(5)) C(5) - C(6)	- C(1) - C(7)	-125.9(5)
C(1) - C(6	6) - C(5) - C(4)	0.8(4)	C(2) - C(1) - C	(6) - C(5) 28.2(4)) C(3) - C(2)	- C(1) - C(6)	-28.4(4)
C(1) - C(2	2) - C(3) - C(4)	0.4(4)	C(2) - C(3) - C	(4) - C(5) 28.9(4)) C(3) - C(4)	- C(5) - C(6)	-29.5(4)
C(6) - C(5	5) - C(16)	115.1(4)					
C(3) - C(4	4) - C(7')	117.9(4)	C(5) - C(4) - C	(7') 118.0(4)) C(4) - C(5)	- C(16)	127.1(4)
C(2) - C(1	l) - C(7)	120.9(4)	C(6) - C(1) - C	(7) 118.2(4)) C(1) - C(7)	- C(4')	99.6(3)
C(4) - C(5	5) - C(6)	116.4(4)	C(5) - C(6) - C	(1) 121.6(4)) C(2) - C(1)	- C(6)	115.4(4)
C(1) - C(2	2) - C(3)	117.6(4)	C(2) - C(3) - C	(4) 119.3(4)) C(3) - C(4)	- C(5)	116.5(4)
C(2)…C(6	6) 2.392(5)	C(3)…C(5) 2.418(5)	C(8)…C(16')	3.245(5)	C(4)…C(18)	3.048(6)
C(1)…C(4	4') 2.376(5)	C(2)…C(5') 3.025(5)	C(3)…C(6')	2.996(5)	C(1)…C(4)	2.760(5)
C(5) - C(6	6) 1.400(6)	C(1) - C(6) 1.386(6)	C(1) - C(7)	1.551(6)	C(4) - C(7')	1.560(6)
C(1) - C(2	2) 1.443(6)	C(2) - C(3) 1.396(6)	C(3) - C(4)	1.422(6)	C(4) - C(5)	1.421(6)



Figure 17. Crystal structure of 1g (Side view). Solvated benzene is omitted for clarity.

主な結合長、非結合性原子間距離、結合角および二面角を Table 5 に示した。その[1.1] パラシクロファン骨格においては 2 つのベンゼン環の著しく近い面間距離と大きな折れ 曲がりという構造的特徴が認められた。向かい合う橋頭位炭素 C(1) – C(4')の原子間距離 は 2.376(5) Åと、ベンゼン環の van der Waals 半径 ²の和より 1.0 Åも短く、隣接する C(2) – C(5')および C(3) – C(6')における距離も、それぞれ 3.025(5) Å, 2.996(5) Åと比較的短い。 これは[1.1]パラシクロファンにおける電子的な渡環相互作用の大きさを示すものであり、 その UV/Vis スペクトルにおいて認められた特徴的な長波長部分(λ_{max} = 464 nm)の吸収の 存在と相関する。またベンゼン環の折れ曲がりに関しては、橋頭位炭素部分 C(1), C(4) と、それに隣接する 4 つのベンゼン環炭素 C(2), C(3), C(5), C(6)からなる平面との角度 α が、アミド基のある側で 25.6°、その反対側で 24.3°であった。また架橋メチレン鎖部分 の面外角 β が、アミド基のある側で 26.8°、反対側で 22.9°であり、これより平均の折れ 曲がり角($\alpha + \beta$)は 49.8°と求められた ²⁶。この値はこれまで報告されたパラシクロファ ン²⁷の中で最も大きな折れ曲がりを示すものであり、その不安定性のため未だ単離がな されていない[5]パラシクロファンの計算値 ³⁴(次節および Table 6 参照)とほぼ同程度で あった。

ベンゼン環内部の結合距離に関しては、その著しい変形にもかかわらず系統的な結合 交替¹は認められず、むしろ嵩高い置換基同士の立体反発による影響を受けた結果とな っている(次節および Table 7 参照)。これはこの程度の折れ曲がりにおいても、その芳香 族性が保たれていることを示唆しているのであるが、このことはより大きな歪みをもつ [4]パラシクロファンにおいてでさえ、依然として芳香族性が保たれている^{1a,28}ことを考 えると意外なことではない。一方、メチレン鎖における結合距離は 1.55 - 1.56 Åと、ジ フェニルメタン²⁹における一般的な結合距離 1.50 - 1.52Åよりも延伸している。これは、 おそらく近接位に強制されたベンゼン環間および置換基間の立体反発に起因するもの と考えられる。また、その結合角 C(1) - C(7) - C(4') = 99.6°も、ジフェニルメタン²⁹の結 合角 112.5°よりもかなり小さい値である。これらのことは、[1.1]パラシクロファンにお ける歪みは、ベンゼン環の折れ曲がりにのみ集中しているのではなく、このメチレン鎖 を含めて全体に分散していることを示している。その中でも、特に歪みが集中している 部分は橋頭位炭素部分であり、その炭素周りの合計角が352-354°と、通常のsp²炭素(360°) よりもかなり大きくピラミッド化しており、その反応性の高さを示唆している。またべ ンゼン環内のその他の炭素においても、若干ではあるがピラミッド化しており、置換基 が骨格の内側に入り込んだ構造となっている(例えば二面角 C(1) - C(6) - C(5) - C(16) = 167.9(6)°)。そのため、置換基間距離 C(8)…C(16')は 3.254 Åと、立体反発が生じる程度に 強制されている。このことは置換基同士の渡環の立体反発よりも、ベンゼン環における 環状共役³⁰を維持する効果のほうが大きいことを示す結果といえ、[2.2]パラシクロファ ン^{5a}において観察された結果や、歪んだ[n]パラシクロファン^{28b}において理論的に予測 されている結果と一致している。

また置換基の構造に目を向けると、分子モデリングの結果とよく一致した構造をとっ ていることがわかった。特に TMS メチル基は、それら自身や渡環の立体反発を小さく するように配置されており、これにより橋頭位炭素を効果的に覆うことができているこ とがわかる。ジメチルアミド基においても、予測した通り橋頭位炭素を覆う*s - trans*型 配置(橋頭位炭素に対して)を取っていることがわかった。その結果、メチル基の一方 (C(18)および C(18'))が橋頭位炭素の近傍に位置することになり(C(4)…C(18) = 3.048(6) Å)、速度論的安定化に大きく寄与したと思われる。置換基間あるいはシクロファン骨格 との間には立体反発が生じるためか、アミド基の理想的な平面に対し外側にずれており、 そのために N(1), N(1')は若干ピラミッド化している。このアミド基が溶液中でも同様の 配座をとっていることは、アミドメチル基のプロトンとメチレン鎖のプロトンの間に強 い NOE が観測されたことにより支持された。一方、ベンゼン環上のプロトンとも弱い ながら NOE が観察されたため、溶液中では C(5) - C(16)結合での回転も起こっていると いえるが、橋頭位炭素は十分覆われているものと考えている。

28

[1.1]パラシクロファンはこれまで単離が不可能であったため、その構造は理論計算に よって予測されてきた¹。そこで、実測された 1g とそれら理論計算による構造との比較 を行った(Table 6, 7)。しかしながら、1g に関しては分子の原子数が多いため、半経験的 計算法(PM3, AM1)による構造最適化¹²が限界であった。



Table 6. Selected nonbonding distances [Å] and, bond and deformation angles [$^{\circ}$] in crystal and calculated structures.

	method	R ₁	R_2	ϕ_1	α	β	$\alpha + \beta$
	Expt.	2.376(5)	3.025(5) 2.996(5)	99.6(3)	25.6 24.3	26.8 22.9	52.4 47.2 } 49.8
[1.1]paracyclophane 1g	PM3	2.327	3.103 3.027	99.9	31.0 29.0	20.4 19.6	$\left. \begin{array}{c} 51.4 \\ 48.6 \end{array} \right\} 50.0$
	AM1	2.331	3.070 3.004	100.4	29.3 27.8	22.7 20.6	$\left. \begin{array}{c} 52.0 \\ 48.4 \end{array} \right\} 50.2$
[1 1]naracyclonhane 1a ¹	PM3 AM1	2.311 2.317	2.982 2.948	98.9 99.5	27.0 25.3	22.4 24.4	49.4 49.7
	6-31G* B3LYP MP2	2.383 2.396 2.363	2.982 2.995 2.938	99.8 100.5 99.8	23.7 23.3 22.5	26.3 27.0 27.4	50.0 50.3 49.9
[2.2]paracyclophane ^{5a}	Expt.	2.778	3.093		12.6	11.2	23.8
[5]paracyclophane ³	6-31G				23.5	28.7	52.2
[6]paracyclophane-3-ene ²⁷	⁷ Expt.				20.5	24.1	44.6

[1.1]パラシクロファンにおける 2 つのベンゼン環間の面間距離に関しては、1a, 1g と もに PM3, AM1 などの半経験的手法ではより短い結果を与え、実測値とはあまり一致し ない。しかしながら *ab initio* 計算による結果では、置換基の無い 1a との比較になってし まうが、おおよその一致が認められた。またベンゼン環の折れ曲がりに関しては、 α 、 β それぞれについて見ると、やはり半経験的計算と *ab initio* 計算の間で相違が認められ た。半経験的計算では、歪んだパラシクロファンにおける α 値はより大きく見積もられ る、というこれまでの傾向²⁷ と同様、実測値よりも大きな値となり、一方で β 値は低く 見積もられている。*ab initio* 計算では、それとは逆に β 値がより大きな値となっている が、実測値とおおよその一致が認められている。しかしながらいずれの計算法とも、合





Figure 18. Selected bond lengths [Å] in **1g**. Left : crystal structure; Right : PM3 (AM1) calculated structure.

Γable 7. Selected bond lengths	[Å	1] ii	1 various	paracyclophanes.
--------------------------------	----	-------	-----------	------------------

		method	r ₁	r ₂	r ₃
		PM3	1.391	1.406	1.521
		AM1	1.396	1.410	1.517
	[1.1]paracyclophane 1a ¹	6-31G*	1.390	1.393	1.557
		B3LYP	1.400	1.406	1.558
		MP2	1.401	1.407	1.545
_	[2.2]paracyclophane ^{5a}	expt.	1.386	1.384	1.509
	[5]paracyclophane ³	6-31G	1.38 1.39	1.39 1.40	1.51
	[6]paracyclophane -carboxylic acid ^{27b}	expt.	1.376 1.399	1.401 1.415	1.499 1.518

計値 $\alpha + \beta$ およびメチレン鎖の結合角 ϕ_1 においては、非常によい一致が認められた。 1a についての高レベルの非経験的計算による結果と、1g の実験値との間に良い一致が 見られたことは、1g における置換基が[1.1]パラシクロファン骨格にそれほど大きな影響 を与えていないことを示唆し、本研究の置換基導入による速度論的安定化が目的に適し たものであったことが確認できた。

ベンゼン環部分の結合長に関しては、これまでパラシクロファンの系において顕著な 結合交替が認められた例はなく、より歪んだ[4]パラシクロファン⁶の理論計算による構 造においてさえ、その差(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)は 0.010Å程度と小さい。このことからも[1.1]パラシクロ ファン¹における結合交替の程度は、より小さいものと予測される。1gにおいては最大 0.06(1)Åの結合長の差が認められはしたが(Figure 18 左)、1aに対する理論計算において 予測されているような系統的な結合交替($\mathbf{r}_1 < \mathbf{r}_2$)とは異なっている(Table 7)。これはおそ らく嵩高い置換基同士の立体反発などが影響を与えた結果と考えられ、実際 1gにおけ る半経験的な計算においては、これら置換基の結合長への影響がある程度認められた (Figure 18 右)。そのため 1g のような誘導体の結果から、無置換の[1.1]パラシクロファン における結合交替について比較、予測するのは困難といえる。

メチレン鎖部分の結合長に関しては、この場合も *ab initio* 計算においてよい一致が認 められた。この結合における 0.05 Å程度の延伸は、他のパラシクロファン(約 1.51 Å)に は認められておらず(Table 7)、[1.1]パラシクロファンにおけるベンゼン環間の反発の大 きさを反映したものと考えられる。 第一節 TMS メチル - ジメチルアミド体 3gのX線構造解析^{25b}



Figure 19. Crystal structure of **3g** (Front view).

Table 8. Selected bond lengths [Å], nonbonding interatomic distances [Å], bond and torsion angles [°] in 3g.

C(1) - C(2)	1.508(2)	C	C(2) - C(3))	1.350(2)	C(3) ·	- C(4)	1.516	(2)	C(4) - C(5)	1.505(2)
C(5) - C(6)	1.345(2)	C	C(1) - C(6))	1.494(2)	C(1) ·	- C(4')	1.601	(2)	C(1) - C(7)	1.499(2)
C(4)…C(7')	1.494(2)	C	C(2)···C(5	')	2.789(2)	C(3)·	··C(6')	2.808	(2)	C(1)…C(4)	2.519(2)
C(2)…C(6)	2.991(2)	C	C(3)…C(5)	2.512(2)	C(8)·	··C(16')	3.861	(2)		
C(1) - C(2) - C	C(3)	112.8	3(2)	C(2) - C(3) - C(4)		112.7(2)	C(3) - C(4) -	C(5)	112.5(1)
C(4) - C(5) - C	C(6)	112.3	3(2)	C(5) - C(6) - C(1)		113.8(2)	C(2) - C(1) -	C(6)	112.2(1)
C(1) - C(4') - 0	C(7)	57.8	B(1)	C(1) - C(7) - C(4')		64.7(1)	C(4') - C(1)	- C(7)	57.5(1)
C(4) - C(5) - C	C(16)	119.8	B(1)	C(6) - C(5) - C(16)		127.5(2)			
C(1) - C(2) - C	C(3) - C(4)	-0.5	5(1)	C(2	:) - C(3) - C(4) - C(4	5)	51.0(2)	C(3) - C(4) -	C(5) - C(6)	-49.9(2)
C(1) - C(6) - C	C(5) - C(4)	-1.4	4(1)	C(2	2) - C(1) - C(6) - C(6	5)	52.0(2)	C(3) - C(2) -	C(1) - C(6)	-50.6(2)
C(2) - C(3) - C	C(4) - C(7')	-144.5	5(2)	C(3) - C(2) - C(1) - C(7)	145.9(2)	C(5) - C(6) -	C(1) - C(7)	-144.1(2)
C(6) - C(5) - C	C(4) - C(7')	145.4	4(2)	C(2) - C(3) - C(4) - C(4)	1')	-77.9(2)	C(3) - C(2) -	C(1) - C(4')	79.5(2)
C(5) - C(6) - C	C(1) - C(4')	-79.5	5(2)	C(6) - C(5) - C(4) - C(1')	80.8(2)	-	C(1) - C(2) -	C(3) - C(12)	-177.7(2)
C(1) - C(6) - C	C(5) - C(16)	-174.4	4(2)	C(4) - C(3) - C(2) - C(8)	176.8(2)	C(6) - C(5) -	C(16) - O(1)	136.9(2)
C(6) - C(5) - C	C(16) - N(1)	-43.1	l(2)	C(3) - C(2) - C(8) - Si((1)	111.5(2)	C(2) - C(3) -	C(12) - Si(2)	-120.4(2)
C(17) - N(1) -	C(16) - O(1)	-3.7	7(2)	C(1	8) - N(1) - C(16) -	O(1)	175.7(3)			



Figure 20. Crystal structure of **3g** (Side view).

渡環付加生成物 **3g** は HPLC 分取による精製後、エーテル溶液へのヘキサンの拡散に よって単結晶を得ることができ、-40℃で X 線構造解析を行った。monoclinic、P2₁/n の結 晶で[1.1]パラシクロファン **1g** と同様に C_i 対称をもった構造であった(Figure 19, 20)。

主な結合長、非結合性原子間距離、結合角および二面角を Table 8 に示した。渡環付加生成物において、最も特徴的な構造は 2 つのシクロプロパン環であり、内側の結合における結合長は 1.601(2) Åと、通常のシクロプロパン³¹における 1.51 Åと比べると著しく長い結合となっている。一方、外側のシクロプロパン結合は 1.494(2),1.499(2) Åと通常より若干短い。3g はメチレン架橋鎖をもつベンゼン-*p,p'*-ダイマー構造をしているが、同様な構造を有する 35-39 のような関連化合物 ³²においても、渡環結合部分の著しい延伸が認められている。これらの現象は従来、渡環結合と、それに対してほぼ垂直に配置された4 つの二重結合との間の π - σ - π through-bond 相互作用 ^{9,33}によって説明されてき





1.610(5)Å^{32b}a: b:



37 a : 1.644(2) Å^{32c} b : 1.605(3) Å



38 1.618(3) Å ^{32d} 1.624 Å ^{32e}



39 1.648(3)Å^{32f} 1.663(3)Å^{32g}

た。しかしながら最近 Siegel 等は、これらの相互作用は理論的に支持されないとして、 この解釈に疑問を投げかけ、これら渡環結合の延伸は近接位に強制された二重結合間な どの立体的/静電的反発によってもたらされている、と新たに提唱している^{9f,32f}。 実 際、**3**g における二重結合と渡環結合の二面角は 77.9(2) - 80.8(2)と垂直に近く、相互作用 には都合のよい配置となっている。しかしながら、、渡環の二重結合間距離は C(2)…C(5') および C(3)…C(6')の原子間距離において 2.789Åおよび 2.808Åと、いずれも van der Waals 半径の和よりも短く、こちらも結合長の延伸に少なからぬ影響を与えていると考 えられる。さらに渡環結合と二重結合の間の単結合(flanking bond)長も 1.493 – 1.516Åと 若干差はあるが、Siegel 等の主張通り、通常の $sp^2 - sp^3$ 炭素間結合距離 1.50Åと変わり なく、短くなってはいなかった。このことからも、やはり through-bond 相互作用による 渡環結合への影響は小さいのではないかと考えられる。

3gにおける置換基の配座に関しては、TMSメチル基は[1.1]パラシクロファン1gと同様の配置となっていたが、ジメチルアミド基は1gとは異なり*s-cis*型の配座となっていた。N-メチルプロトンとオレフィニックプロトン間には強い NOE が認められ、シクロプロパン部のメチレンプロトンとの間にほとんど認められないことから、溶液中でも同様の配座が優勢と考えられる。1gではそのベンゼン環はその環状共役のために平面に近い構造(150.5°)をとっているが、3gにおいては橋頭位炭素における混成が変化してシクロヘキサジエン環となるため、より折れ曲がった構造(128.8°)をとっている。そのため1gにおいては、渡環の置換基間距離が近くなり、その立体反発を避けるかたちで*s-trans*型が優勢となったが、3gにおいてはシクロヘキサジエン環の折れ曲がりによって、同一環内向かい側の置換基との間に立体反発が生じることになり、それを避けるために*s-cis*型配座が優勢になったものと考えている。ビスデュワーベンゼン体2gは結晶とはならなかったためX線構造解析は行われなかったが、3gと同様のNOEが認められたことから、この場合もジメチルアミド基は*s-cis*型配座をとっていると考えられる。

第二節 理論計算による渡環付加生成物の分子構造と実測値(3g)との比較

渡環付加生成物は幾つかの点で構造的に興味ある化合物である。すなわち、3 はその 部分構造としてベンゼン-p,p'-ダイマー4 を含むだけでなく、4 つの二重結合が、 sp^2 性の 高いシクロプロパン環によって連結された構造をもつという側面もあわせもち、 $\pi-\sigma \pi$ through-bond 相互作用による渡環結合の延伸 ^{9,32,33}、および 3 次元的なシクロプロピ ル共役の効果 ^{34b} という観点から、興味がもたれる化合物である。ここでは実測された **3g** の構造とその理論計算による構造との比較を行い、さらに同様の構造をもつ 4,40 と の比較も検討した(Table 9)。


Table 9. Selected bond lengths [Å] and nonbonding interatomic distances [Å] in **3g**, and in the calculated structures of **3g**, **3a**, **4**, and **40**.

	method	r ₁	r ₂	r ₃		r ₄	R ₁
	Expt.	1.601(2)	a: 1.494(2)	a: 1.516(2)	b: 1.506(2)	a: 1.350(2)	a: 2.789
			b: 1.499(2)	c: 1.508(2)	d: 1.493(2)	b: 1.345(2)	b: 2.808
transannular adduct 3g	PM3	1.552	a: 1.499	a: 1.505	b: 1.503	a: 1.362	a: 2.851
			b: 1.499	c: 1.499	d: 1.493	b: 1.351	b: 2.817
	AM1	1.564	a: 1.497	a: 1.502	b: 1.494	a: 1.366	a: 2.842
			b: 1.498	c: 1.500	d: 1.488	b: 1.354	b: 2.826
	PM3	1.548	1.498	1.495		1.345	2.835
	AM1	1.563	1.496	1.490		1.351	2.788
transannular adduct 3a	6-31G*	1.565	1.494	1.509		1.320	2.820
	B3LYP	1.607	1.503	1.507		1.339	2.816
	MP2	1.597	1.499	1.494		1.349	2.784
	PM3	1.568		1.506		1.338	2.656
henzene - n n' - dimer A^9	AM1	1.559		1.505		1.342	2.625
benzene - p,p - dimer 4	6-31G*	1.624		1.523		1.315	2.768
	B3LYP	1.644		1.524		1.332	2.767
dispiro[2.2.2.2]daca- 4,9-diene 40 ³⁴	Expt.	1.526(1)	1.498(1)	1.482(1)		1.335(1)	

シクロプロパン環においては、外側の結合における結合長(r₂)はどの計算法でもほぼ一 致する結果を与えたが、最も特徴的な渡環結合長に関しては、半経験的計算では実測値 を再現できず、特別な延伸効果は認められなかった(1.601(2)Å vs. 1.55-1.56Å)。一方、非 経験的計算では、分極関数を導入しても(6-31G*)実験値を再現できないが、B3LYP レベ ルでの DFT 計算、および電子相関を考慮した MP2/6-31G*計算では、渡環結合の延伸を 含め実験値との極めて良い一致が見られた。3g の渡環結合長は4 やその類縁体 35-39 と 比較した場合、若干短い値となっているが、シクロプロパン結合は通常の結合より約 0.3 Å短く、そのことを考慮すると延伸の程度は少なくとも4,35-39 と同程度といえよう。

また理論計算においてはそれらの渡環結合長 r_1 は渡環距離 R_1 と一見相関しているような結果を与え(B3LYP: 2.816Å for **3a** vs. 2.767Å for **4**)、Siegel らがいう二重結合間の近接による立体反発の影響と一致した結果となった。

 $\pi - \sigma - \pi$ through-bond 相互作用から帰結するもう一つの構造化学的特徴は、flanking

bond r_3 の短縮である。実際、同様な構造を持つジスピロ[2.2.2.2]デカ - 4,9 - ジエン 40^{34} における flanking bond の結合長(1.482(1)Å)は通常の $sp^2 - sp^3$ 炭素間結合長(1.510Å)より短い。逆に 3a において 40 の結合より長くなっているのは、渡環の二重結合間の立体反発の影響によるもの、もしくはシクロプロピル共役の効果が小さいことを示唆しており、 $\pi - \sigma - \pi$ through-bond 相互作用による結合への影響はここでもほとんど認められなかったといえる。

第六章 まとめ

[1.1]パラシクロファン速度論的安定化において、ベンゼン環上への嵩高い置換基の導入は、その活性中心である橋頭位炭素を効果的に覆い、安定性を著しく向上させることを明らかにした。その際、基質は分子モデリングによる検討からデザインされ、[1.1]パラシクロファンの骨格の性質に大きな変化を与えることなく、橋頭位炭素を覆うことができるような置換基が選ばれた。その目的のもとで合成された[1.1]パラシクロファン If-hにおいては、以前に合成された誘導体 1a-c と比べて、著しい安定性の向上が認められた。特に TMS メチル基およびジメチルアミド基を導入した 1g においては嫌気下の希薄溶液中 50℃の加熱条件下でも全く安定であり、結晶として単離することに成功した。さらにその X 線構造解析によって、大きな歪みをもつ[1.1]パラシクロファン骨格の詳細な構造を明らかにした。特に 2 つのベンゼン環間距離の著しい近接(2.376(5)Å)と、それらの大きな折れ曲がり($\alpha + \beta = 49.8^{\circ}$)は、いずれも私の知る限り最大の値であり、[1.1]パラシクロファンにおけるこれまでにない電子的な渡環相互作用の大きさを示すものである。

また、[1.1]パラシクロファンの二次的光反応によって生成する、渡環付加生成物 3g を安定に単離することができ、そのX線構造解析からベンゼン-p,p'-ダイマー4を部分構造とする構造の詳細を明らかにした。特にその渡環結合の著しい延伸(1.601(2)Å)については、最近活発な議論が交わされている、 π - σ - π through bond 相互作用効果の有無という観点において興味深い。さらに 3g は、穏やかな加熱条件下で[1.1]パラシクロファン1g を定量的に再生することを新たに見出し、純粋な[1.1]パラシクロファンを単離する上で非常に大きな進歩となった。またこれら 1g, 3g は光・熱による定量的な可逆反応が可能であり、それにともなって色が変化するクロミズム系であることも明らかになった。

35

第二部 メチレン架橋鎖を構造修飾した[1.1]パラシクロファン誘導体

序論

第一部において、[1.1]パラシクロファンのベンゼン環上への嵩高い置換基の導入は、 活性中心である橋頭位炭素を効果的に覆い、その安定性を著しく向上させることを明ら かにした。さらにこのように速度論的安定化された誘導体において、その興味深い構造 や反応性についても明らかとなった。その強制された渡環相互作用に起因するの大きさ などの電子的特性も[1.1]パラシクロファンに期待される興味深い性質の一つとして挙げ られるが、知見は得られたものの、その本質を理解するには至っていない。

[1.1]パラシクロファン骨格への電子的特性の異なる置換基の導入は、それら渡環相互 作用の理解を深めるだけでなく、[1.1]パラシクロファン構造に特徴的な新たな性質を明 らかにすると期待される(Scheme 17)。しかしながら、上述してきたベンゼン環上への置 換基の導入による速度論的安定化(特に 1g)では、そのベンゼン環上が嵩高い置換基によ ってほぼ占められており、これ以上の置換基の導入は難しい。またそれらの置換基を異 なるものに置き換えることは、その安定性に大きな影響を及ぼすと考えられるため難し く、このような目的を達成するためには、ベンゼン環上の置換基によらない新たな速度 論的安定化の手法の開発が望まれる。



D = Electon donating group (Donor)

A = Electron withdrawing group (Acceptor)

Scheme 17

そこで本研究では、未だ構造修飾のされたことのない[1.1]パラシクロファンのメチレン架橋に着目し、この位置へ嵩高い置換基を導入した[1.1]パラシクロファン誘導体の合成を計画した。メチレン架橋部へ導入された置換基は、活性中心である橋頭位炭素とも距離的に近いことから、適切な置換基の選択により十分橋頭位炭素を覆うことが可能と考えられる。例えば、これまでに高度に歪んだ[4]パラシクロファン 41 において、同様の位置に導入されたジシアノメチレン基による、著しい安定性の増加が認められている^{28a}。この場合 CN 基はそれほど嵩高くはないが、その適切な位置と剛直性により橋頭位炭素を効果的に覆い、¹H NMR が測定できるほど安定であることが明らかとなった。そこで[1.1]パラシクロファンにおいても同様の方法論が適用できると考え、以下の誘導体5,6 をデザインした。



5 においてはジシアノメチレン基およびジアリールメチレン基などの導入を計画した が、それらの化合物では Figure 21 に示した 5c (Ar = Ph)の例からわかるように、4 つのシ アノ基またはアリール基が橋頭位炭素の斜め上方に位置することになり、速度論的に安 定化されると考えた。さらにこれら誘導体においては[1.1]パラシクロファンの2 つのベ ンゼン環が sp² 炭素によって連結されることになるため、その骨格自体に新しい性質が 期待される。特に後者の場合においてはアリール基の置換基を変化させることによって、 電子的特性を変化させることも可能であり、それらの渡環相互作用に及ぼす影響という 点においても興味深い。



Figure 21. Side view (left) and top view (right) of calculated structure (PM3) of [1.1]paracyclophane derivative **5c**. The rear half of molecule is omitted for clarity, respectively.



Figure 22. Side view (left) and top view (right) of calculated structure (PM3) of [1.1]paracyclophane derivative **6d**.

メチレン鎖の構造修飾による[1.1]パラシクロファン骨格の速度論的安定化は、また、 水酸基を導入してジオールとし、豊富な種類が手に入る嵩高い置換基によって水酸基を 保護しても達成できるのではないかと考えた(6b-e)。Figure 22 は 6d の最安定配座を示し たものであるが、Ph₃Si 基によって橋頭位炭素が効果的に立体保護されていることがわか る。



さらに 5,6 と共通する前駆体から、 [1.1]パラシクロファンジオン 42 を合成できる可能性がある。この化合物は 5 と同様 sp²炭素で 2 つのベンゼン環を連結しているため、 すべての炭素が sp²炭素で構成された分子となる。そのため近接した位置に配置された π 軌道による 3 次元的な共役という点でも興味深い化合物と考えられる。さらにこれま でその発生を目指して多くの研究が行われているテレフタロイレン 43³⁵および p-ベン ザイン 44^{35a}両者の前駆体としての可能性も秘めている。そこで本研究では 5,6 に加えて 42 の合成、物性の調査も行うこととした。

以上の誘導体の合成はこれまでと同様、前駆体となるビスデュワーベンゼン体からの 光原子価異性化によって行うこととし、各種ビスデュワーベンゼン体の合成を計画した。 しかしながらその合成にあたっては、これまでの誘導体のメチレン部分への置換基の導 入が、いずれの段階でも困難と予測されたため、出発原料自体の変更を必要とした。そ こでそれら基質の設計と合成、ならびにそれら基質からの新たな合成経路の確立を検討 した。 結果として[1.1]パラシクロファン誘導体 6b の前駆体となるビスデュワーベンゼ ン体の合成に成功し、[1.1]パラシクロファンへの変換を検討することができた。また、 ここで合成されたビスデュワーベンゼン体は、目的とした 5, 6, 42 のような各種[1.1]パラ シクロファン誘導体合成において基礎となる化合物であり、これら誘導体への変換を含 め、今後の展開が期待される。 第一章 ビスデュワーベンゼン前駆体の合成

第一節 ビスデュワーベンゼン誘導体の逆合成

目的とした[1.1]パラシクロファン誘導体 5, 6, 42 は,、いずれもこれまでと同様、対応 するビスデュワーベンゼン体 45, 46, 47 からの光原子価異性化によって発生できると考 え、これらビスデュワーベンゼン体の合成を計画した。

これまで合成された[1.1]パラシクロファン誘導体 1a-c, f-h はいずれも Octahydro -s-indacene-1,5-dione 7を出発原料とし、置換アセチレン2分子の[2+2]光付加環化による シクロブテン骨格構築が最初の鍵反応となっている。さらに、続くシクロペンタノン環 の環縮小と二重結合の導入によってデュワーベンゼンを構築している(Scheme 18)。そこ で、メチレン架橋部に置換基を導入した化合物の合成においても、同様のアプローチを 用いることとし、逆合成経路の検討による基質の設計を行った(Scheme 19)。



共通の化合物となるビスデュワーベンゼン体 47 は、これまでと同様、シクロペンタ ノン体 48 からの環縮小と二重結合の導入によって合成できると考えた。さらにこの 48 はアセチレンの[2+2]光付加環化によって合成できると考え、その際の基質ヒドリンダセ ノキノン 49 を 51 の酸化によって合成することとした。また 49 のケトン部分をあらか じめ還元した 50 も合成し、同様に 48 へと変換することも検討することとした。 また、ビスデュワーベンゼン体 47 は、ケトンの位置が異なる 52 からも変換できると 考えられる。52 はヒドリンダセノキノン 53 への[2+2]光付加環化によって合成可能と考 えたが、53 のような化合物におけるケトンのα位は、同時にベンジル位でもあることか らかなり酸性度が高く、安定性に乏しいと予測される³⁷。そこで還元体 54 を代わりに用 いることとし、55 より出発することとした。

シクロブテン環の構築において予定している、置換ベンゾキノンへのアセチレンの [2+2]光付加環化^{38,39}はこれまで先例の無い反応となるため、条件検討として同様の反応 性をもつと考えられるデュロキノンとの光反応^{38b}も合わせて検討することとした。

第二節 ヒドリンダセノキノン 50 の合成

当初 1,5-ジオキソ-s-ヒドリンダセノキノン 49 は、当研究室において合成された 4,8-ジメトキシ-s-ヒドリンダセン-1,5-ジオン 51³⁶の酸化によって合成できると考えた。しか しながら、51 の低溶解性のためか、CAN あるいは MnO₂ 酸化では全く未反応であった (Scheme 20)。そこで 51 を NaBH₄ 還元によりジオール 56a (*cis / trans* 混合物)へと変換し、 続く CAN 酸化によって 1,5-ジヒドロキシ-s-ヒドリンダセノキノン 50a へと変換した。 50a の PCC あるいは Swern 酸化を検討したが、目的とした 49 を得ることはできなかっ



Reagents and condition: (a) NaBH₄; >99%; (b) Ac₂O, Py; (c) CAN; 36% for **50b** (2 steps); 60% for **50d**; (d) CH₂(OMe)₂, P₂O₅; 41% for **50c** (2 steps); (e) PhCOCl, Py; 96% for **56d**; 51% for **50d** (2 steps).

そこでシクロペンタノンへの酸化は、シクロブテン環構築後に行うこととし、50aの ジオールの保護体 50b-d を、続く光反応の基質として用いることとした。ここで導入す る保護基は、続く[2+2]光付加環化反応において、反応性に大きな影響を与えると考えら れることから、立体的に小さく、光を吸収しない MOM 基を選択した(50b)。またその後 の検討から MOM 基が不適当とわかったため、Ac 基および Bz 基による保護も行った (50c,d)。それらの導入は常法に従い 50a のジオール部を保護することによって MOMO 体 50c、BzO 体 50d が得られた。50a の高い水溶性および精製が困難という問題点を改 善するべく、その後の検討においては 56a のジオール部を先に保護する経路を選択した。 続く CAN 酸化により AcO 体 50b および BzO 体 50d を合成した。この経路は収率的にも 良いことがわかった。

第三節 ヒドリンダセノキノン 54 の合成

2,6-ジアルコキシ-4,8-ジメトキシ-s-ヒドリンダセン 55 は既知化合物である 2,6-ジアセトキシ-s-ヒドリンダセン 60 の合成⁴⁰と同様の方法(Scheme 21)により合成可能と考えた。 出発原料となる 1,4-ジメトキシ-2,3,5,6-テトラブロモベンゼン 61⁴¹は、デュロキノンもしくは 2,3-ジメチルヒドロキノンから、文献記載の方法に従いそれぞれ 3 段階(70%, 67%)



Reagents and conditions: Ethyl Acetoacetate (2.1*eq*.), Bu₄N·HSO₄ (4.0*eq*.), NaOH (8.1*eq*.) in CH₂Cl₂/H₂O. Scheme 22 で合成した。61 とアセト酢酸エチルの反応は、条件検討を行ったが目的物の収率は低く、 O-アルキル化体 63 などの副生物が多く得られた(Scheme 22)。63 の生成は、モノ置換 に続いて期待される5員環への閉環が起こりにくいことを示唆している。61 のベンゼン 環が、57 とは異なり6置換ベンゼンであるために、置換基同士が立体的に込み合い、5 員環形成に必要なコンフォメーションをとりにくくしているものと考えられる。一方、 マロン酸ジエチルとの反応³⁷においては、そのようなO-アルキル化は起こらず、*s*-ヒ ドリンダゼン骨格を効率的に構築できることが当研究室において明らかにされた。同様 にO-アルキル化の起こりえないシアノ酢酸エチルとの反応から 66 を得、脱炭酸後、 MeMgI との反応により 68 (*E*/Z 混合物)へと変換した(Scheme 23)。



Scheme 23

続いて Scheme 21 の反応例に従い、mCPBA を用いた Baeyer-Villiger 酸化^{40,42}による AcO基への変換を検討したが、分解が先行し目的物69は全く得られなかった(Scheme 24)。 NMR チューブ中での反応追跡によると、MeO 基の脱離が起こっていることがわかった。 ジメトキシベンゼン部分が活性なのか、mCPBA もしくは mCBA(*m*-chlorobenzoic acid)に よるベンゼン環上への置換反応が起こっていると考えられる。緩衝剤として Na₂CO₃の 添加も試みたが、特に変化は認められなかった。そこで酸化力の異なる過酸による酸化 を検討した。酸化力の弱い過酸(H₂O₂あるいは CH₂CO₃H)ではほとんど未反応のままだっ た。一方、かなり強い酸化力を持つ過トリフルオロ酢酸(TFPAA)を用いた場合には、目 的とした AcO 基への酸化が起こることがわかったが、ジメトキシベンゼン部分の酸化も 併発し、キノン 71 が生成物として得られた。ここで認められたキノンへの酸化は予期 しないものであったが、目的としていたキノン71が one-pot 反応で得られたことになる。 この反応の過程においては中間生成物として 69 あるいは 70 を経由していると考えられ るが、先の mCPBA での反応挙動から類推して、キノン 70 への酸化が先に起こっている のではないかと考えられる。さらに 71 が Baever-Villiger 酸化の条件に安定であることも 明らかになった。そこで 68 を先にキノン 70 へと変換し、その後で mCPBA による Baeyer-Villiger 反応を行って 71 に変換するという段階的な変換も検討し、TFPAA を用い た時よりも良好な収率で71を得た。



Reagents and conditions: (a) mCPBA/CH₂Cl₂, dark, r. t.; 0% for **69**; (b) 30% H₂O₂*aq*./10% NaOH*aq*./THF, 0°C; no reaction; (c) AcOH/30% H₂O₂*aq*., NaOAc, 50°C; no reaction; (d) (CF₃CO)₂O/30% H₂O₂*aq*./CH₂Cl₂, r. t., 22% for **71**; (e) CAN, 92% for **70**; (f) mCPBA/CH₂Cl₂, dark, r. t.; 67% for **71**.

Scheme 24

第四節 デュロキノンおよびヒドリンダセノキノンへのアセチレンの光[2+2]付加環 化

ー般にベンゾキノンに対する光[2+2]付加環化反応³⁸は、C=C二重結合ではなく、 C=O二重結合上で起こり、オキセタン環を形成することが知られている。一方、ナフ トキノンやデュロキノン72など、多置換ベンゾキノンにおいては逆にC=C二重結合へ の付加が優先しておこる。上記のように合成されたヒドリンダセノキノンにおいても、 デュロキノン72と同様、C=C二重結合への付加が優先して起こるものと考えた。しか しながら、これまでデュロキノン72に対するアセチレンの光[2+2]付加環化は例がなく、 望むシクロブテン環構築が可能かどうかは不明であった。そこでヒドリンダセノキノン と同様の反応性を持つと考えられるデュロキノン72をそのモデル化合物とし、アセチ レンの光[2+2]付加環化反応を検討した(Scheme 25)。しかしながら、アセチレンの付加は 条件検討を行ったが全く起こらず、未反応のデュロキノンが回収されるにとどまった。



Reagents and conditions: *hv*, C₂H₂/CH₂Cl₂ or Et₂O, -35°C; no reaction.



Scheme26

ヒドリンダセノキノン 50b-d, 71 に対してもアセチレンは全く付加しないようだった (Scheme 26)。特に 50b においては、光照射(>290 nm)とともに黒色へと着色し、速やかに 原料が消費されることがわかった。しかしながら主な生成物は構造の特定できない複雑 な混合物であり、目的とする 75 は得られなかった。保護基(MOM)もしくはベンジル位 (MOMO-CH)からのプロトン引き抜きにより、ベンゾキノン部分のヒドロキノンへの還 元およびそれに付随するポリマー化^{38c}が起こっていると考えられる。プロトン引き抜き が起こりづらいと考えられる 50d (R = Bz)では、着色や原料の消費の程度も少なかった が、この場合も目的とした付加体は得られず、分解が優先しているようだった。また、 ベンジル位に活性なプロトンを持たない 71 においても目的物は得られなかったが、分 解は非常に遅く、デュロキノンと同様、原料回収となった。これらヒドリンダセノキノ ンへのアセチレン付加は全く進行しないことがわかったため、後にシクロブテン骨格へ と変換できるようなアセチレン等価体を用いた光[2+2]付加環化を検討することとした。

第五節 デュロキノンおよびヒドリンダセノキノンへのアセチレン等価体の光[2+2] 付加環化反応

アセチレン等価体は、これまで総説⁴³でも数多く紹介されているが、おもに Diels-Alder 反応において用いられるものが多く、光反応におけるアセチレン等価体という意味での 記述は少なかった。そこで以下では、各種アセチレン等価体を用いたデュロキノンへの 光[2+2]付加環化反応と、その後のシクロブテンへの変換の調査を行った。



デュロキノン 72 のエーテル溶液(約 60mM)へ、上記のアセチレン等価体 77-87 を約 50 等量加え、10℃の浴中で光照射(>290 nm)を行い、その反応性を比較した。その結果、反 応性の異なる 3 つのグループに分けることができた。Group A (77-80)は効率的に 1:2 付 加体を与えるもの、Group B (81-83)は反応は進行するものの、着色の程度が強く途中(主 に 1:1 付加体)で反応が止まってしまうもの、そして Group C (84-87)は原料は消費するも のの、付加体らしきものはほとんど認められない、もしくは全く原料の消費が認められ ないものとなる。ただし、80^{43b,c} はそれ自身が 300 nm 以上に吸収をもつため、>340nm 光の照射を行った。デュロキノンに対するアセチレン等価体の付加に関しては、二置換 体は反応性が低く、一置換体において付加体が良好に得られるという傾向が認められた。 二置換体では付加に際して立体的に込み合うことが影響していると考えられる。また、 光反応が協奏的ではなくラジカル的に進行していて、一置換体における電子的な偏りが その反応性を高めているのかもしれない。



Scheme 27

続いて、Group A から合成された1:2 付加体からのシクロブテン環形成を検討した (Scheme 27)。AcO 体 88 および PhS 体 90 は、その反応過程で環開裂が起こるのか分解の みが進行し、74 は得られなかった。また Br 体 92 では *t*-BuOK との反応により、目的物 74 が得られるものの、環開裂が併発するためか低収率であり、満足のいく結果は得られ なかった。一方 PhSe 体 93 は、脱離条件が穏和でイオン状態を経由しないためか、比較 的良好な収率で 74 が得られることがわかり、シクロブテン環の構築にフェニルビニル セレニド 80 が有用であることを明らかにした。

この結果を踏まえ、ヒドリンダセノキノン 50c,d に対するフェニルビニルセレニド 80 の光[2+2]付加環化を検討した(Scheme 28)。しかしながら溶媒、温度、照射波長などの条 件検討を詳細に行ったが、いずれの場合も生成物は非常に複雑だった。さらに原料の消 費に対する付加体 94 の生成量も少なく、原料の分解が優先していることを示唆する結 果となった。



また光に対してより安定なヒドリンダセノキノン 71 に対して同様の光反応を検討し たところ、原料消費には数十時間を要し、分解も付加反応も非常に遅いことがわかった。 得られた反応混合物の酸化・脱離を行ったが、目的物 76 は少量しか生成しなかった。 付加反応の段階そのものがうまく進行していなかったものと考えられる(Scheme 29)。

ここで認められたデュロキノン 72 と、50c,d および 71 のフェニルビニルセレニド 80 に対する反応性の差については詳細は不明であるが、ヒドリンダセノキノン由来の副生成物が生成物中に比較的多く存在することを考えると、付加体の二次的な分解や C=C 二重結合以外の部分での付加反応が起こっているのかもしれない。

Group A に属するアセチレン等価体の利用が不首尾に終わったため、新たに Group B に属するアセチレン等価体についても検討することとした。これらはデュロキノン 72 との反応の際、着色成分の副生に起因する反応性の著しい低下が認められたが、長波長 光照射によってそれを防ぐことが可能かもしれないと考えた。

実際、ヒドリンダセノキノン 71 と TMS アセチレン 81 の反応を> 340 nm 光照射によって行ったところ、着色による反応性の低下が認められはしたが、比較的良好な収率で1:2 付加体を与えることがわかった。さらに、得られた TMS 置換シクロブテン体 96 は TBAF との反応により、容易にシクロブテン体 76 へと変換することも可能であった。そこで以下ではこれら付加体を用いて、続くビスデュワーベンゼン体への変換を検討することとした。



Reagents and condition: (a) hv (>340 nm)/**81**/EtOAc, 10°C; 61% for **96** (as complex mixture, 62% conversion); (b) TBAF; 70% (as 4 isomers mainly.)

シクロブテン体 76 は、Ac 基の KCN による脱保護のあと、PCC 酸化によりテトラオ ン 52 へと変換した(Scheme 31)。52 における *syn / anti* 比は、NMR 比において 1:7.5 で あり、TMS アセチレンの光[2+2]付加環化がほぼこの比で進行していたことを示唆する 結果といえる。主生成物 52 の構造は NOE 実験および X 線構造解析により *anti* 付加体で あると決定した。



Scheme 31

テトラオン 52 におけるシクロペンタノン環のシクロブテン環への変換は、当初、ホ ルミル化(98)およびジアゾ化(99)、続く光 Wolff 転移と二重結合の導入(47)という従来の 方法に従って行うことを計画した(Scheme 32)。しかしながら、52 は非常に難溶であり、 DMSO, DMF, ピリジンのような高極性溶媒にのみ可溶だった。そのため、一般に行われ るホルミル化の条件(NaOMe/HCO₂Et/PhH, NaH/HCO₂Et/DME など)では、原料がほとん ど溶けないため全く未反応であった。より高い温度条件下あるいは高極性溶媒中での反 応においては、原料の消費は認められたものの、生成したのは主にシクロブテン環の転







Scheme 33

移生成物 100 であり、ホルミル体 98 はこの場合も得られなかった(Scheme33)。100 はエ ノラート中間体からの転移によって生成したと考えられ、X 線構造解析によりその構造 決定を行った。TBDMS エノール 101 の TMSOTf 触媒によるジメトキシメチル化⁴⁴も検 討したが、この場合も同様の転移体へと変換されることがわかった。

以上のように架橋部分にケトンが存在するテトラオン 52 では、転移反応がホルミル 化条件で起こりやすく、目的とするホルミル体を得ることは難しいことがわかった。そ こであらかじめ架橋部のケトンを還元することによって、この転移を避けることとした。 その基質の合成は Scheme 34 に従い行った。



Reagents and condition: (a) Ethylene Glycol/PPTS/PhH; 66% for *anti*-105; (b) LiAlH₄/THF; (c) TBDMSOTf /Et₃N; 53% for *anti-trans*-106, 17% for *anti-cis*-106 (2 steps respectively); (d) H₂O/PPTS/acetone 87% for *anti-trans*-104b

AcO 体 76 の架橋部のケトンを NaBH4 を用いてジオールへと還元し、MOM 基で保護 し 103 とした後、先述した方法により AcO 基をケトンへと変換した。この 104a は最大 5 種の混合物であるが(シクロブテン環の syn/anti, ジオールの cis/trans より syn 体 3 種、 anti 体 2 種が生成可能)、76 が主に anti 体であることを考えると(anti 体のみ表記)、104 は主に 2 種(cis/trans)の混合物となった。しかしながら、これらの分離は難しく、さらに 途中段階でより多くの異性体を分離せずに用いているため、各段階はそれほど明瞭な反 応とはいえなかった。そこでより異性体の少ないテトラオン 52 (ほぼ anti 体)からの変換 も行った。エチレングリコールによる選択的なシクロペンタノン部分の保護の後、LiAlH4 により架橋部のケトンを還元した。このジオールは¹H NMR スペクトルで明確なシグナ ルを与えず、さらに精製も困難だったため、cis/trans 混合物のまま TBDMSOTf による保 護を行った。この TBDMSO 体 106 は cis/trans 比が 1/3 であり、さらにそれら異性体の分 離は非常に容易であった。これらのアセタール部分の脱保護は PPTS を用いて行い、目 的とする架橋部の還元体 104b を得た。

これら架橋部を還元した 104 はテトラオン 52 とは異なり、転移することなく常法に 従いホルミル化⁴⁵できることがわかった(Scheme 35)。しかしながら *cis*-104 におけるビ スホルミル化においては *E*/Z 比がほぼ 1:1 となり全く選択性がないようだった。



Reagents and condition: (a) NaH/HCO₂Et/DME; (b) TfN₃/Et₃N/CH₂Cl₂; 30% for *cis*-108a (E/Z = ca.1:1); 68% for *trans*-108b (2 steps respectively).

一方、*trans*-104b のビスホルミル化は *cis* 体とは異なり、選択的にほぼ 1 種のビスホ ルミル体 *trans*-107b を与えた。メチレン架橋鎖に導入した TBDMSO 基の嵩高さにより 選択性が生じたものと考えられる。

ジアゾ化⁴⁵においては、一般的によく用いられる*p*-トルエンスルホニルアジド(TsN₃) もしくはメシルアジド(MsN₃)^{46c}を用いたが、全く目的物が得られないことがわかった。 この際原料は完全に消費されるものの、特に明確な生成物を与えることもなく、反応中 間体であるトリアゾリンからのホルミル基の脱離がうまく進行していないものと考え た。より反応性(脱離能)が高いと考えられる*p*-ニトロベンゼンスルホニルアジド (PNBSA)^{46d}を用いたところ、目的とするジアゾ化物 108 が得られた。さらにトリフルオ ロメタンスルホニルアジド(TfN₃)^{46e,f}を用いることにより、より短時間で、効率的な変換 ができることがわかった。*trans*-108b は3種の異性体の可能性があるが、後述する光 Wolff 転移生成物の構造から、対称性のよい(*E*)体 2種のうちの一方であることがわかった。そ のうち *trans*-108b⁽*E*)は、ホルミル化の段階において TBDMSO 基との間に立体障害が生 じうることから、*trans*-108b(*E*)が選択的に得られたと考えられる。

これらジアゾ化物 108 の光 Wolff 転移によるジエステル 109 への変換は、MeOH 中、 高圧水銀灯による光照射によって行った。しかしながら、予想とは異なり、かなり複雑 な生成物組成となることがわかった(Scheme 36)。特に 108 が cis/trans 混合物あるいは cis 体 (E/Z 混合物)のときには、多くの異性体が存在し、目的物を確認することすら困難で あった。単一異性体である trans-108b における光反応でも、同様の複雑な生成物組成と



Reagents and condition : (a) $h \nu$ /MeOH/cat.Et₃N, 12°C; 20% for **109b** as mixture of 2 isomers; 10% for **110b**.

なったが、ジエステル 109b が低収率ながら得られることがわかった。109b においても 3 種の異性体が生成しうるが、対称性のよい異性体が主生成物として得られた。その構 造は NOE 実験より決定し、CO₂Me 基が骨格の外側に向いた 109b(*out,out*)であることが わかった。それとともに得られた副生物は、一方のシクロブテンが開環した 110 であり、 シクロブタノンの存在は赤外吸収スペクトル(1782cm⁻¹)において支持された。110 は、カ ルベン中間体の転移が、ケトンのα位のメチレン炭素側(矢印: a)ではなく、橋頭位炭素 側(矢印: b)へと進むことによって得られたと考えられる(Scheme 37)。この反応はジアゾ ケトン 108 の骨格に由来するものであり、おそらく避けることはできないと考えられる。



得られたジエステル **109b** への二重結合の導入は、第一章でも述べた PhSe 化およびその酸化・脱離によって行うことを計画した。LDA/PhSeBr¹⁶ あるいは KH/Ph₂Se¹⁹ による PhSe 化を試したが、COOMe 基の配向の異性化が起こるのみで PhSe 体は得られなかった(Scheme 38)。エノラート中間体は生成していると考えられることから、PhSe の付加が TBDMS 基の嵩高さのために起こりにくくなっているものと考えられる。



そこで、このような立体障害が反応性に影響する際に有効だった、PhSeNMe₂を用いたジケテンへの直接 PhSe 化を検討した(Scheme 39)。108b の場合、上述した光 Wolff 転移における反応性の問題から、目的とするジケテン中間体 112b の収率は低く、ビス-α-PhSe-アミド体 116b が得られたとしてもその収率は低いと予想された。実際、その収率は低かったが 116b が得られ、常法に従い酸化・脱離することでビスデュワーベンゼン体 trans-46b へと変換した。

現在のところ、メチレン架橋部が trans 置換された誘導体 trans-46b の合成しか行って いないが、途中段階で副生する cis 体を用いたビスデュワーベンゼン体 cis-46b の合成も、 trans 体との比較を考えた上で興味深い。特に対称性の違いにおける電子的および構造的 特性への影響については、これまで[1.1]パラシクロファン化学において検討されていな い事項であり、その合成、比較検討は今後の課題といえる。



Reagents and condition: (a, b) $h\nu$ /THF at -60°C, 40min; **22** at -78°C; (c) H₂O₂/Py; 5% for **46b** (for 3steps respectively).

第一節 trans-TBDMSO-ジメチルアミド体

ビスデュワーベンゼン体 trans-46b の脱 気封管したエーテル/イソペンタン溶 液は、液体窒素温度(77K)でグラスマトリ クスとしたのち、同温度で低圧水銀灯に より光照射を行い、UV/Vis スペクトルに より反応の追跡を行った(Figure 23)。光 照射に伴い、以前の[1.1]パラシクロファ ンと同様、長波長部分に幅の広い特徴的 な吸収が現れた。しかしながら、ここで 認められる光反応挙動はこれまでの [1.1]パラシクロファン誘導体において 認められた挙動とは若干異なっている





ようだった。ここで生成してきた吸収は主に二成分からなっており、一方の幅の広い吸 収(A)が光照射を続けてもこれ以上増加しない(定常状態)のに対し、もう一方の 310 nm 付近の吸収(B)は増加し続けることがわかった。この混合物に[1.1]パラシクロファンのみ



が吸収すると考えられる> 420 nm あるいは> 370 nm 光を照射すると、幅の広い長波長部 分の吸収(A)は消失したが、310 nm 付近の吸収(B)は変化しなかった。これらの現象から、 幅の広い吸収(A)が[1.1]パラシクロファン 6b に由来する吸収と考えられるが、その吸収 強度を考えると、生成率は非常に少ないと考えられる(Scheme 40)。さらに 310 nm 付近 に認められる吸収(B)は、その波長領域からいって渡環付加生成物 117b やプリズマン 118b とは考えにくく、これまでの反応挙動とは異なる何か別の化学種が生成しているこ とが示唆された。

これら混合物は、そのグラス状態を約 0℃に昇温して溶かしたのち、再固化すること によって、その温度変化に対する安定性を調べた。しかしながら、[1.1]パラシクロファ ン 6b と考えられる吸収(A)については定常濃度が低いためか、その変化はあいまいであ り、安定性まではわからなかった。また吸収(B)については、室温まで昇温したのちにし ばらく放置した場合でも、ほとんど変化することはなかった。そのためこの吸収(B)は、 これら光反応生成物の二次的光反応によって生成した安定化学種の吸収だと考えられ る。

さらにこれら光反応混合物は、封管を開管後、濃縮して¹H NMR スペクトル解析する ことによりその組成を調査した。しかしながら、主に認められる化学種は未反応のビス デュワーベンゼン体 46b およびプリズマン 118b であり、[1.1]パラシクロファン 6b およ び渡環付加生成物 117b は、その(光、熱、酸素に対する)安定性が乏しいのか、検知でき るほどは存在していなかった。また、それ以外に有意な化合物はそれほど認められない ことから、118b が主生成物(未反応の 46b の約 1/3)となっていることが示唆された。46b の変換率がわからないため、確たることは言えないが、これまでの例と比較してもその 生成率はかなり高いようだった。現段階で原因は定かではないが、プリズマンへの異性 化が起こりやすくなっているのではないかと考えられる。これまでの各種[4]パラシクロ ファン誘導体において度々認められたデュワーベンゼン体の光分解経路は、プリズマン 化合物を経由した芳香環化合物への異性化⁴⁷であった。上記の UV/Vis スペクトルで認 められた 310 nm 付近に極大を示す吸収(B)は、同様の経路で 118b あるいは 119b から異 性化した 120b による吸収なのかもしれない。この吸収(B)が、[1.1]パラシクロファン 6b と考えられる吸収(A)よりも、はるかに多く生成したことを考えると、プリズマン化合物 118b がかなりの割合で生成しており、[1.1]パラシクロファン 6b への異性化が何らかの 原因で阻害されている可能性がある。

この混合物の質量分析スペクトルでは46b(および同分子量の異性体118bなど)に加え、 酸素付加体(M⁺+32)の存在がある程度認められた。このようなシグナルは、先述した[1.1] パラシクロファン 1gの反応混合物を空気にさらした場合にも認められており、さらに ビスデュワーベンゼン体、渡環付加生成物およびプリズマン化合物においては、分析条 件下などでそのようなシグナルが観察されることはなかったことを考えると、[1.1]パラ

55

シクロファン 6b が室温下でもある程度存在し、開管によってはじめて分解されたこと を示唆する結果といえるかもしれない。より詳細な光反応性および[1.1]パラシクロファ ン 6b 生成の直接的な確認は、低温での NMR 測定によって明らかにできるものと考え、 今後の課題といえる。

第二節 考察

今回合成したビスデュワーベンゼン体 46b からの光反応による[1.1]パラシクロファン 6b の発生およびその安定性に関しては検討が十分とはいえないため、議論は難しいので あるが、今回認められた光反応性をもとに、これら光反応生成物の構造との関連につい て考察を行った。



Table 10. Selected nonbonding distances [Å] and, bond and deformation angles [$^{\circ}$] in theoretical structures.

	method	R ₁	R_2	R_3	r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	ϕ_1	α	β	$\alpha + \beta$
6b	PM3	2.324	2.978 3.022	4.748	1.395 1.393	1.414 1.403	1.405 1.404	1.546 1.545	97.5	26.3 28.0	21.2 22.0	47.5 50.0 } 48.8
121	PM3	2.323	2.979 2.980	4.742	1.392	1.406	1.404	1.544	97.7	26.4 26.6	22.6 22.1	49.0 48.7 } 48.9
122	PM3 B3LYP	2.324 2.398	2.981 2.985 2.977 2.988	4.720 4.782	1.392 1.391 1.399	1.406 1.406	1.405 1.406	1.539 1.536 1.569 1.557	98.2 100.2	26.3 26.9 22.7 23.3	22.9 22.1 27.6 26.6	$\begin{array}{c} 49.2\\ 49.0\\ 50.3\\ 49.0 \end{array} \right\} \ 49.1$
1a	PM3 B3LYP	2.311 2.396	2.982 2.995	4.681 4.779	1.391 1.400	1.406 1.406	1.406 1.406	1.521 1.558	98.9 100.5	27.0 23.3	22.4 27.0	49.4 50.3

メチレン架橋部へ TBDMSO 基を導入したことによる[1.1]パラシクロファン骨格に与 える影響については、ジメチルアミド基のない 121 の理論計算による最適化構造(PM3) と、母体の[1.1]パラシクロファン 1a および OH 置換した 122 の最適化構造(PM3, B3LYP/6-31G*)とを比較することによって推測が可能である(Table 10)。PM3 計算におい て特に顕著と考えられるのは、架橋メチレン結合の若干の延伸(2.311Å \rightarrow 2.324Å)であ る。122 もほぼ同様の結合長を示すことから、O 置換による効果と考えられるが、*ab* initio 計算ではほとんど認められていない(2.396Å \rightarrow 2.398Å)ことを考えると、そのような効 果はそれほど大きくないのかもしれない。またそれ以外の構造的変化も特にないことから、TBDMSO 基または OH 基による[1.1]パラシクロファン骨格への影響はほとんどないと考えられる。ジメチルアミド置換した 6b においても特に目立った変化は認められず、 [1.1]パラシクロファン 6b が立体反発による歪みをうけて不安定になるとは考えにくい。

ビスデュワーベンゼン体 trans-46b の構造は、中心のシクロヘキサン環が舟形構造をとっているため、2 つの TBDMSO 基の一方は、、2 つのデュワーベンゼンの間に入り込んだアキシアル配座となる(Scheme 41)。理論計算における最安定配座では、これによる立体的な反発はそれほどないのであるが、TBDMS 基の回転などによって立体反発が生じ、[1.1]パラシクロファン 6b への異性化に伴う二重結合間渡環距離の減少(平均 4.1Å→3.0Å)を妨げているのかもしれない。逆にプリズマン 118b の生成においては渡環距離は増加(平均 4.6Å)することになるため、骨格の歪みは増加するが、立体反発はより少なくなると考えられる。このことが今回認められたプリズマン生成を促す要因となっているのかもしれない。



Scheme 41

光反応における励起状態もこれら光原子価異性化に大きな影響を与えると考えられ るが、現段階ではどの程度その影響があるのかは不明である。プリズマン形成に関して は、これまで COOMe 置換した 1b では全く認められていないが、今回合成した 1g,h, 6b のような CONMe₂ おいては、いずれもプリズマン形成が認められている。そのため、励 起される CONMe₂ 置換シクロブテンが、他の置換基(H, COOMe, CH₂OMe)と比べて、系 間交差による三重項状態をとりやすい効果があるのかもしれない。また、TBDMSO 基自 体が励起されている可能性もあり、これによって[1.1]パラシクロファンへの異性化が起 こりにくくなっているのかもしれない。このプリズマン生成に関しても現段階ではよく わかっていないが、CONMe₂ 基や TBDMSO 基を異なるものに変更した誘導体との比較 によって明らかとなるものと考えている。 [1.1]パラシクロファンのメチレン架橋鎖の修飾にあたっては、その原料となる基質が これまでの[1.1]パラシクロファン誘導体 1a-c,f-h の場合とは異なるため、新たな基質の 合成経路の確立を必要とした。その際、これまで一般的と考えられた合成法が適用でき ないなどの困難が生じ、その合成にかなりの時間を費やすこととなった。結果的にはメ チレン架橋部位に TBDMSO 基を導入した[1.1]パラシクロファンの前駆体となるビスデ ュワーベンゼン体 46b を合成することに成功した。

その合成における特徴的な点は以下の通りである。

これまでほとんど合成および利用例が報告されていない *s*-ヒドリンダセノキノンを新たに合成し基質として用いた。

さらにその光反応性について種々の検討を行い、アセチレン等価体の光[2+2]付加環化 反応によるシクロブテン環骨格の構築を行った。その際、4 置換ベンゾキノンに対する 各種アセチレン等価体の光[2+2]付加環化反応を詳細に検討し、その反応性を明らかにし た。特に TMS アセチレン 81 およびフェニルビニルセレニド 80 はシクロブテンへの変 換が穏やかな条件で効率よく行えることから、反応性も含めて非常に優れたアセチレン 等価体であることが明らかになった。

またメチレン部位に導入したカルボニル基およびアルコキシ基は、その後の官能基変 換に際して、反応性や立体選択性にかなりの影響を与えることがわかったが、基質や反 応条件を改善することで比較的良好な収率、立体選択性でジアゾケトン体への変換が可 能だった。その後の光 Wolff 転移および二重結合の導入は、改善の余地が残されてはい るが、第一部で明らかにした PhSeNMe₂22 の有用性を利用することで、ビスデュワーベ ンゼン体 46b を低収率ながら合成することに成功した。このビスデュワーベンゼン体 46b はその置換基の変更や 5 や 42 のような誘導体への変換を検討する際、合成の基礎と なる化合物といえる。

メチレン架橋部位に置換基を導入した[1.1]パラシクロファン 6b の発生およびその安 定性については、これまでの誘導体と異なる反応性を示すことがわかり、それゆえに検 討の余地が残る結果となった。しかしながらこの光反応性の違いは、[1.1]パラシクロフ ァンにおける置換基効果の影響によるものかもしれず、[1.1]パラシクロファンの特性を 明らかにする上で有用と考えられる。今後、上記の各種[1.1]パラシクロファン誘導体の 合成、比較検討により、詳細な知見が得られると考え、今後の展開に期待がもたれる。

58

<一般的事項>

¹H.¹³C NMR スペクトルは特に記載の無い限り CDCl₃を溶媒に用いて JEOL EX-400 も しくは JNM ECP300 により測定した。IR スペクトルは日立 215 赤外分光光度計により測 定した。Mass スペクトルは JEOL JMS-AX 500(EI)および JEOL JMS-01SG-2(FD)によって 測定したピークを記した。UV/Vis スペクトルは日立 U-4000 分光光度計により測定した。 カラムおよび薄層クロマトグラフィーはそれぞれ粒形 63-200、5-20µm の Silica gel 60 (Merck)を用いて行った。HPLC は LiChrosorb Si60(Merck,7um)を用いて行った。元素分析 は北海道大学機器分析センターにおいて行われた。反応は乾燥ガラス容器内アルゴン雰 囲気下で行われた。光反応は英光社製 450W 高圧および 120W 低圧水銀灯、500W Xe ラ ンプを光源として用いた。450W 高圧水銀灯と Corning 0-52 glass filter、 Acetone filter の 組み合せをそれぞれ>335nm、>340nm 光源として用いた。また、500W Xe ランプと Corning 0-51 glass filter、3-73 glass filterの組み合せをそれぞれ>370nm、>420nm 光源として用い t_{\circ} 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-s-indacene-1,5-dione 7¹, 1,4-bis(trimethylsilyl)-2-butyne 8a¹⁴, 2.2.7.7-tetramethyl-4-octyne $8c^{15}$. N.N-dimethyl-benzeneselenamide 22^{20} . 4.8-dimethoxy-shydrindacene-1,5-dione 51^{36} , 1,4-dimethoxy-2,3,5,6-tetrabromomethylbenzene 61^{41} , triflylazide^{46e,f}(われわれが取り扱った際に危険は生じなかったが、濃縮により爆発の危険性あ り)はそれぞれ文献記載の方法により合成された。その他の試薬および溶媒は市販品を使 用前に精製して用いた。

第一部

8aの7への光付加環化(9aの合成)

7¹ (450mg, 2.39mmol)と 8a¹⁴ (4.95g, 23.9mmol)の CH₂Cl₂(120ml)溶液を Pyrex 容器に入れ、 NaHCO₃(60mg)を加え-50℃に冷却したのち、450W 高圧水銀灯を用い光照射した。反応 は GLC でモニターし、9a の増加がおさまるまで照射を続けた(3 時間)。その後室温まで 温め、ろ過、濃縮した。未反応の 8a を減圧蒸留(80℃/20mmHg)により回収した。残さを ether で希釈し、生じた 7 の沈殿をろ別により回収した(200mg、44%)。ろ液を濃縮後、 シリカゲルカラムクロマトグラフィー(25% ether / hexane)により 9a (478mg, 52%)を白色 固体として得た。hexane からの再結晶により純品とした。M.p. 92 – 94℃; ¹H NMR: δ = 0.01 (s, 9H), 0.05 (s, 9H), 1.32 (d, *J* = 14.7Hz, 1H), 1.36 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 1.40 (d, *J* = 14.7Hz, 1H), 1.49 (d, *J* = 14.7Hz, 1H), 1.56 (ddd, *J* = 13.2, 12.2, 8.3Hz, 1H), 1.95 (*br.* d, *J* = 16.6Hz, 1H), 2.14 (ddd, J = 13.2, 9.3, 1.0Hz, 1H), 2.22 (ddd, J = 17.6, 8.3, 1.0Hz, 1H), 2.45 (*br*. d, J = 18.1Hz, 1H), 2.46 (*br*. s, 2H), 2.50 (*br*. s, 2H), 2.56 (*br*. d, J = 18.1Hz, 1H), 2.71 (*br*. d, J = 16.6Hz, 1H), 2.91 (ddd, J = 17.6, 12.2, 9.3Hz, 1H); ¹³C NMR: $\delta = -0.37$, -0.11, 15.91, 16.53, 27.01, 27.23, 27.89, 30.03, 35.44, 36.14, 51.10, 59.35, 137.00, 137.22, 143.07, 172.20, 207.95, 218.54; IR (KBr) : 2952, 1720, 1690, 1644, 1424, 1412, 1392, 1284, 1248, 882, 844, 696 cm⁻¹; UV/Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ε) = 305.5 (530, sh), 315 (570), 327.5 nm (410 mol⁻¹dm⁻³cm⁻¹, sh); MS (EI) : m/z (%) : 386 (49) [M⁺], 371 (25), 358 (13), 313 (24), 285 (13), 261 (20), 73 (100); HR-MS (EI) : calcd. for C₂₂H₃₄O₂Si₂ : 386.2097; found 386.2070.

8aの9aへの光付加環化(11aの合成)

9a (368mg, 0.95mmol)と8a (7.3g, 37mmol)のCH₂Cl₂ 10ml)溶液をPyrex容器に入れ、 NaHCO₃(40mg)を加え-50℃に冷却したのち、450W高圧水銀灯を用い光照射した。反応 は GLC でモニターし、11a の増加が遅くなり、11a に対する副生成物の比が大きくなり 始めるまで照射を続けた(6.5時間)。11aのGLC収率は23%だった(9aの消費に対し76%)。 その後室温まで温め、ろ過、濃縮した。未反応の 8a を減圧蒸留(80℃/20mmHg)で除いた。 シリカゲルカラムクロマトグラフィー(5-25% ether / hexane)により、11a を含む混合物と、 未反応の 9a(254mg, 71%)を得た。11a の粗混合物の再シリカゲルカラムクロマトグラフ ィー(35% benzene / hexane)により 11a を得、hexane からの再結晶により純品とした。M.p. $119 - 121^{\circ}C$; ¹H NMR: $\delta = 0.01$ (s, 9H), 0.09 (s, 9H), 1.33 (d, J = 14.7Hz, 2H), 1.35 (d, J = 14.7Hz, 2H) 14.7Hz, 2H), 1.44 (d, J = 14.7Hz, 2H), 1.45 (d, J = 14.7Hz, 2H), 1.55 (ddd, J = 13.2, 10.8, 8.8Hz, 2H), 1.67 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 1.93 (ddd, J = 13.2, 9.8, 1.5Hz, 2H), 2.03 (d, J = 14.2Hz, 2H), 2.12 (ddd, J = 17.6, 8.8, 1.5Hz, 2H), 2.79 (ddd, J = 17.6, 10.8, 9.8Hz, 2H); ¹³C NMR $\delta = -0.29$, 0.15, 16.97, 17.12, 26.81, 30.74, 36.34, 50.22, 59.00, 139.70, 145.41, 218.10; IR (KBr): 2956, 2896, 1722, 1650, 1414, 1264, 1248, 1222, 1180, 974, 840, 760, 698, 598 cm⁻¹; MS (EI) m/z (%) : 584 (43) [M⁺], 556 (11), 460 (29), 459 (69), 386 (13), 358 (11), 73 (100); HR-MS (EI) : calcd. for C₃₂H₅₆O₂Si₄ : 584.3358; found 584.3367.

13a の合成

11a (81mg, 0.14mmol)のbenzene (2.0ml)溶液へHCO₂Et (115mg, 1.55mmol)およびMeONa (75mg, 1.4mmol)を加え、室温で 16 時間撹拌後、H₂O を加えて反応停止した。中性にな るまで固体の NH₄Cl を加え、抽出(ether x3)後、H₂O で洗い MgSO₄ で乾燥した。ろ過、 濃縮後、**12a** を粘性の高い赤褐色油状物として得た。

上記の12aの粗混合物をCH₂Cl₂(3.0ml)に溶かし、p-toluenesulfonyl azide (TsN₃; 109mg,

0.55mmol)および Et₃N (112mg, 1.11mmol)を加えた。室温で 18 時間撹拌後、5% KOH*aq*. を加え反応停止した。H₂O, CH₂Cl₂希釈後、分液した。抽出(ether x3)後、H₂O, brine で洗 い MgSO₄ で乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。 3% ether / hexane 溶出により TsN₃を除き、4% ether / hexane 溶出により **13a** (52mg, 59% from **11a**) を黄色固体として得た。¹H NMR $\delta = 0.02$ (s, 18H), 0.09 (s, 18H), 1.40 (d, J =14.7 Hz, 2H), 1.43 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 1.48 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 1.50 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 1.78 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 2.09 (*br*.d, J = 14.2 Hz, 2H), 2.62 (d, J = 13.7 Hz, 2H), 2.93 (d, J =13.7 Hz, 2H); ¹³C NMR $\delta = -0.40$, 0.06, 16.73, 16.95, 30.09, 31.73, 46.64, 58.10, 60.74, 140.89, 143.93, 199.41; IR (KBr) : 2952, 2900, 2864, 2084, 1648, 1456, 1330, 1312, 1250, 1178, 1162, 986, 960, 936, 842, 760, 692 cm⁻¹ : MS (FD) m/z (%) : 638 (30) [M H₂⁺], 637 (55) [MH⁺], 636 (100) [M⁺]; HR-MS (FD): calcd. for C₃₂H₅₂N₄O₂Si₄ : 636.3168; found 636.3185.

15a の合成

13a (66mg, 0.10mmol)の MeOH (25ml)溶液に Et₃N (1 滴)を加え、Pyrex 試験管に入れた。 12℃の流水浴中、450W 高圧水銀灯を用い光照射した。1.5 時間後照射をやめ、濃縮後、 シリカゲルカラムクロマトグラフィー(3% ether / hexane)により **15a** (56mg, 84%)をほぼ 単一異性体として得た。hexane からの再結晶により精製した。¹H NMR $\delta = 0.06$ (s, 18H), 0.12 (s, 18H), 1.16 (d, J = 15.1 Hz, 2H), 1.45 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 1.47 (d, J = 15.1 Hz, 2H), 1.57 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 1.82 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 1.86 (dd, J = 12.2, 9.8 Hz, 2H), 1.87 (d, J =14.2 Hz, 2H), 2.20 (dd, J = 12.2, 6.4 Hz, 2H), 2.86 (dd, J = 9.8, 6.4 Hz, 2H), 3.62 (s, 6H); ¹³C NMR $\delta = -0.42$, 0.04, 16.31, 18.09, 32.06 (2C), 42.16, 42.56, 49.62, 50.90, 137.76, 144.46, 174.45; IR (KBr) : 2948, 2896, 2836, 1738, 1644, 1436, 1318, 1250, 1190, 1164, 1046, 960, 842, 758, 692 cm⁻¹; MS (EI) m/z (%): m/z = 644(54) [M⁺], 73(100); HR-MS (EI): calcd. C₃₄H₆₀O₄Si₄: 644.3569; found 644.3565.

15aから21aへの変換

KH (30mg, 0.75mmol)、THF (0.8ml)の入ったフラスコを0℃に冷却し、15a (41mg, 65 μ mol)、tetracosane (5mg, 内部標準)標準のTHF (1.0ml)溶液を加えた。室温に昇温し、(PhSe)₂ (261mg, 0.84mmol)のTHF (1.0ml)溶液を加えた。反応はTLC、GLCでモニターし、5, 21, 28 時間後にKH (3mg ずつ)を加えた。室温で 30 時間撹拌後、ether で希釈し、飽和 NH₄Claq. を加え反応停止した。分液、抽出(ether x3)後、H₂O (x2), 5% NaHCO₃aq., brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。hexane 溶出 により(PhSe)₂ を除き、15% ether / hexane 溶出により 20a を含む混合物を得た。分取用

TLC (15% ether / hexane)により **20a** (16mg, 32%)を白色固体として **15a** (11mg, 27%回収)と ともに得た。¹H NMR $\delta = 0.07$ (s, 9H), 0.08 (s, 9H), 0.11 (s, 9H), 0.12 (s, 9H), 1.12 (d, J =14.7 Hz, 1H), 1.35 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 1.41 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 1.47 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 1.52 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 1.54 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 1.55 (d, J = 14.7 Hz, 1H), 1.67 (d, J = 14.2Hz, 1H), 1.68 (d, J = 13.7 Hz, 1H), 1.89 (dd, J = 12.2, 9.8 Hz, 1H), 2.02 (d, J = 13.2 Hz, 1H), 2.04 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 2.15 (d, J = 14.2 Hz, 1H), 2.17 (dd, J = 12.2, 5.9 Hz, 1H), 2.24 (d, J =14.2 Hz, 1H), 2.79 (d, J = 13.2 Hz, 1H), 2.83 (dd, J = 9.8, 5.9 Hz, 1H), 3.58 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 7.24 - 7.33 (m, 3H), 7.44 - 7.47 (m, 2H).

20a (16mg, 20 μ mol), pyridine (80 μ 1)の CH₂Cl₂(10ml)溶液を 0°Cに冷却し 30% H₂O₂*aq*. (2ml)を加えた。室温で 5 時間撹拌後、CH₂Cl₂希釈し、H₂O, 5% NaHCO₃*aq*., H₂O で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過後、ろ液に pyridine (1.0ml)を加え、5 時間還流した。その後 H₂O, 5% NaHCO₃*aq*., H₂O で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、分取用 TLC (50% benzene / hexane)により **21a** (8mg, 62%)を得た。¹H NMR δ = 0.010 (s, 9H), 0.012 (s, 9H), 0.05 (s, 9H), 0.08 (s, 9H), 1.07 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 1.31 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 1.42 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 1.46 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 1.50 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 1.53 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 1.64 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 1.69 (d, *J* = 14.2 Hz, 1H), 1.81 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 1.88 (dd, *J* = 12.2, 9.8 Hz, 1H), 1.92 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 2.11 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 2.12 (dd, *J* = 12.2, 5.9 Hz, 1H), 2.19 (d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 2.03 (dd, *J* = 9.8, 5.9 Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 7.26 (s, 1H); ¹³C NMR δ = -0.53 (2SiMe₃), -0.35, -0.29, 16.35, 16.97, 17.34, 17.52, 27.01, 28.07, 29.83, 40.64, 42.74, 50.22, 50.86, 50.97, 52.18, 54.17, 138.11, 141.82, 144.00, 145.45, 148.79, 156.51, 164.01, 174.65.

21aから2fへの変換

KH (30mg, 0.75mmol)、THF (0.5ml)の入ったフラスコを 0°Cに冷却し、21a (6mg, 9 μ mol)、 tetracosane (3mg, 内部標準)標準の THF (0.5ml)溶液を加えた。室温に昇温し、(PhSe)₂ (234mg, 0.75mmol)の THF (0.5ml)溶液を加えた。室温では 21a は変化がなかったので 50°C に加熱した。50°Cで 3 時間撹拌後、ether で希釈し、飽和 NH₄Claq.を加え反応停止した。 分液、抽出(ether x3)後、H₂O (x2), 5% NaHCO₃aq., brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、 濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。hexane 溶出により (PhSe)₂ を 除き、50% ether / hexane 溶出により PhSe 体を含む混合物を得た。これを先述した 20a と同様に酸化・脱離反応に用い、得られた 2f (~1mg, 2 段階 20%)を HPLC 分取(3% ether / hexane)により精製した。¹H NMR δ = -0.01 (s,36H), 1.1 – 1.5 (m, 8H), 2.1 – 2.5 (2 d, *J* = 15Hz, 4H), 3.69 (s, 6H), 7.26 (s, 2H); MS (FD) m/z (%) : 641 (54) [MH⁺], 640 (100) [M⁺].

13a (74mg, 0.12mmol)の THF (15ml)溶液を Pyrex 試験管に入れた。-60℃で 450W 高 圧水銀灯を用い光照射した。1.5 時間後 IR によりジアゾケトンの吸収(2072, 1666cm⁻¹) の消失とケテンの吸収(2096cm⁻¹)の生成を確認した。この混合物を-78℃に冷却し、調 整したばかりの PhSeNMe₂ (0.12ml)を加えた。 - 78℃で1時間撹拌後、徐々に10℃まで 昇温しH₂Oを加え反応停止した。抽出(ether x2)後、H₂O, brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。 ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。hexane 溶出により(PhSe)2 を除き、50% ether / hexane 溶出により PhSe 体を含む混合物を得た。これを先述した 20a と同様に酸化・脱離反応に用い、得られた 2g (15mg, 2 段階 20%)を TLC 分取、HPLC 分 取(40% ether / hexane)により精製した。¹H NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -0.002$ (s, 18H), 0.002 (s, 18H), 1.28 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 1.40 (dd, J = 14.2, 1.5 Hz, 2H), 1.47 (d, J = 14.2 Hz, 2H), 1.53 (dd, J = 14.7, 1.5 Hz, 2H), 2.22 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 2.46 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 2.91 (br.s, 6H),3.07 (*br.s*, 6H), 6.69 (s, 2H); ¹³C NMR (CD₂Cl₂): $\delta = -0.78, -0.71, 16.74, 16.85, 35.19, 37.81,$ 51.91, 56.57, 143.97, 144.67, 149.20, 150.41, 164.51; IR (neat): ;2948, 2920, 2852, 1628, 1578, 1392, 1248, 1210, 1182, 1160, 1042, 988, 842, 758, 692 cm⁻¹; UV (n-hexane): λ_{max} (ε) = 255nm (6900mol⁻¹dm⁻³cm⁻¹); MS (EI) m/z (%): 666(50) [M⁺], 651 (41), 594 (48), 576 (43), 522 (44), 309 (72), 307 (40), 73 (100); HR-MS (EI) : calcd. for C₃₆H₆₂N₂O₂Si₄: 666.3888; found : 644.3924.

3-hexyne 8b の 7 への光付加環化(9b の合成)

7 (446mg, 2.37mmol)と 3-hexyne 8b (3.6g, 43.8mmol)の CH₂Cl₂ (80ml)溶液を Pyrex 容器 に入れ、NaHCO₃(250mg)を加え-50℃に冷却したのち、450W 高圧水銀灯を用い光照射 した。反応は GLC でモニターし、9b の増加がおさまるまで照射を続けた。その後室温 まで温め、未反応の 8b を CH₂Cl₂ とともに蒸留により回収した。残さを ether で希釈し、 生じた 7 の沈殿をろ別により回収した(58mg, 13%)。ろ液を濃縮後、シリカゲルカラムク ロマトグラフィー(5% ether / hexane)により、11b (146mg, 17%)を白色固体として得た。さ らなる溶出(35% ether / hexane)により、9b (400mg, 63%)を白色固体として得た。

9b (129mg, 0.48mmol)と 3-hexyne **8b** (2.2g, 26.2mmol)の CH₂Cl₂ (5ml)溶液を Pyrex 試験 管に入れ、NaHCO₃(20mg)を加え-40℃に冷却したのち、450W 高圧水銀灯を用い光照射 した。得られた光反応混合物は上述のように後処理し、**11b** (37mg, 22%)および未反応の **9b** (80mg, 62%)を得た。**9b** : ¹H NMR δ = 0.94 (t, *J* = 7.7Hz, 3H), 1.04 (t, *J* = 7.7Hz, 3H), 1.60 (m, 1H), 1.8 – 2.4 (m, 8H), 2.49 (*br*. s, 5H), 2.80 (d, *J* = 15.6Hz, 1H), 2.98 (ddd, *J* = 17.6, 11.2, 9.3 Hz, 1H). **11b** : ¹H NMR δ = 0.95 (t, *J* = 7.8Hz, 6H), 1.06 (t, *J* = 7.8Hz, 6H), 1.52 (ddd, *J* = 13.2, 11.2, 8.8Hz, 2H), 1.79 (d, *J* = 14.2Hz, 2H), 1.97 (ddd, *J* = 13.2, 9.3, 1.5Hz, 2H), 1.94 – 2.10 (m, 8H), 2.12 (ddd, J = 17.6, 8.8, 1.5Hz, 2H), 2.15 (d, J = 14.2Hz, 2H), 2.82 (ddd, J = 17.6, 11.2, 9.3Hz, 2H); ¹³C NMR $\delta = 11.91$, 12.53, 19.67, 20.25, 26.85, 30.62, 35.84, 50.12, 58.62, 144.78, 149.62, 218.58; IR (neat); 2968, 2932, 1724, 1462, 1412, 1378, 1272, 1062, 918, 732cm⁻¹; MS (EI) : m/z (%) : 352 (100) [M⁺], 324 (44), 323 (36), 296 (30), 295 (57), 281 (21), 271 (46), 267 (43); HR-MS (EI): calcd. for C₃₂H₂₄O₄ : 352.2402; found 352.2379.

13b の合成

11b (165mg, 0.47mmol)の benzene (8.0ml)溶液へ HCO₂Et (381mg, 5.14mmol)および MeONa (253mg, 4.68mmol)を加え、室温で20時間撹拌後、H₂O を加えて反応停止した。 分液したのち水層を ether (x2)で洗った。有機層と洗液を合わせ H₂O で抽出(x2)した。合 わせた水層に希塩酸を加えて酸性(pH 5)にし、ether 抽出(x 3)した。これを H₂O で洗い MgSO₄で乾燥した。ろ過、濃縮後、**12b** を粘性の高い赤褐色油状物として得た。

上記の 12a の粗混合物を CH₂Cl₂ (10ml)に溶かし、TsN₃ (369mg, 1.87mmol)および Et₃N (379mg, 3.74mmol)を加えた。室温で 24 時間撹拌後、5% KOH*aq*.を加え反応停止した。 H₂O, ether 希釈後、分液した。抽出(ether x2)後、H₂O, 5% NaHCO₃*aq*., brine で洗い MgSO₄ で乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。3% ether / hexane 溶出により TsN₃を除き、20% ether / hexane 溶出により 13b (88mg, 47% from 11b) を黄色固体として得た。¹H NMR δ = 1.01 (t, *J* = 7.5Hz, 6H), 1.06 (t, *J* = 7.5Hz, 6H), 1.90 (d, *J* = 14.3Hz, 2H), 2.11 (*br*. q, *J* = 7.5Hz, 8H), 2.23 (d, *J* = 14.3Hz, 2H), 2.56 (d, *J* = 13.6Hz, 2H), 2.99 (d, *J* = 13.6Hz, 2H).

13bから2hへの変換

13b (68mg, 0.17mmol), PhSeNMe₂ (0.10ml)の THF (18ml)溶液を用い、**2g** の合成と同様の 方法で行った。粗混合物は TLC、HPLC 分取により精製し、**2h** (6mg, 8%)を得た。¹H NMR δ = 0.86 (t, *J* = 7.3Hz, 6H), 1.00 (t, *J* = 7.3Hz, 6H), 1.86 (m, 2H), 2.04 – 2.16 (m, 6H), 2.31 (d, *J* = 14.2Hz, 2H), 2.41 (d, *J* = 14.2Hz, 2H), 2.90 (*br.* s, 3H), 3.06 (*br.* s, 3H), 6.66 (s, 2H); FD-MS : m/z (%) : 435 (31) [MH⁺], 434 (100) [M⁺].

8cの7への光付加環化(9cの合成)

7 (50mg, 0.27mmol)と 8c (442mg, 2.7mmol)の CH₂Cl₂ (15ml)溶液を Pyrex 試験管に入れ、 NaHCO₃(20mg)を加え 0℃に冷却したのち、450W 高圧水銀灯、K₂CrO₄フィルターを用い 光照射した。反応は GLC でモニターし、9c の増加がおさまるまで照射を続けた(8 時間)。

その後室温まで温め、未反応の 8c を減圧蒸留により回収した。残さを ether で希釈し、 生じた7の沈殿をろ別により回収した(22mg, 44%)。ろ液を濃縮後、シリカゲルカラムク ロマトグラフィー(40% ether / hexane)により 9c と 10c が混合物(36mg, 38%)として得られ た。TLC 分取により 9c (17mg, 18%)、10c (4mg, 4%)を分離した。9c: ¹H NMR $\delta = 0.89$ (s, 9H), 0.96 (s, 9H), 1.54 (dt, J = 13.2, 7.8Hz, 1H), 1.79 (dt, J = 14.2Hz, 1H), 1.97 (d, J = 14.2Hz, 2H), 2.02 (d, *J* = 14.2Hz, 1H), 2.07 (*br*. d, *J* = 16.1Hz, 1H), 2.21 (dd, *J* = 17.1, 8.3Hz, 1H), 2.26 (dd, J = 13.2, 8.8Hz, 1H), 2.44 - 2.62 (m, 6H), 2.75 (br. d, J = 16.1Hz, 1H), 2.95 (ddd, J = 17.1),13.2, 8.8Hz, 1H); ¹³C NMR δ = 27.71, 27.96, 28.18, 29.92, 30.49 (3C), 30.84 (3C), 31.35, 31.55, 35.55, 36.41, 40.00, 40.71, 52.36, 59.77, 137.56, 144.75, 150.11, 173.30, 207.53, 218.23; FD-MS: m/z (%): 355 (31) [MH⁺], 354 (100) [M⁺]. **10c** : ¹H NMR δ = 0.90 (s, 9H), 0.91 (s, 9H), 1.34 (d, J = 15.1Hz, 1H), 1.61 (ddd, J = 13.2, 11.2, 9.8Hz, 1H), 1.85 (d, J = 15.1Hz, 1H), 1.86 (br. dd, J = 13.2, 9.8Hz, 1H), 1.89 (d, J = 15.1Hz, 1H), 2.07 (d, J = 15.1Hz, 1H), 2.30 (br. dd, J = 15.1Hz, 1H), 2.3dd, J = 19.0, 9.8Hz, 1H), 2.39 (br. d, J = 16.6Hz, 1H), 2.46 - 2.64 (m, 5H), 2.70 (ddd, J = 19.0, 11.2, 9.8Hz, 1H), 3.00 (*br.d*, J = 21.5Hz, 1H), 3.09 (*br.* d, J = 21.5Hz, 1H); ¹³C NMR $\delta =$ 26.04, 28.95, 29.43, 29.55, 29.90, 30.34 (3C), 31.00, 32.13 (3C), 34.84, 35.19, 39.32, 40.16, 49.21, 64.94, 138.62, 142.21, 142.76, 169.24, 208.30, 216.44.

2f-h の光反応および 1f-h, 3f-h の安定性の調査

2 の n-decane あるいは ether 溶液(0.1 - 0.5M)を石英セルに加え、freeze-pump-thaw cycle(x4)の後、減圧下で封管した。このセルはメタノールが入った石英製デュワー容器 に入れ、-20℃で低圧水銀灯により光照射して 1,3 への異性化を行った。この光反応混合 物はさらに生成した 1 を完全に 3 へと変換するために Xe ランプによって>420nm 光を照 射した。二度目の光照射前後の差スペクトルでは、はじめの光照射の際の差スペクトル に認められた吸収(>290nm 部分)とほぼ完全に鏡像関係にあった。これははじめの光照射 によって 2 から 1 および(>290nm 部分に吸収が無い)3 が生じ、二度目の照射によって 1 が 3 へと変換されたことを意味する。

このセルを遮光下で室温まで昇温し、放置することにより3から1への異性化を行い、 適宜 UV/Vis スペクトルでモニターした。さらに1へ完全に異性化したのち、その安定 性をモニターした。

¹H NMR 測定は試料の CD₂Cl₂溶液を NMR チューブに入れ、上記と同様に封管後、光 反応を行った。ただし NMR 測定は室温で行った。主な変化は UV/Vis スペクトル測定の 際と同様であった。

2g (22mg, 33µmol)の CD₂Cl₂ 溶液(0.6ml)を Pyrex 製の NMR チューブに入れ、 freeze-pump- thaw cycle(x3)の後、減圧下で封管した。-20℃に冷却し高圧水銀灯によって 3gの増加が収まるまで光照射した(83%変換)。溶媒留去後、残渣を HPLC 分取(30% ether /hexane)し、3g (8mg, 36%)を白色固体、31g(1mg, 5%)を無色油状物として得た。得られ た 3g は ether に溶かし、hexane 蒸気の拡散によって再結晶した。得られた単結晶は-40°Cで X 線構造解析を行った。¹H NMR (CD₂Cl₂) $\delta = 0.00$ (s, 18H), 0.03 (s, 18H), 1.09 (dd, J = 14.7, 1.5 Hz, 2H), 1.43 (dd, J = 14.7, 1.5 Hz, 2H), 1.54 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 1.55 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 1.58 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 2.12 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 2.91 (s, 12H), 6.07 (s, 2H); IR (KBr): ;2952, 1630, 1498, 1456, 1392, 1248, 1150, 844, 690 cm⁻¹; MS (FD) m/z (%): 668 (38) $[MH_2^+]$, 667 (44) $[MH^+]$, 666 (100) $[M^+]$; HR-MS (FD) : calcd. for $C_{36}H_{62}N_2O_2Si_4$: 666.3889; found : 666.3929. **31g**: ¹H NMR δ = -0.01 (s, 9H), 0.02 (s, 2H), 0.03 (s, 9H), 0.04 (s, 9H), 0.75 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 0.90 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 0.92 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 1.07 (d, J = 15.1 Hz, 1H), 1.16 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 1.20 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 1.25 - 1.30 (m, 3H), 1.48 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 2.09 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 2.22 (d, J = 12.7 Hz, 1H), 2.87 (s, 3H), 2.97(br.s, 3H), 3.06 (s, 3H), 3.10 (s, 1H), 3.16 (br.s, 3H), 6.38 (s, 1H); MS (FD) m/z (%): 667 (62) $[MH^+]$, 666 (100) $[M^+]$.

(以下X線構造解析データ)。

X-ray analysis of **3g**: C₃₆H₆₂N₂O₂Si₄, *M* 667.24, 0.40 x 0.40 x 0.25 mm³, monoclinic *P*2₁/*n*, a = 17.239(5)Å, b = 10.365(3)Å, c = 11.275(4)Å, β = 95.30(3)°, V = 2006(1)Å³, ρ_{calcd} (*Z* = 2) = 1.105 g cm⁻³. A total of 4358 unique data ($2\theta_{max} = 52^{\circ}$) was measured at T = 233 K with ω - 2 θ scan mode (Mo-K α radiation, λ = 0.71073Å). No absorption correction was applied (μ = 1.734 cm⁻¹). Structure was solved by the direct method (Crystan). All the hydrogen atoms were located in the D map and refined with isotropic temperature factors. Refinement by full-matrix least-squares method on *F* gave the final *R* value of 0.038 (*wR* = 0.054) for 3933 reflections with I > 3 σ (I) and 323 parameters. Residual electron density is 0.71 e Å⁻³



INTRAMOLECULAR BOND LENGTHS

Bond length li	mits based on	covalent radii	
$S_{i}(1) = C(8)$	1 891(2)	Si(1) - C(9)	1.862(4)
Si(1) - C(10)	1.858(3)	Si(1) - C(11)	1.858(5)
Si(2) - C(12)	1.900(2)	Si(2) - C(13)	1.866(2)
Si(2) - C(14)	1.873(2)	Si(2) - C(15)	1.857(3)
O(1) - C(16)	1.230(2)	N(1) - C(16)	1.352(2)
N(1) - C(17)	1.458(2)	N(1) - C(18)	1.444(2)
C(1) - C(2)	1.508(2)	C(1) - C(4)	1.601(2)
C(1) - C(6)	1.493(2)	C(1) - C(7)	1.499(2)
C(2) - C(3)	1.350(2)	C(2) - C(8)	1.501(2)
C(3) - C(4)	1.516(2)	C(3) - C(12)	1.501(2)
C(4) - C(5)	1.505(2)	C(4) - C(7)	1.494(2)
C(5) - C(6)	1.345(2)	C(5) - C(16)	1.492(2)
C(6) - H(6)	1.002(17)	C(7) - H(7A)	0.95(3)
C(7) - H(7B)	0.973(15)	C(8) - H(8A)	0.99(2)
C(8) - H(8B)	0.895(17)	C(9) - H(9A)	0.966(18)
C(9) - H(9B)	0.98(3)	C(9) - H(9C)	1.118(19)
C(10) - H(10A)	0.87(3)	C(10) - H(10B)	0.99(3)
C(10) - H(10C)	0.96(3)	C(11) - H(11A)	0.85(3)
C(11) - H(11B)	1.05(4)	C(11) - H(11C)	0.69(3)
C(12) - H(12A)	0.94(4)	C(12) - H(12B)	0.97(3)
C(13) - H(13A)	0.99(3)	C(13) - H(13B)	0.96(3)
C(13) - H(13C)	0.95(4)	C(14) - H(14A)	0.92(5)
C(14) - H(14B)	0.97(3)	C(14) - H(14C)	0.91(4)
C(15) - H(15A)	0.83(4)	C(15) - H(15B)	0.95(4)
C(15) - H(15C)	0.94(4)	C(17) - H(17A)	0.95(3)
C(17) - H(17B)	0.97(7)	C(17) - H(17C)	0.94(5)
C(18) - H(18A)	0.92(3)	C(18) - H(18B)	1.07(6)
C(18) - H(18C)	0.95(7)		

FRACTIONAL ATOMIC COORDINATES & U(iso)

Atom	x/a	y/b z/o	U(iso)	
Si(1)	0.27560(2)	0.05960(4)	0.56510(4)	0.0372(2)
Si(7)	0.10260(2)	0.03900(4) 0.14920(4)	0.14510(3)	0.0372(2)
O(1)	-0.04170(7)	0.14920(4)	0.14510(5)	0.0324(2)
N(1)	-0.04170(7)	0.34070(10)	0.52910(9)	0.0452(5)
C(1)	-0.06010(7)	0.33330(11)	0.50870(10)	0.03 + 1(3)
C(1)	0.00930(0)	0.03270(11)	0.38320(10)	0.0252(5)
C(2)	0.11+30(7)	0.00430(11)	0.47790(10)	0.0261(5)
C(3)	0.07320(7)	0.02830(11)	0.37260(10)	0.0204(3)
C(4)	-0.00840(7)	0.07660(11)	0.38700(10)	0.0249(5)
C(5)	-0.00900(7)	0.18800(11)	0.47250(10)	0.0268(5)
C(0)	0.03350(7)	0.16400(11)	0.57630(10)	0.0273(5)
C(7)	0.07750(7)	-0.04280(12)	0.69710(10)	0.0284(5)
C(8)	0.19530(7)	-0.05010(13)	0.49880(11)	0.0312(5)
C(9)	0.24540(13)	0.15100(30)	0.69540(29)	0.084(2)
C(10)	0.36090(11)	-0.04320(22)	0.61420(20) 0.0572(9)
C(11)	0.3024(2)	0.1745(5)	0.4492(4)	0.113(3)
C(12)	0.09870(8)	0.00670(13)	0.25040(11)	0.0325(6)
C(13)	0.00470(10)	0.19110(19)	0.07060(15)) 0.0482(8)
C(14)	0.16710(12)	0.09630(23)	0.02930(16)	0.056(1)
C(15)	0.14290(14)	0.29490(19)	0.22440(17)	0.0553(9)
C(16)	-0.04670(7)	0.31210(12)	0.43250(11)	0.0300(5)
C(17)	-0.11660(10)	0.50760(14)	0.46680(15) 0.0425(7)
C(18)	-0.09910(11)	0.34900(16)	0.62900(14) 0.0457(8)
H(6)	0.0430(9)	0.2257(16)	0.6445(14)	0.032(4)
H(7A)	0.1186(15)	-0.1038(23)	0.7084(20)	0.026(6)
H(7B)	0.0686(9)	0.0058(15)	0.7684(13)	0.036(3)
H(8A)	0.1966(11)	-0.1282(20)	0.5497(16)	0.034(5)
H(8B)	0.2123(10)	-0.0840(17)	0.4329(15)	0.066(4)
H(9A)	0.2911(10)	0.1956(17)	0.7305(15)	0.093(4)
H(9B)	0.2036(15)	0.2119(24)	0.6694(20)	0.113(6)
H(9C)	0.2260(12)	0.0824(18)	0.7632(16)	0.081(5)
H(10A)	0.4000(13)	0.0016(20)	0.6456(17)	0.091(5)
H(10B)	0.3844(15)	-0.0850(25)	0.5468(22)	0.086(7)
H(10C)	0.3449(14)	-0.1198(23)	0.6526(20)	0.164(6)
H(11A)	0.3374(15)	0.2193(23)	0.4882(22)	0.223(6)
H(11B)	0.2561(18)	0.2381(29)	0.4239(26)	0.154(9)
H(11C)	0.3105(17)	0.1436(28)	0.3980(26)	0.203(8)
H(12A)	0.150(2)	-0.023(3)	0.252(3)	0.07(1)
H(12B)	0.0685(16)	-0.0603(26)	0.2080(22)	0.045(7)
H(13A)	0.0093(18)	0.2526(31)	0.0047(24)	0.075(8)
H(13B)	-0.0227(16)	0.1178(26)	0.0368(24)	0.102(7)
H(13C)	-0.028(2)	0.234(3)	0.122(3)	0.08(1)
H(14A)	0.179(2)	0.169(4)	-0.012(3)	0.13(1)
H(14B)	0.1510(16)	0.0182(28)	-0.0140(24)	0.077(7)
H(14C)	0.215(2)	0.083(3)	0.071(3)	0.092(9)
H(15A)	0.119(2)	0.312(4)	0.283(3)	0.12(1)
H(15B)	0.1391(16)	0.3709(30)	0.1773(25)	0.083(8)
H(15C)	0.1950(18)	0.2699(29)	0.2448(24)	0.088(8)
H(17A)	-0.0861(19)	0.5363(29)	0.4062(25)	0.068(8)
H(17B)	-0.101(4)	0.566(6)	0.531(5)	0.09(2)
H(17C)	-0.171(3)	0.507(5)	0.469(4)	0.07(2)
H(18A)	-0.0932(17)	0.2618(20)	0.6413(23)	0.043(8)
H(18B)	-0 157(3)	0.370(5)	0.649(4)	0.05(2)
	-0.064(4)	0.391(6)	0.687(6)	0.06(3)
Temperati	-0.004(4)	ba form: aref	20102111 11-11	(iso)
or 1/2 G		Il (ii)*astar(i) a	2pr 20j, 0=0	cos(ii)
	·····	orij) astar(i).a		

ANISOTROPIC THERMAL PARAMETERS

•••••			• • • • • •				
Atom	UII	U22	U33	U12	U13	U23	
Si(1)	0.025	9(2) 0.04	02(2)	0.0445(3)	0028(1)	0031(2)	0048(2)
Si(2)	0.034	1(2) 0.03	96(2)	0.0736(2)	- 0033(1)	0.0060(1)	0.0021(1)
0(1)	0.065	(17) 0.02	376(5)	0.0329(5)	0.0147(5)	0.0088(5)	0.0095(4)
N(1)	0.038	5(6) 0.0	274(5)	0.0360(6)	0.0020(4)	0.0042(5)	0009(4)
C(1)	0.025	4(5) 0.02	264(5)	0.0234(5)	0034(4)	0.0005(4)	0005(4)
C(2)	0.026	4(5) 0.02	248(5)	0.0270(5)	0030(4)	0.0032(4)	0016(4)
C(3)	0.027	4(6) 0.02	264(5)	0.0254(5)	0026(4)	0.0043(4)	0.0005(4)
C(4)	0.027	1(5) 0.02	250(5)	0.0224(5)	0014(4)	0.0020(4)	0.0013(4)
C(5)	0.028	6(6) 0.03	247(5)	0.0272(5)	0025(4)	0.0054(4)	0001(4)
C(6)	0.029	1(6) 0.02	252(5)	0.0274(6)	0029(4)	0.0027(4)	0018(4)
C(7)	0.028	7(6) 0.05	321(6)	0.0241(5)	0002(5)	0.0001(4)	0.0008(4)
C(8)	0.026	5(6) 0.03	353(6)	0.0314(6)	0.0004(5)	0.0017(5)	0042(5)
C(9)	0.047(1) 0.09	5(2) 0).109(2) -0).001(1) -0	.001(1) -0	.068(2)
C(10)	0.03	67(8) 0.0)674(12	2)0.0652(1	1)0.0120(8)0148(8)0220(10)
C(11)	0.081(2) 0.12	8(3) 0	.124(3) -0	.062(2) -0	.037(2) 0	.071(3)
C(12)	0.034	9(7) 0.03	357(6)	0.0270(6)	0.0014(5)	0.0054(5)	0.0001(5)
C(13)	0.044	8(8) 0.0	560(10)	0.0432(8)	0.0004(7)	0.0005(7)	0.0120(7)
C(14)	0.057(1) 0.071	(1) 0.	042(1) -0.	001(1) 0	023(1) 0.	001(1)
C(15)	0.070(1) 0.049	9(1) 0	.045(1) -0	.019(1) 0	.003(1) -0	.002(1)
C(16)	0.031	8(6) 0.02	264(5)	0.0314(6)	0007(5)	0.0018(5)	0.0005(5)
C(17)	0.046	2(8) 0.02	.91(7)	0.0520(8)	0.0075(6)	0.0058(7)	0013(6)
C(18)	0.051	9(9) 0.04	63(9)	0.0395(8)	0.0100(7)	0.0139(7)	0010(6)
T=exp[-2]	pi**2(UI	1.h**2.a	star**2	+U22.k**	2.bstar**2	+U33.1**2.	cstar**2
+2U12.h	k.astar.	bstar+2U	13.h.l.	astar.csta	r+2U23.k	.l.bstar.cs	tar)]

INTRAMOLECULAR TORSION ANGLES (H omitted)

Bond length limits based on covalent radii
INTRAMOLECULAR BOND ANGLES

Bond length limits based on covalent radii

C(8) - Si(1) - C(9)	111.7(1) C(8) - Si(1) - C(10)	107.6(1)
C(8) - Si(1) - C(11)	109.1(2) C(9) - Si(1) - C(10)	109.1(2)
C(9) - Si(1) - C(11)	109.5(2) C(10) - Si(1) - C(11)	109.6(2)
C(12) - Si(2) - C(13)	112.3(1) $C(12) - Si(2) - C(14)$	105.4(1)
C(12) - Si(2) - C(15)	111.4(1) C(13) - Si(2) - C(14)	109.0(1)
C(13) - Si(2) - C(15)	108.1(1) C(14) - Si(2) - C(15)	110.7(1)
C(16) - N(1) - C(17)	117.8(2) C(16) - N(1) - C(18)	126.5(2)
C(17) - N(1) - C(18)	115.7(2) C(2) - C(1) - C(4)	115.1(1)
C(2) - C(1) - C(6)	(12.2(1) C(2) - C(1) - C(7))	123.9(1)
C(4) = C(1) = C(0)	112.3(1) C(4) - C(1) - C(7)	57.5(1)
C(0) = C(1) = C(1)	121.7(1) $C(1) - C(2) - C(3)$	112.8(2)
C(1) = C(2) = C(3)	(19.3(1) C(3) - C(2) - C(3)	127.9(2)
C(2) = C(3) = C(4)	112.7(2) $C(2) - C(3) - C(12)$	127.2(2)
C(4) = C(3) = C(12)	120.1(2) C(1) - C(4) - C(3)	57 8(1)
C(3) = C(4) = C(5)	111.4(1) C(1) - C(4) - C(7)	123 2(1)
C(5) = C(4) = C(7)	(12.3(1)) C(3) = C(4) = C(5)	112 3(2)
C(4) = C(5) = C(16)	119.8(1) $C(6) = C(5) = C(16)$	127 5(2)
C(1) = C(6) = C(5)	113.8(2) $C(1) = C(7) = C(4)$	64 7(1)
Si(1) = C(8) = C(2)	118.1(1) Si(2) - C(12) - C(3)	119.2(1)
O(1) - C(16) - N(1)	121.6(2) O(1) - C(16) - C(5)	118.1(2)
N(1) - C(16) - C(5)	120.3(2) C(1) - C(6) - H(6)	120.3(10)
C(5) - C(6) - H(6)	125.9(10) C(1) - C(7) - H(7A)	118.2(14)
C(1) - C(7) - H(7B)	115.3(10) C(4) - C(7) - H(7A)	118.1(15)
C(4) - C(7) - H(7B)	117.9(10) H(7A) - C(7) - H(7B)	114.0(17)
Si(1) - C(8) - H(8A)	106.6(12) Si(1) - C(8) - H(8B)	106.3(11)
C(2) - C(8) - H(8A)	111.6(12) C(2) - C(8) - H(8B)	112.8(11)
H(8A) - C(8) - H(8B)	99.7(16) Si(1) - C(9) - H(9A)	106.8(11)
Si(1) - C(9) - H(9B)	110.0(14) Si(1) - C(9) - H(9C)	109.8(10)
H(9A) - C(9) - H(9B)	111.3(19) H(9A) - C(9) - H(9C)	108.0(15)
H(9B) - C(9) - H(9C)	110.8(18) Si(1) - C(10) - H(10A)	112.2(14)
Si(1) - C(10) - H(10B)	112.9(15) Si(1) - C(10) - H(10C)	110.9(15)
H(10A)- C(10) - H(10B)	100.9(21) H(10A)- C(10) - H(100	C) 120.4(20)
H(10B)- C(10) - H(10C)	98.0(21) Si(1) - C(11) - H(11A)	101.4(17)
Si(1) - C(11) - H(11B)	111.1(17) Si(1) - C(11) - H(11C)	112.1(25)
H(11A)- C(11) - H(11B)	106.4(24) H(11A)- C(11) - H(110	C) 120.0(31)
H(11B)- C(11) - H(11C)	105.8(30) Si(2) - C(12) - H(12A)	100.1(21)
Si(2) - C(12) - H(12B)	107.3(15) C(3) - C(12) - H(12A)	113.1(19)
C(3) - C(12) - H(12B)	111.8(16) H(12A)- C(12) - H(12B)	103.7(27)
Si(2) - C(13) - H(13A)	110.9(19) Si(2) - C(13) - H(13B)	112.8(17)
Si(2) - C(13) - H(13C)	113.4(21) H(13A)- C(13) - H(13B)	106.5(24)
H(13A)- C(13) - H(13C)	104.4(28) H(13B)- C(13) - H(13C	2) 108.2(28)
Si(2) - C(14) - H(14A)	106.8(25) Si(2) - C(14) - H(14B)	115.7(17)
Si(2) - C(14) - H(14C)	104.5(20) H(14A)- C(14) - H(14B)	119.4(30)
H(14A)- C(14) - H(14C)	98.8(32) H(14B)- C(14) - H(14C	109.4(26)
Si(2) - C(15) - H(15A)	111.4(26) Si(2) - C(15) - H(15B)	113.7(18)
Si(2) - C(15) - H(15C)	101.5(18) H(15A)- C(15) - H(15B)	104.4(31)
H(15A)- C(15) - H(15C)	113.8(31) H(15B)- C(15) - H(15C	C) 112.3(25)
N(1) - C(17) - H(17A)	107.2(19) N(1) - C(17) - H(17B)	104.1(39)
N(1) - C(17) - H(17C)	108.8(32) H(17A)- C(17) - H(17B)	102.4(44)
H(17A)- C(17) - H(17C)	130.3(34) H(17B)- C(17) - H(17C	2) 100.8(52)
N(1) - C(18) - H(18A)	111.1(17) N(1) - C(18) - H(18B)	112.8(25)
N(1) - C(18) - H(18C)	112.5(41) H(18A)- C(18) - H(18B)	105.0(31)
H(18A)- C(18) - H(18C)	106.9(44) H(18B)- C(18) - H(18C	2) 108.0(49)

3g (7mg, 10µmol)の CD₂Cl₂溶液(0.5ml)を Pyrex 製の NMR チューブに入れ、freeze-pumpthaw cycle(x3)の後、減圧下で封管した。**3g** を溶かすために若干加熱し、 -10° Cで>420nm 光を照射して生成していた **1g** を **3g** に変換した。¹H NMR スペクトルからほぼ **3g** である ことがわかった(**1g:3g** = <5 : <95)。遮光下、40°Cに加熱した際の **3g** から **1g** への熱異性 化を ¹H NMR で追跡した。**3g** は 5、8、23 時間後にそれぞれ 61%、78%、93%**1g** へと定 量的に変換されていた。この混合物は再度光照射することにより定量的に **3g** へと変換 され、このサイクルはもう一度繰り返しても副生成物なしに進行した。

同様の反応は脱気封管した石英製セル中でも行い、1gのをを決定した。

1gの単離とX線構造解析

3g (4mg, 6µmol)のベンゼン溶液(3ml)を側管のついたガラス管に加え、freeze-pumpthaw cycle(x3)の後、減圧下で封管した。45℃で16時間加熱することで1gへと変換した 後、側管を0℃以下に冷却することでベンゼンを側管に凝縮させ、1gを1/10ほどに濃 縮した。この封管を6℃に冷却することで1gを結晶化させ、赤橙色の単結晶としてほ ぼ定量的に単離した。このようにして得られた1gの単結晶は-70℃でX線構造解析を 行った。

同様の操作は 3g の ether / hexane 溶液に対しても行い、この場合は溶媒を含まない monoclinic, P2₁/n の結晶が得られたが、きれいな単結晶とはいえず、X 線構造解析には 不適であった。

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ -0.14 (s, 18H), 0.00 (s, 18H), 2.08 (d, J = 15.1 Hz, 2H), 2.25 (d, J = 15.1 Hz, 2H), 2.41 (d, J = 15.1 Hz, 2H), 2.74 (d, J = 15.1 Hz, 2H), 3.07 (*br.s*, 6H), 3.16 (*br.s*, 6H), 3.61 (d, J = 12.7 Hz, 2H), 3.67 (d, J = 12.7 Hz, 2H), 7.67 (s, 2H); UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 266 (sh, 18000), 324 (9500), 361 (sh, 3600), 378.5 (2900), 461nm (270 mol⁻¹dm⁻³cm⁻¹); MS (FD) m/z (%): 668 (33) [MH₂⁺], 667 (51) [MH⁺], 666 (100) [M⁺]; HR-MS (FD) : calcd. for C₃₆H₆₂N₂O₂Si₄: 666.3889; found : 666.3915.

(以下 X 線構造解析データ)。

X-ray analysis of **1g**·benzene solvate: $C_{36}H_{62}N_2O_2Si_4 \cdot C_6H_6$, *M* 745.36, 0.40 x 0.40 x 0.10 mm³, triclinic *P*₁bar, a = 9.564(3)Å, b = 10.156(5)Å, c = 12.299(5)Å, α = 98.86(4)°, β = 108.85(3)°, γ =98.51°, *V* = 1092(1)Å³, $\rho_{calcd}(Z = 1) = 1.134$ g cm⁻³. A total of 3640 unique data ($2\theta_{max} = 52^{\circ}$) was measured at T = 203 K with ω - 2 θ scan mode (Mo-K α radiation, λ = 0.71073Å). No absorption correction was applied (μ = 1.097 cm⁻¹). Structure was solved by the direct method (Crystan). Hydrogen atoms are located at the calculated positions. Refinement by full-matrix least-squares method on *F* gave the final *R* value of 0.078 (*wR* = 0.112) for 3022

	2 2 2	5		
•	E .	2		
8	$\int si(2)$	جه		
C(18)		Q		
		6		
N(1)	TRY			
C(17) $C(16)$ $C(5)$ $C(4)$ $C(3)$				
O(1) C(6) C(2)	C(8)°			
C(1) C(7)	ð	1		
C(7)		1		
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		1		
C(2')	C(6')			
C(3') = C(3') = C(4') = C(5'))			
	A			
	C(19")			
				TUS .
	INTRA	MOLECULA	R BOND LENGT	
	Bond le	ength limits ba	ased on covalent ra	1 975(7)
ED-	$S_{i}(1)-C(8)$ $S_{i}(1)-C(10)$	1.870(4)	$S_{1}(1) - C(9)$ $S_{2}(1) - C(11)$	1.877(7)
-1	Si(2)-C(12)	1.879(5)	Si(2)-C(13)	1.869(6)
	Si(2)-C(14)	1.860(5)	Si(2)-C(15)	1.881(6)
	O(1)-C(16)	1.218(5)	N(1)-C(16)	1.380(6)
	N(1)-C(17)	1.454(7)	N(1)-C(18)	1.464(6)
	C(1)-C(2)	1.443(6)	C(1)-C(6)	1.386(6)
	C(1)-C(7)	1.551(6)	C(2)-C(3)	1.390(0)
	C(2)-C(3)	1.516(6)	C(4)-C(5)	1.421(6)
	C(4)-C(7)	1.560(6)	C(5)-C(6)	1.400(6)
	C(5)-C(16)	1.507(6)	C(19)-C(20)	1.345(11)
	C(19)-C(21)	1.382(11)	C(20)-C(21)	1.409(11)
	C(6)-H(6)	0.960(4)	C(7)-H(7A)	0.960(4)
	C(7)-H(7B)	0.960(4)	C(3)-H(3A)	0.960(+)
	C(9)-H(9B)	0.960(7)	C(9)-H(9C)	0.960(6)
	C(10)-H(10A)	0.960(7)	C(10)-H(10B)	0.960(8)
	C(10)-H(10C)	0.960(8)	C(11)-H(11A)	0.960(7)
	C(11)-H(11B)	0.960(7)	C(11)-H(11C)	0.960(8)
	C(12)-H(12A)	0.960(5)	C(12)-H(12B)	0.960(5)
	C(13)-H(13A)	0.960(6)	C(13)-H(13B)	0.961(6)
	C(13)-H(13C)	0.960(6)	C(1+)-H(1+A)	() 960(6)
	C(15)-H(15A)	0.960(6)	C(15)-H(15B)	0.960(5)
	C(15)-H(15C)	0.960(7)	C(17)-H(17A)	0.960(6)
	C(17)-H(17B)	0.960(6)	C(17)-H(17C)	0.960(6)
	C(18)-H(18A)	0.960(5)	C(18)-H(18B)	0.960(5)
	C(18)-H(18C)	0.960(5)	C(19)-H(19)	(0.960(7))
	C(20)-H(20)	0.960(8)	C(21)-H(21)	0.960(8)

	IGAC HOUSE A			
Atom	.x/a	y/b	z/c	U(iso)
Si(1)	0.26794(14)	-0.13475(12)	0.57380(9)	0.0369(5)
Si(2)	0.20636(13)	-0.46535(10)	0.86378(10)	0.0359(5)
O(1)	0.2476(3)	0.1875(3)	1.1285(3)	0.040(1)
N(1)	0.1497(4)	-0.0200(4)	1.1465(3)	0.038(2)
C(1)	0.4107(4)	0.0580(4)	0.8703(3)	0.027(2)
C(2)	0.3883(4)	-0.0859(4)	0.8233(3)	0.027(2)
C(3)	0.3505(4)	-0.1764(4)	0.8891(3)	0.029(2)
C(4)	0.3347(4)	-0.1239(3)	0.9976(3)	0.028(1)
C(5)	0.2880(4)	0.0024(3)	1.0075(3)	0.026(1)
C(6)	0.3298(4)	0.0919(4)	0.9420(3)	0.028(2)
C(7)	0.5598(4)	0.1576(4)	0.8885(3)	0.030(2)
C(8)	0.4254(4)	-0.1282(4)	0.7138(3)	0.032(2)
C(9)	0.2254(7)	0.0398(6)	0.5765(5)	0.060(3)
C(10)	0.3315(8)	-0.1837(7)	0.4484(5)	0.058(-)
C(11)	0.0944(7)	-0.2603(7)	0.5593(5)	0.057(3)
C(12)	0.3548(5)	-0.3265(4)	0.8571(3)	0.035(2)
C(13)	0.0124(6)	-0.4341(6)	0.7958(5)	0.053(2)
C(14)	0.2218(7)	-0.6255(5)	0.7764(5)	0.052(2)
C(15)	0.2350(7)	-0.4934(5)	1.0164(5)	0.055(3)
C(16)	0.2298(+)	0.0643(4)	1.0992(3)	0.031(2)
C(17)	0.1000(7)	0.0453(6)	1.2371(5)	0.055(3)
C(18)	0.0821(5)	-0.1651(5)	1.0974(4)	0.046(2)
C(19)	0.6040(8)	-0.4308(7)	0.6088(6)	0.059(3)
C(20)	0.4768(9)	-0.5144(8)	0.6016(7)	0.032(-)
C(21)	0.3682(8)	-0.5856(7)	0.4924(7)	0.079(-)
H(6)	0.30158	0.17891	0.94680	0.07(2)
H(7A)	0.55019	0.25095	0.90019	0.04(1)
H(7B)	0.59429	0.13805	0.82379	0.06(2)
H(8A)	0.51270	-0.06453	0.71782	0.09(2)
H(8B)	0.44860	-0.21713	0.71261	0.07(2)
H(9A)	0.14467	0.03654	0.50462	0.5(2)
H(9B)	0.31357	0.10404	0.58292	0.14(4)
H(9C)	0.19567	0.06734	0.64262	0.07(2)
H(10A)	0.25071	-0.18701	0.37651	0.25(9)
H(10B)	0.35711	-0.27162	0.44841	0.10(3)
H(10C)	0.41881	-0.11801	0.45541	0.14(4)
H(11A)	0.01357	-0.26357	0.48738	0.15(4)
H(11B)	0.06327	-0.23347	0.62468	0.1.9(6)
H(IIC)	0 11737	-0.34907	0.55969	0.13(4)
H(12A)	0.35300	-0 34338	0.77763	0.05(2)
H(12B)	0.45010	-0 33738	0.90853	0.05(2)
H(13A)	-0.06338	-0.50500	0.79929	0.11(3)
	-0.00538	-0.13030	0.71499	0.09(3)
H(13C)	0.00582	-0.34830	0.83709	0.13(4)
H(11A)	0.14605	-0 69611	0.77992	0.23(8)
	0.32055	-0 61171	0.80952	0.8(6)
	0.02000	-0.6187.1	0.69642	0.10(3)
	0.20425	-0.56127	1 01994	0.19(6)
n(IDA)	0.13922	-0.50427	1.01774	

FRACTIONAL ATOMIC COORDINATES & U(iso)

H(15B) H(15C) H(17A) H(17B) H(17C) H(18A) H(18B) H(18B) H(18C) H(19) H(20)	0.23462 0.33182 0.04410 0.03750 0.18840 0.02625 0.16445 0.01475 0.67638 0.45942	-0.40977 -0.51657 -0.01310 0.10530 0.09840 -0.22346 -0.20696 -0.17016 -0.38360 -0.52498 -0.64570	1.06474 1.04734 1.26995 1.20385 1.30025 1.13025 1.09325 1.01895 0.68438 0.67275 0.48836	$\begin{array}{c} 0.09(2) \\ 0.29(9) \\ 0.3(1) \\ 0.13(4) \\ 0.19(6) \\ 0.27(9) \\ 0.11(3) \\ 0.28(7) \\ 0.11(3) \\ 0.5(3) \\ 0.4(2) \end{array}$
H(21)	0.27836	-0.64570	0.48836	0.4(2)

$$T = exp[2\pi^2 U]; U = U_{iso} \text{ or } U_{eqv}; U_{eqv} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} U_{ij} a_i a_j a_i, a_j$$

ANISOTROPIC THERMAL PARAMETERS

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Si(1)	0.0386(6)	0.0421(7)	0.0217(6)	0.0120(5)	0.0065(4)	0.0039(4)
Si(2)	0.0411(7)	0.0213(5)	0.0375(6)	0.0020(4)	0.0158(5)	0.0039(4)
O(1)	0.046(2)	0.030(1)	0.036(2)	0.007(1)	0.016(1)	0.003(1)
N(1)	0.037(2)	0.035(2)	0.034(2)	0.004(1)	0.019(1)	0.005(1)
C(1)	0.027(2)	0.026(2)	0.020(2)	0.004(1)	0.002(1)	0.004(1)
C(2)	0.029(2)	0.029(2)	0.018(2)	0.005(1)	0.004(1)	0.002(1)
C(3)	0.025(2)	0.025(2)	0.028(2)	0.002(1)	0.003(1)	-0.002(1)
C(4)	0.024(2)	0.023(2)	0.028(2)	-0.001(1)	0.007(1)	0.002(1)
C(5)	0.024(2)	0.023(2)	0.024(2)	0.003(1)	0.006(1)	0.002(1)
C(6)	0.025(2)	0.025(2)	0.027(2)	0.007(1)	0.002(1)	0.005(1)
C(7)	0.034(2)	0.028(2)	0.023(2)	0.006(1)	0.012(1)	0.007(1)
C(8)	0.031(2)	0.032(2)	0.024(2)	0.009(1)	0.008(1)	0.003(1)
C(9)	0.071(4)	0.059(3)	0.039(3)	0.034(3)	0.011(2)	0.012(2)
C(10)	0.082(4)	0.080(4)	0.035(2)	0.038(3)	0.026(3)	0.007(2)
C(11)	0.056(3)	0.074(4)	0.052(3)	-0.009(3)	0.006(3)	0.015(3)
C(12)	0.037(2)	0.026(2)	0.034(2)	0.003(1)	0.016(2)	0.002(1)
C(13)	0.044(3)	0.056(3)	0.048(3)	0.008(2)	0.019(2)	0.007(2)
C(14)	0.065(3)	0.029(2)	0.049(3)	0.002(2)	0.022(2)	-0.004(2)
C(15)	0.077(4)	0.032(2)	0.044(2)	0.001(2)	0.028(2)	0.005(2)
C(16)	0.027(2)	0.033(2)	0.026(2)	0.012(1)	0.008(1)	0.004(1)
C(17)	0.064(3)	0.051(3)	0.046(3)	0.016(2)	0.035(2)	0.007(2)
C(18)	0.034(2)	0.041(2)	0.054(3)	0.001(2)	0.019(2)	0.008(2)
C(19)	0.061(3)	0.058(3)	0.067(4)	0.015(3)	0.012(3)	-0.012(3)
C(20)	0.088(5)	0.072(4)	0.072(4)	0.031(4)	0.040(4)	0.000(3)
C(21)	0.063(4)	0.056(3)	0.103(5)	0.003(3)	0.041(4)	0.002(3)

 $T = \exp[-2\pi^{2}(U_{11}h^{2}a^{*2} + U_{22}k^{2}b^{*2} + U_{33}l^{2}c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*})]$

INTRAMOLECOEAR DOIND AROLED					
Bond le	ngth limits ba	ased on covalent radii			
C(8)-Si(1)-C(9)	108.1(3)	C(8)-Si(1)-C(10)	108.6(3)		
C(8)-Si(1)-C(11)	110.7(3)	C(9)-Si(1)-C(10)	109.4(3)		
C(9)-Si(1)-C(11)	109.6(3)	C(10)-Si(1)-C(11)	(10.4(3)		
C(12)-Si(2)-C(13)	111.3(3)	C(12)-Si(2)-C(14)	106.2(3)		
C(12)-Si(2)-C(15)	113.9(3)	C(13)-Si(2)-C(14)	108.6(3)		
C(13)-Si(2)-C(15)	109.8(3)	C(14)-Si(2)-C(15)	106.8(3)		
C(16)-N(1)-C(17)	117.0(4)	C(16)-N(1)-C(18)	125.7(4)		
C(17)-N(1)-C(18)	115.9(4)	C(2)-C(1)-C(6)	115.4(4)		
C(2)-C(1)-C(7)	120.9(4)	C(6)-C(1)-C(7)	118.2(4)		
C(1)-C(2)-C(3)	117.6(4)	C(1)-C(2)-C(8)	118.0(4)		
C(3)-C(2)-C(8)	124.0(4)	C(2)-C(3)-C(4)	(19.3(4)		
C(2)-C(3)-C(12)	120.2(4)	C(4)-C(3)-C(12)	119.6(4)		
C(3)-C(4)-C(5)	116.5(4)	C(3)-C(4)-C(7)	(17.9(4)		
C(5)-C(4)-C(7)	118.0(4)	C(4)-C(5)-C(6)	116.4(4)		
C(4)- $C(5)$ - $C(16)$	127.1(4)	C(6)-C(5)-C(16)	115.1(4)		
C(1)- $C(6)$ - $C(5)$	121 6(4)	C(1)-C(7)-C(4)	99.6(3)		
Si(1)-C(8)-C(2)	113 6(3)	Si(2)-C(12)-C(3)	121.6(3)		
O(1)-C(16)-N(1)	119.9(4)	O(1)- $C(16)$ - $C(5)$	120.6(4)		
N(1)-C(16)-C(5)	(1) + (1)	C(20)- $C(19)$ - $C(21)$	120.2(7)		
$C(19)_{-}C(20)_{-}C(21)$	121 6(7)	C(19)-C(21)-C(20)	118.3(7)		
C(1) - C(6) - H(6)	1192(1)	C(5)-C(6)-H(6)	119 2(4)		
C(1)-C(0)-H(0)	117.2(4)	$C(1)_{-}C(7)_{-}H(7B)$	112.0(4)		
C(1)-C(7)-H(7A)	112.1(4)	C(1)-C(7)-H(7B)	111.9(1)		
U(7A) C(7) U(7P)	100 0(1)	C(4) - C(8) - H(8A)	108 6(3)		
$\Pi(7A) - U(7) - \Pi(7D)$	109.0(+)	C(2) - C(3) - H(3A)	108.0(.7)		
SI(1)-C(3)-H(3D)	108.5(3)	U(2) - U(3) - H(3A)	109.0(1)		
C(2)-C(3)-H(3D)	103.3(+)	C(0)-C(0)-C(0D)	109.0(4)		
SI(1)-C(9)-H(9A)	103.1(5)	$U(0, \lambda) C(0) U(0B)$	109.8(5)		
SI(1)-C(9)-H(9C)	110.0(3)	H(9R) - C(9) - H(9B)	109.9(0)		
H(9A)-C(9)-H(9C)	110.0(7)	H(9D) - C(9) - H(9C)	109.0(0)		
SI(1)-C(10)-H(10A)	108.6(6)	SI(1)-C(10)-H(10B)	109.7(5)		
SI(1)-C(10)-H(10C)	110.0(5)	H(10A) - C(10) - H(10B)	109.8(0)		
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.8(7)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.0(8)		
SI(1)-C(11)-H(11A)	110.7(6)	SI(1)-C(11)-H(11B)	109.2(0)		
Si(1)-C(11)-H(11C)	109.3(5)	H(IIA)-C(II)-H(IIB)	109.3(7)		
H(IIA)-C(II)-H(IIC)	109.3(7)	H(IIB)-C(II)-H(IIC)	(09.0(7))		
Si(2)-C(12)-H(12A)	106.5(.3)	$S_1(2) - C(12) - H(12B)$	(00.0(.))		
C(3)-C(12)-H(12A)	106.4(4)	C(3)-C(12)-H(12B)	(06.4(4)		
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.0(5)	$S_1(2)-C(13)-H(13A)$	111.5(5)		
Si(2)-C(13)-H(13B)	109.1(4)	Si(2)-C(13)-H(13C)	(09.0(4)		
H(13A)-C(13)-H(13B)	109.2(6)	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.2(6)		
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.0(6)	Si(2)-C(14)-H(14A)	106.2(5)		
Si(2)-C(14)-H(14B)	110.4(4)	Si(2)-C(14)-H(14C)	(10.5(4)		
H(14A)-C(14)-H(14B)	110.4(5)	H(14A)-C(14)-H(14C)	[10.4(6)		
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.0(6)	Si(2)-C(15)-H(15A)	113.9(5)		
Si(2)-C(15)-H(15B)	108.4(4)	Si(2)-C(15)-H(15C)	108.5(5)		
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.5(6)	H(15A)-C(15)-H(15C)	108.5(5)		
H(15B)-C(15)-H(15C)	109.0(6)	N(1)-C(17)-H(17A)	117.2(5)		
N(1)-C(17)-H(17B)	107.7(5)	N(1)-C(17)-H(17C)	107.5(5)		
H(17A)-C(17)-H(17B)	107.6(6)	H(17A)-C(17)-H(17C)	107.7(5)		
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.0(6)	N(1)-C(18)-H(18A)	125.6(5)		
N(1)-C(18)-H(18B)	105.3(4)	N(1)-C(18)-H(18C)	105.6(4)		
H(18A)-C(18)-H(18B)	105 3(5)	H(18A)-C(18)-H(18C)	105.3(5)		
H(18B)-C(18)-H(18C)	109 0(5)	C(20)-C(19)-H(19)	119.9(7)		
C(21)-C(19)-H(19)	119 9(7)	C(19)-C(20)-H(20)	119 1(8)		
C(21)-C(20)-H(20)	1193(8)	C(19)-C(21)-H(21)	120 9(8)		
C(20)-C(21)-H(21)	120,8(8)		(0)		

INTRAMOLECULAR BOND ANGLES

INTRAMOLECULAR	TORSION	ANGLES
----------------	---------	--------

Bond length limits based on cova	lent radii			
$C(9) = S_{1}(1) = C(8) = C(2)$	60.1(4)	C(10) - Si(1) - C(8) - C(2)	178.6(4)	
C(11) - Si(1) - C(8) - C(2)	-60.0(4)	C(13) - Si(2) - C(12) - C(3)	45.1(4)	
C(14) - Si(2) - C(12) - C(3)	163.1(4)	C(15) - Si(2) - C(12) - C(3)	-79.6(4)	
C(17) - N(1) - C(16) - O(1)	-4.6(4)	C(17) - N(1) - C(16) - C(5)	178.3(6)	
C(18) - N(1) - C(16) - O(1)	161.3(7)	C(18) - N(1) - C(16) - C(5)	-15.8(4)	
C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	-28.4(4)	C(2) = C(1) = C(6) = C(5)	124.9(5)	
C(6) = C(1) = C(2) = C(8)	-48.0(4)	C(7) = C(1) = C(2) = C(3) C(7) = C(1) = C(6) = C(5)	-125.9(5)	
C(1) = C(2) = C(3) = C(4)	0.4(4)	C(1) - C(2) - C(3) - C(12)	-168.3(6)	
C(1) - C(2) - C(8) - Si(1)	-84.4(4)	C(3) - C(2) - C(8) - Si(1)	103.2(5)	
C(8) - C(2) - C(3) - C(4)	172.8(6)	C(8) - C(2) - C(3) - C(12)	4.1(4)	
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			
C(4) - C(3) - C(12) - Si(2)	51.1(4)	C(12) = C(3) = C(4) = C(5)	$\begin{array}{cccccc} 0) & - & \mathrm{Si}\left(1\right) & - & \mathrm{C(8)} & - & \mathrm{C(2)} & & 178.6(4) \\ 3) & - & \mathrm{Si}\left(2\right) & - & \mathrm{C(12)} & - & \mathrm{C(3)} & & -79.6(4) \\ 7) & - & \mathrm{N(1)} & - & \mathrm{C(16)} & - & \mathrm{C(5)} & & 178.3(6) \\ 8) & - & \mathrm{N(1)} & - & \mathrm{C(16)} & - & \mathrm{C(5)} & & -15.8(4) \\ 0) & - & \mathrm{C(1)} & - & \mathrm{C(6)} & - & \mathrm{C(5)} & & -125.9(5) \\ 0) & - & \mathrm{C(1)} & - & \mathrm{C(6)} & - & \mathrm{C(12)} & & -168.3(6) \\ 0) & - & \mathrm{C(2)} & - & \mathrm{C(3)} & - & \mathrm{C(12)} & & -168.3(6) \\ 0) & - & \mathrm{C(2)} & - & \mathrm{C(3)} & - & \mathrm{C(12)} & & -162.4(5) \\ 0) & - & \mathrm{C(2)} & - & \mathrm{C(3)} & - & \mathrm{C(12)} & & -162.4(5) \\ 0) & - & \mathrm{C(4)} & - & \mathrm{C(5)} & - & \mathrm{C(16)} & -162.4(5) \\ 0) & - & \mathrm{C(4)} & - & \mathrm{C(5)} & - & \mathrm{C(16)} & -45.7(4) \\ 0) & - & \mathrm{C(4)} & - & \mathrm{C(5)} & - & \mathrm{C(16)} & -45.7(4) \\ 0) & - & \mathrm{C(5)} & - & \mathrm{C(16)} & - & \mathrm{C(1)} & 151.5(6) \\ 0) & - & \mathrm{C(5)} & - & \mathrm{C(16)} & - & \mathrm{C(1)} & 167.9(6) \\ 0) & - & & \mathrm{C(5)} & - & \mathrm{C(16)} & - & \mathrm{C(1)} & 167.9(6) \\ 0) & - & & \mathrm{C(5)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{14.0(4)} \\ 0) & - & & \mathrm{S(1)} & - & \mathrm{C(8)} & - & \mathrm{H(8B)} & -179.3(4) \\ 0) & - & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(8)} & - & \mathrm{H(8B)} & -179.3(4) \\ 0) & - & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10C)} & - & 59.8(5) \\ 0) & - & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10A)} & -180.0(6) \\ 0) & - & & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10B)} & 177.8(6) \\ 1) & - & & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10B)} & 177.8(6) \\ 1) & - & & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10B)} & 177.8(6) \\ 1) & - & & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10B)} & 177.8(6) \\ 1) & - & & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10B)} & 177.8(6) \\ 1) & - & & & & & & \mathrm{Si(1)} & - & \mathrm{C(10)} & - & \mathrm{H(10B)} & 177.8(6) \\ 1) & - & & & & & & & & & & & & & & & & & $	
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	-29.5(4) -120.2(5)	C(3) = C(4) = C(3) = C(10)	48.6(4)	
C(7) = C(4) = C(5) = C(2)	119.6(5)	C(7) - C(4) - C(5) - C(16)	-45.7(4)	
C(4) = C(5) = C(6) = C(1)	0.8(4)	C(4) - C(5) - C(16) - O(1)	151.5(6)	
C(4) - C(5) - C(16) - N(1)	-31.5(4)	C(6) - C(5) - C(16) - O(1)	-14.0(4)	
C(6) - C(5) - C(16) - N(1)	163.1(5)	C(16) - C(5) - C(6) - C(1)	167.9(6)	
C(4) - C(7) - C(1) - C(2)	-76.6(4)	C(4) - C(7) - C(1) - C(6)	76.1(4)	
C(21) - C(19) - C(20) - C(21)	-0.9(8)	C(19) = C(21) = C(20) = C(19)	-179 3(4)	
C(9) - Si(1) - C(8) - H(8A)	-60.9(4) 179.9(6)	C(9) = SI(1) = C(9) = H(9B)	60.0(5)	
C(8) = Si(1) = C(9) = H(9C)	-60.0(5)	C(10) - Si(1) - C(8) - H(8A)	57.6(4)	
C(10) - Si(1) - C(8) - H(8B)	-60.8(4)	C(8) - Si(1) - C(10) - H(10A)	-180.0(6)	
C(8) - Si(1) - C(10) - H(10B)	60.1(5)	C(8) - Si(1) - C(10) - H(10C)	-59.8(5)	
C(11) - Si(1) - C(8) - H(8A)	179.0(4)	C(11) - Si(1) - C(8) - H(8B)	60.6(4)	
C(8) - Si(1) - C(11) - H(11A)	180.0(6)	C(8) - Si(1) - C(11) - H(11B)	59.7(5)	
C(8) - Si(1) - C(11) - H(11C)	-59.6(5)	C(10) = SI(1) = C(9) = H(9C)	-178.1(6)	
C(10) = S1(1) = C(10) = H(10A)	-62.2(5)	C(9) - Si(1) - C(10) - H(10B)	177.8(6)	
C(9) = Si(1) = C(10) = H(10C)	58.0(5)	C(11) - Si(1) - C(9) - H(9A)	-59.3(5)	
C(11) - Si(1) - C(9) - H(9B)	-179.3(6)	C(11) - Si(1) - C(9) - H(9C)	60.8(5)	
C(9) - Si(1) - C(11) - H(11A)	60.8(6)	C(9) - Si(1) - C(11) - H(11B)	-59.5(5)	
C(9) - Si(1) - C(11) - H(11C)	-178.7(6)	C(11) - Si(1) - C(10) - H(10A)	58.5(5)	
C(11) - Si(1) - C(10) - H(10B)	-61.5(6)	C(11) = S1(1) = C(10) = H(10C) C(10) = Si(1) = C(11) = H(11B)	1/8.7(7) 180 0(7)	
C(10) - Si(1) - C(11) - H(11A)	-59.7(6)	C(10) = SI(1) = C(11) = H(11B) C(13) = SI(2) = C(12) = H(12A)	-76.7(4)	
C(10) = SI(1) = C(11) = H(110) C(13) = Si(2) = C(12) = H(12B)	167.0(4)	C(12) - Si(2) - C(13) - H(13A)	-179.9(5)	
C(12) - Si(2) - C(13) - H(13B)	59.5(4)	C(12) - Si(2) - C(13) - H(13C)	-59.4(4)	
C(14) - Si(2) - C(12) - H(12A)	41.3(4)	C(14) - Si(2) - C(12) - H(12B)	-75.0(4)	
C(12) - Si(2) - C(14) - H(14A)	179.9(5)	C(12) - Si(2) - C(14) - H(14B)	60.3(5)	
C(12) - Si(2) - C(14) - H(14C)	-60.3(5)	C(15) - Si(2) - C(12) - H(12A)	158.6(4)	
C(15) - Si(2) - C(12) - H(12B)	42.3(4) 59 1(4)	C(12) = SI(2) = C(15) = H(15R) C(12) = SI(2) = C(15) = H(15C)	-59.1(4)	
C(12) = S1(2) = C(15) = H(15B) C(14) = Si(2) = C(13) = H(13A)	63.5(5)	C(12) = SI(2) = C(13) = H(13B) C(14) = SI(2) = C(13) = H(13B)	-57.0(5)	
C(14) = Si(2) = C(13) = H(13C) C(14) = Si(2) = C(13) = H(13C)	-176.0(5)	C(13) - Si(2) - C(14) - H(14A)	-60.2(4)	
C(13) - Si(2) - C(14) - H(14B)	-179.9(5)	C(13) - Si(2) - C(14) - H(14C)	59.5(5)	
C(15) - Si(2) - C(13) - H(13A)	-52.9(5)	C(15) - Si(2) - C(13) - H(13B)	-173.5(5)	
C(15) - Si(2) - C(13) - H(13C)	67.6(5)	C(13) - Si(2) - C(15) - H(15A)	54.4(5)	
C(13) - Si(2) - C(15) - H(15B)	-66.5(5)	C(13) = S1(2) = C(13) = H(13C) C(15) = S1(2) = C(14) = H(14B)	-61.6(5)	
C(15) = S1(2) = C(14) = H(14A) C(15) = Si(2) = C(14) = H(14C)	177.8(5)	C(13) = SI(2) = C(14) = H(15A) C(14) = SI(2) = C(15) = H(15A)	-63.1(5)	
C(14) = Si(2) = C(14) = H(140) C(14) = Si(2) = C(15) = H(15B)	176.0(5)	C(14) - Si(2) - C(15) - H(15C)	57.8(5)	
C(16) - N(1) - C(17) - H(17A)	179.9(7)	C(16) - N(1) - C(17) - H(17B)	58.5(5)	
C(16) - N(1) - C(17) - H(17C)	-58.8(5)	C(16) - N(1) - C(18) - H(18A)	-179.8(8)	
C(16) - N(1) - C(18) - H(18B)	58.0(5)	C(16) - N(1) - C(18) - H(18C)	-57.4(5)	
C(18) - N(1) - C(17) - H(17A)	12.0(5)	C(18) = N(1) = C(17) = H(17B) C(17) = N(1) = C(18) = H(18A)	-13.8(5)	
C(18) = N(1) = C(18) = H(18B)	-136.0(6)	C(17) - N(1) - C(18) - H(18C)	108.7(6)	
C(1) = C(1) = C(10) = H(102) C(2) = C(1) = C(6) = H(6)	-151.7(6)	C(2) - C(1) - C(7) - H(7A)	164.7(6)	
C(2) - C(1) - C(7) - H(7B)	41.8(4)	C(7) - C(1) - C(6) - H(6)	54.1(4)	
C(6) - C(1) - C(7) - H(7A)	-42.6(4)	C(6) - C(1) - C(7) - H(7B)	-165.5(5)	
C(1) - C(2) - C(8) - H(8A)	36.6(4)	C(1) - C(2) - C(8) - H(8B)	17 5(4)	
C(3) - C(2) - C(8) - H(8A)	-135.8(6)	C(3) = C(2) = C(0) = H(10B) C(2) = C(3) = C(12) = H(12B)	97.7(5)	
C(2) = C(3) = C(12) = H(12A) C(4) = C(3) = C(12) = H(12A)	172 9(5)	C(4) - C(3) - C(12) - H(12B)	-70.9(4)	
C(4) = C(5) = C(12) = H(12A) C(4) = C(5) = C(6) = H(6)	-179.3(6)	C(16) - C(5) - C(6) - H(6)	-12.2(4)	
C(21) - C(19) - C(20) - H(20)	179.7(12)	H(19) - C(19) - C(20) - C(21)	-179.8(12)	
H(19) - C(19) - C(20) - H(20)	0.7(8)	C(19) - C(20) - C(21) - H(21)	179.3(13)	
H(20) = C(20) = C(21) = H(21)	-1.3(8)	C(19) - C(21) - C(20) - H(20)	-1/9.7(12)	
		76		

∆ G(55°C)

								•
x(min)	x(sec)	321nm	[1.1]	渡環	y(-ln(A/A0))	k	重相関 R	
0	0	0	0.00%	100.00%	0			l
10	600	0.0553	15.17%	84.83%	0.1645382			l
20	1200	0.0998	27.38%	72.62%	0.3199294			l
30	1800	0.1421	38.98%	61.02%	0.494049			l
45	2700	0.194	53.22%	46.78%	0.7597913			
60	3600	0.2364	64.86%	35.14%	1.0457153			
90	5400	0.2937	80.58%	19.42%	1.6386676	0.0002945	0.99835	
120	7200	0.3184	87.35%	12.65%	2.0677136	0.0002909	0.99896	
180	10800	0.3359	92.15%	7.85%	2.5451198	0.000262	0.98604	
240	14400	0.3377	92.65%	7.35%	2.6101247			
max		0.3645						

x(h)	x(sec)	376:5nm	[1.1]	渡環	y(-In(A/A0)	回帰直線	重相関 R
0	0	0	0.00%	100.00%	0		
10	600	0.0227	15.53%	84.47%	0.1687344		
20	1200	0.0384	26.27%	73.73%	0.3046979		
30	1800	0.0551	37.69%	62.31%	0.4730177		
45	2700	0.0763	52.19%	47.81%	0.7379099		
60	3600	0.0931	63.68%	36.32%	1.0127986		
90	5400	0.1168	79.89%	20.11%	1.6039809	0.0002868	0.99777
120	7200	0.1263	86.39%	13.61%	1.9942558	0.000282	0.99846
180	10800	0.134	91.66%	8.34%	2.4835396	0.0002548	0.9866
240	14400	0.1345	92.00%	8.00%	2.5253867		
max		0.1462					

T = 55 °C 328 K

⊿ G‡ =	– RT ln(kh /kbT) =	24.594 ± 0.017	kcal/mol	(319nm)
		24.614 ± 0.021	kcal/mol	(376.5nm)
t1/2 =	2381.91 sec =	39.699 ± 1.05	min	(319nm)
	2457.19 sec =	40.953 ± 1.31	min	(376.5nm)



∆ G(48°C)

x(min)	x(sec)	321nm	[1.1]	渡環	(-In(A/A0))	k	重相関 R
0	0	0	0.00%	100.00%	0		
15	900	0.0416	10.76%	89.24%	0.1138773		
30	1800	0.0778	20.13%	79.87%	0.2247619		
45	2700	0.1163	30.09%	69.91%	0.3579694		
60	3600	0.1465	37.90%	62.10%	0.4764929		
75	4500	0.1773	45.87%	54.13%	0.6138411		
90	5400	0.2031	52.55%	47.45%	0.7454623		
105	6300	0.2299	59.48%	40.52%	0.9034371		
120	7200	0.2511	64.97%	35.03%	1.0488985	0.000141	0.99782
135	8100	0.2714	70.22%	29.78%	1.2113306	0.000143	0.9972
150	9000	0.2922	75.60%	24.40%	1.4106507	0.000147	0.99496
165	9900	0.3041	78.68%	21.32%	1.5455464		
max		0.3865					

x(h)	x(sec)	376.5nm	[1.1]	渡環	(-ln(A/A0))	回帰直線	重相関 R
0	0	0	0.00%	100.00%	0		
15	900	0.0167	10.74%	89.26%	0.1136117		
30	1800	0.0312	20.06%	79.94%	0.2239477		
45	2700	0.0473	30.42%	69.58%	0.3626644		
60	3600	0.0584	37.56%	62.44%	0.4709044		
75	4500	0.0698	44.89%	55.11%	0.5957929		
90	5400	0.0806	51.83%	48.17%	0.7304918		
105	6300	0.0916	58.91%	41.09%	0.8893264		
120	7200	0.0985	63.34%	36.66%	1.0035945	0.000137	0.99862
135	8100	0.107	68.81%	31.19%	1.1650819	0.000139	0.99823
150	9000	0.1157	74.41%	25.59%	1.3627788	0.000142	0.99638
165	9900	0.1205	77.49%	22.51%	1.4912977		
max		0.1555					

T =	48 °C	321 K		
⊿ G * =	– RT ln(kh /kbT) =	24.508 ± 0.020	kcal/mol	(319nm)
		24.527 ± 0.016	kcal/mol	(376.5nm)
t1/2 =	4843.12 sec =	80.719 ±2.56	min	(319nm)
	4988.23 sec =	83.137 ±2.07	min	(376.5nm)



重相関 R (-ln(A/A0)) k x(min) x(sec) 321nm [1.1] 這環 0.00% 100.00% 0 0 0 0 0.055045 15 900 0.0207 5.36% 94.64% 0.105792 0.0388 10.04% 89.96% 30 1800 0.16809 2700 0.0598 15.47% 84.53% 45 0.216054 3600 0.0751 19.43% 80.57% 60 28.15% 71.85% 0.33059 90 5400 0.1088 0.421374 34.39% 65.61% 120 7200 0.1329 150 9000 0.1613 41.73% 58.27% 0.540143 10800 0.1892 48.95% 51.05% 0.672406 180 0.859096 6.03E-05 0.999471 57.65% 42.35% 14400 240 0.2228 0.999688 6.04E-05 1.089597 18000 0.2565 66.36% 33.64% 300 0.99775 69.81% 30.19% 1.197525 5.86E-05 360 21600 0.2698 0.2862 74.05% 25.95% 1.348966 25200 420 0.3865 max (-In(A/A0))回帰直線 |重相関 R 渡環 x(h) x(sec) 376.5nm [[1.1] 0.00% 100.00% 0 0 0 0 5.27% 94.73% 0.054174 15 900 0.0082 9.90% 90.10% 0.104289 0.0154 30 1800 0.169923 15.63% 84.37% 45 2700 0.0243 19.10% 80.90% 0.211952 0.0297 60 3600 27.91% 72.09% 0.327254 90 5400 0.0434 33.70% 66.30% 0.410946 120 7200 0.0524 40.90% 59.10% 0.525945 150 9000 0.0636 0.655907 180 10800 0.0748 48.10% 51.90% 5.85E-05 0.998991 240 56.08% 43.92% 0.822736 14400 0.0872 5.88E-05 0.999368 65.59% 34.41% 1.066964 300 18000 0.102 5.69E-05 0.997143 1.156868 360 21600 0.1066 68.55% 31.45% 27.40% 1.294791 420 25200 0.1129 72.60% 0.1555 max 40 °C 313 K Т = (319nm) kcal/mol $\Delta G^{\dagger} = -RT \ln(kt/kbT) = 24.418 \pm 0.007$ (376.5nm) kcal/mol 24.435 ± 0.010 (319nm) min 191.2 ± 2.15 11472.1 sec = t1/2 = (376.5nm) 196.44 ± 3.13 min 11786.3 sec =



∆ G(40°C)

∆ G(30°C)

Sec. 1								
x(min))	x(sec)	321nm	[1.1]	渡環	(-ln(A/A0))	k	重相関 R
	0	0	0	0.00%	100.00%	0		
3	30	1800	0.0129	3.34%	96.66%	0.0339462		
(e	60	3600	0.0249	6.44%	93.56%	0.0665932		
9	90	5400	0.0376	9.73%	90.27%	0.1023465		
12	20	7200	0.0471	12.19%	87.81%	0.1299525		
18	30	10800	0.0704	18.21%	81.79%	0.2010732	1.84E-05	0.99925
24	10	14400	0.085	21.99%	78.01%	0.2483619	1.85E-05	0.99964
max			0.3865					
x(h)		x(sec)	376.5nm	[1.1]	渡環	(-ln(A/A0))	回帰直線	重相関 R
	0	0	0	0.00%	100.00%	0		
3	80	1800	0.0042	2.70%	97.30%	0.0273811		
6	60	3600	0.0088	5.66%	94.34%	0.058256		
9	00	5400	0:0142	9.13%	90.87%	0.0957604		
12	20	7200	0.0181	11.64%	88.36%	0.1237494		
18	10	10800	0.0282	18.14%	81.86%	0.2000992	1.72E-05	0.99828
24	0	14400	0.033	21.22%	78.78%	0.2385347	1.79E-05	0.99742
max			0.1555					
		T =	30	°C	303	к		
Δ		G [‡] = -	RT ln(kh	/kьT) =	24.331	±0.011	kcal/mol	(319nm)
					24.352	±0.031	kcal/mol	(376.5nm)
		t1/2 =	37414.8	sec =	623.58	±11.38	min	(319nm)
			38710.6	sec =	645.18	± 32.97	min	(376.5nm)



80

3gから1gへの変換-UV/Visスペクトル測定による速度論測定

3gのn-hexane 溶液(約3mM) を石英セルに加え、freeze-pump-thaw cycle(x3)の後、減 圧下で封管した。脱気操作中に若干生成した1gを>420nm 光を照射することで3gへと 変換した。この溶液を遮光下、恒温槽において30,40,48,55℃に加熱した。その際の1g の増加をUV/Vis スペクトルで追跡し、321,376.5nm における吸光度を測定した。これ を反応時間に対してプロットしたところ一次反応速度式によくあてはまった。速度定数 は3gが75%変換した時点までの測定点を用い、最小二乗法により算出した。

3h および 1h の合成

2h (9mg, 21µmol)の C₆D₆溶液(0.5ml)を Pyrex 製の NMR チューブに入れ、freeze-pumpthaw cycle(x3)の後、減圧下で封管した。10℃以下に冷却し高圧水銀灯によって **3h** の増 加が収まるまで光照射した(79%変換)。溶媒留去後、残渣を HPLC 分取(ether)したが、**2h** と **3h** の分離はできず、**2h** および **3h** が 1 : 2 混合物(6mg)として得られた。**1h** は同様の実 験によって得られた光反応混合物(**1h**(1%), **2h**(9%), **3h**(44%), **31h**(8%) in CD₂Cl₂)を遮光下、 35℃で 40 分および 40℃で 50 分加熱することにより生成した。この際 **3h** の 16%が 93% 収率で **1h** に変換されたが、**2h** および **31h** は全く変化しなかった。さらに室温下で 18 時間放置すると **3h** が 21%変換されたが、その際には **1h** は安定性に乏しいためか収率は 50%まで落ちていた。**3h**: ¹H NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 0.87$ (t, J = 7.3Hz, 6H), 0.98 (t, J = 7.3Hz, 6H), 1.62 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 1.76 (dqq, J = 14.2, 7.3, 1.0 Hz, 2H), 1.90 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 2.00 – 2.26 (m, 6H), 2.86 (s, 12H), 5.97 (s, 2H). **1h**: ¹H NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 0.81$ (t, J = 7.3Hz, 6H), 1.10 (t, J = 7.3Hz, 6H), 2.5 – 3.2 (m, 8H), 3.06 (*br*. s, 12H), 3.63 (d, J = 12.2 Hz, 2H), 3.72 (d, J = 12.2 Hz, 2H), 7.49 (s, 2H).

第二部

56a の合成

51³⁶ (505mg, 2.05mmol)の MeOH 懸濁液(100ml)へ NaBH₄ (310mg, 8.20mmol)を加え、室 温で 30 分攪拌後、濃縮した。そこへ CH₂Cl₂を加え 10 分攪拌後、水を加え分液した。抽 出後(CH₂Cl₂ x30)、有機層を H₂O で洗った。さらにこの水層から抽出(CH₂Cl₂ x 8)を行っ た後 MgSO₄乾燥した。ろ過、濃縮後、**56a** (*syn* / trans 混合物、514mg, >99%)を白色固体 として得た。精製は行わず、粗混合物として続く反応に用いた。¹H NMR: δ = 1.8 – 3.4 (m, 8H), 3.89 (s, 6H), 5.40 (dd, *J* = 6.4, 4.6Hz, 2H); IR (KBr): 3440, 2940, 1478, 1424, 1304, 1234, 1050 cm^{-1} .

50c の合成

56a (粗混合物, 58mg, 0.23mmol)の CH₃CN 懸濁液(3.0ml)へ CAN (383mg, 0.699mmol)の CH₃CN(2.0ml)/H₂O(1.0ml)溶液を加えた。室温で 15 分攪拌後、CH₂Cl₂, H₂O 希釈し、分液 した。抽出(CH₂Cl₂ x 5, ether x 5)後、brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、**50a** (粗 混合物, 44mg, 2 steps 95%)を黄褐色固体として得た。精製は行わず、粗混合物として続く 反応に用いた。¹H NMR: δ = 1.8 – 3.0 (m, 8H), 3.10 (*br.s*, 2H), 5.33 (*br.s*, 2H).

50a (粗混合物, 44mg, 0.20mmol)の CHCl₃溶液(1.2ml)へ CH₂(OMe)₂ (1.2ml, 13.6mmol)、 P₂O₂ (約 200mg)を加えた。室温で 2 時間攪拌後、氷水に注ぎ、ether 希釈した。分液後、 抽出(ether x3)し、brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロ マトグラフィー(30% ether / hexane)により **50c** (*syn / trans* 混合物, 25mg, 3 段階 38%)を黄 色固体として得た。¹H NMR: δ = 1.9 – 3.0 (m, 8H), 3.42 (s, 2H), 4.66 (d, *J* = 6.8Hz, 2H), 4.85 (d, *J* = 6.8Hz, 2H), 5.18 (*br.s*, 2H).

50b の合成

56a (粗混合物, 50mg, 0.20mmol)の pyridine 溶液(5.0ml)へ Ac₂O (75µl, 0.80mmol)を加え、 室温で 23 時間攪拌後、50℃で 9 時間加熱した。室温に放冷後濃縮し CH₂Cl₂ 希釈した。 H₂O (x2), brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、**56b** (粗混合物, 67mg) を白色固 体として得た。精製は行わず、粗混合物として続く反応に用いた。¹H NMR : δ = 2.06 (s, 6H), 2.0 – 3.4 (m, 8H), 3.81 (s, 6H), 6.35 (dd, *J* = 6.4, 2.4Hz, 2H).

56b (粗混合物, 67mg, 0.20mmol)の CH₃CN 溶液(27ml)へ CAN (659mg, 1.20mmol)の CH₃CN(3.0ml)/H₂O(5.0ml)溶液を加えた。室温で 30 分攪拌後、ether, H₂O 希釈し、分液した。抽出(ether x 3)後、H₂O (x3), brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲ ルカラムクロマトグラフィー(20-30% EtOAc / hexane)により **50b** (*syn / trans* 混合物, 22mg, 2 段階 36%)を黄色固体として得た。¹H NMR: δ = 2.05 (s, 6H), 1.8 – 3.1 (m, 8H), 6.20 (m, 2H).

50d の合成

56a (粗混合物, 50mg, 0.20mmol)の CH₂Cl₂溶液(3.0ml)へ pyridine (1.0ml), PhCOCl (70µl, 0.60mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。濃縮後、CH₂Cl₂希釈し、H₂O, 5%NaHCO₃*aq*., brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(20%

ether / hexane)により **56d** (*syn / trans* 混合物, 88mg, 2 段階 96%)を白色固体として得た。¹H NMR: δ = 2.0 – 3.4 (m, 8H), 3.80 (s, 6H), 6.62 (m, 2H), 7.3 – 7.7 (m, 6H), 8.10 (m, 4H).

56d (80mg, 0.17mmol) の CH₃CN 溶液(50ml)へ CAN (389mg, 0.70mmol)の CH₃CN (10.0ml)/H₂O(5.0ml)溶液を加えた。室温で1時間攪拌後、ether, H₂O 希釈し、分液した。 ether 抽出後、H₂O (x3), brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、フロリジールカラ ムクロマトグラフィー(10-15% EtOAc / hexane)により **50b** (*syn / trans* 混合物, 38mg, 51%) を黄色固体として得た。¹H NMR: δ = 2.15 (m, 2H), 2.65 (m, 2H), 2.84 (m, 2H), 2.98 (m, 2H), 6.47 (*br*.s 2H), 7.44 (m, 4H), 7.56 (m, 2H), 8.00 (m, 4H).

66の合成

NaH (2.54g, 105mmol)の DMSO (240ml)懸濁液へ ethyl cyanoacetate (5.37g, 47.5mmol)を 加えた。発泡がおさまった後、 61^{41} (10.75g, 21.1mmol)を添加した。50°Cで 3 時間攪拌後、 室温まで放冷し、反応液を 0.1N HClaq. (1.0L)に注いだ。CHCl₃ 抽出(x3)の後、有機層を 0.1N HClaq., H₂O(x3), brine で洗い、MgSO₄ で乾燥した。ろ過、濃縮後、66 を褐色 oil と して得た。95%EtOH から再結晶することにより純品 (*cis / trans* 混合物、収率 36%)が得 られるが、一般に粗混合物のまま次の反応に用いた。:¹H NMR ([]内は *syn* or *trans* 異性 体): $\delta = 1.35$ (t, J = 7.2Hz), 3.61 (s,8H), 3.79 (s, 6H), 4.32 [4.30] (q, J = 7.2Hz, 4H); ¹³C NMR : $\delta = 13.99$, 40.38, 47.66 [48.03], 60.06, 63.42, 120.12 [120.26], 130.91, 148.06 [148.13], 168.01 [168.14]; IR (KBr): 2996, 2240, 1744, 1484, 1446, 1426, 1366, 1298, 1248, 1228, 1088, 1058, 1028, 860 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 412 (100) [M⁺], 339 (28), 338 (20), 265 (17); EA : calcd. for C₂₂H₂₄N₂O₆: C, 64.07; H, 5.87; N, 6.79; found: C, 64.11; H, 5.96; N, 6.65.

67の合成

66 (粗混合物)の DMSO (104ml)溶液へ NaCl (4.13g, 70.7mmol), H₂O (2.05g, 113.8mmol)を 加え、5 時間還流後、室温まで冷まし、反応液を 0.1N HClaq. (350ml)に注いだ。CHCl₃ 抽出(x3)の後、有機層を 0.1N HClaq., H₂O(x3), brine で洗い、MgSO₄ で乾燥した。ろ過、 濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(5-20% EtOAc / hexane)により **67** (*syn / trans* 混合物, 4.73g, 2 段階 84%)を白色固体として得た。さらに 99%EtOH から再結晶によ り精製した。:¹H NMR: δ = 3.19 - 3.40 (m, 10H), 3.78 (s, 6H); ¹³C NMR ([]内は *syn* or *trans* 異性体): δ = 28.27 [28.33], 34.47, 59.94, 121.96 [122.07], 132.07, 148.24; IR (KBr): 2964, 2240, 1484, 1428, 1294, 1068, 1022, 998, 912 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 269 (20) [M⁺+1], 268 (100) [M⁺], 254 (18), 253 (98); HR-MS (EI): calcd. for C₁₆H₁₆N₂O₂: 268.1212; found: 268.1223. Mg (1.12g, 46.2mmol)、MeI (6.55g, 46.2mmol)より調整した MeMgI の ether (17.5ml)溶液 \sim 67 (3.05g, 11.36mmol)、CuBr (33mg, 0.23mmol)を加えた。30 分間還流後、benzene (35ml) を加え、さらに 4 時間還流した。室温まで冷まし、6N HClaq. (119ml)を少しずつ加えた(激しく反応、発熱)。15 時間還流後、室温まで冷まし、H₂O, CHCl₃を加え分液した。水層 から抽出(CHCl₃ x3)した後、有機層を H₂O, 5% NaHCO₃aq., brine で洗い、MgSO₄ で乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(3% EtOAc / CHCl₃)により 68 (*syn / trans* 混合物, 2.39g, 69%)を白色固体として得た。¹H NMR: δ = 2.24 (s, 6H), 3.14 (dd, *J* = 16.2, 8.8Hz, 4H), 3.16 (dd, *J* = 16.2, 8.8Hz, 4H), 3.30-3.48 (m, 2H), 3.78 (s, 6H); ¹³C NMR: δ = 28.50, 32.09, 52.38, 59.68, 133.03, 148.22, 208.95; IR (KBr): 2956, 1706, 1478, 1426, 1360, 1290, 1196, 1082, 1044 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 302 (100) [M⁺], 258 (31), 215 (31), 214 (36), 199 (28); HR-MS (EI): calcd. for C₁₈H₂₂O₄: 302.1518; found: 302.1506.

70の合成

68 (2.08g, 6.88mmol)の CH₃CN (145ml)溶液へ H₂O (10ml)を加え、0℃に冷却した。そこ へ CAN (9.43g, 17.21mmol)の CH₃CN / H₂O (30ml / 30ml)溶液を加えた。0℃で 30 分間攪拌 後、H₂O, ether で希釈し分液した。抽出 (ether x2, EtOAc x1)後、H₂O(x3), brine で洗い、 MgSO₄ で乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(35% EtOAc / 25% CH₂Cl₂ / 40% hexane)により **70** (*syn / trans* 混合物, 1.73g, 92%)を黄色固体として得ら れた。¹H NMR: δ = 2.24 (s,6H), 2.96 - 3.10 (m, 8H), 3.35 - 3.47 (m,2H); ¹³C NMR ([]内は *syn* or *trans* 異性体): δ = 28.44 [28.55], 32.44 [32.46], 48.21 [48.08], 146.80, 183.76, 207.01 [207.22]; IR (KBr) : 2920, 1712, 1648, 1602, 1426, 1366, 1342, 1258, 1192, 710 cm⁻¹; UV / Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 271 (11000), 360 (120); MS (FD) : m/z (%) : 273 (69) [M⁺+1], 272 (100) [M⁺], 229 (18); HR-MS (FD) : calcd. for C₁₆H₁₆O₄ : 272.1048; found : 272.1075.

71の合成

70 (1.73g, 6.36mmol)の CH₂Cl₂ (24ml)溶液へ mCPBA (>80%, 4.11g, 19.1mmol)を加えた。 室温、遮光下で 64 時間攪拌した。CH₂Cl₂ 希釈し、4% NaHSO₃aq. (x2), 5% NaHCO₃aq. (x2), H₂O (x2), brine で洗い、MgSO₄乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグ ラフィー(10% EtOAc / 45% CHCl₃ / 45% hexane)により **71** (792mg, 41%)および mono-AcO 体(737mg, 40%)をそれぞれ syn / trans 混合物、黄色固体として得た。mono-AcO 体は同様 に再度 mCPBA 酸化することにより、**71** へと変換した(計 1.30g, 67%)。¹H NMR : $\delta = 2.03$ (s, 6H), 2.88 (dd, J = 17.8, 2.2Hz, 4H), 3.15 (dd, J = 17.8, 6.8Hz, 4H), 5.47 (tt, J = 6.8, 2.2Hz, 2H); ¹³C NMR : $\delta = 21.06$, 37.71, 72.16, 146.32, 170.37, 183.46; IR (KBr) : 1732, 1646, 1602, 1422, 1344, 1236, 1186, 1030 cm⁻¹; UV / Vis (CH₂Cl₂) : λ_{max} (ϵ) = 266 (11000), 275 (13000), 359(140); MS (FD) : m/z (%) : 306 (38) [M⁺+2], 305 (100) [M⁺+1], 304 (37) [M⁺], 245 (43), 244 (33), 184 (35); HR-MS (FD) : calcd. for C₁₆H₁₇O₆ (MH) : 305.1025; found : 305.1046.

96の合成

Pyrex ドーナッツ型容器に 71 (1.12g, 3.71mmol)および TMSacetylene (ca.3.0ml, ca. 21mmol)の EtOAc (120ml)溶液を入れ、流水浴中、450W 高圧水銀灯で accetone フィルターを用い光照射した。4 時間後、常圧蒸留により TMSacetylene の EtOAc 溶液を回収し、 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。20% EtOAc / hexane 溶出により 96 (複雑な異性体混合物, 693mg, 変換に対して 61%)を無色粘調油状物として得た。40% EtOAc / hexane 溶出より未反応の 71 (428mg, 38%回収)を得た。¹H NMR : δ = 0.06-0.12 (m(s), 18H), 1.66-2.44 (m, 8H), 1.96-2.01 (m(s), 6H), 4.86 (m, 2H), 6.43-6.85 (m(s), 2H); IR (neat) : 2960, 1740, 1692, 1378, 1250, 1048, 842 cm⁻¹; MS (FD) : m/z (%) : 501 (41) [M⁺+1], 500 (100) [M⁺]; HR-MS (FD) : calcd. for C₂₆H₃₆O₆Si₂ : 500.2050; found : 500.2068.

76の合成

96 (693mg, 1.384mmol)の THF (30ml)溶液へ TBAF(2.77ml, 1.0M in THF, ~5% H₂O, 2.77mmol)を加えた。室温で 30 分攪拌後、濃縮し、EtOAc、H₂O 希釈したのち分液した。 抽出 (EtOAc)後、H₂O, brine で洗い、MgSO₄ で乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカ ラムクロマトグラフィー(40-50% ether / hexane)により **76** (主に 4 種(a-d)の混合物, 346mg, 70%)を白色固体として得た。¹H NMR: **76a**: δ = 1.91 (dd, *J* = 13.2, 9.3Hz, 4H), 2.03 (s, 6H), 2.42 (dd, *J* = 13.2, 6.3Hz, 4H), 5.20 (tt, *J* = 9.3, 6.3Hz, 2H), 6.31 (s, 4H); **76b**: δ = 1.78 (dd, *J* = 13.2, 9.3Hz, 4H), 2.01 (s, 6H), 2.37 (dd, *J* = 13.2, 6.3Hz, 4H), 5.05 (tt, *J* = 9.3, 6.3Hz, 2H), 6.48 (s, 4H); **76c**: δ = 1.92 (dd, *J* = 13.2, 9.3Hz, 2H), 1.99 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.24 (dd, *J* = 19.5, 6.3Hz, 2H), 2.28 (dd, *J* = 19.5, 3.4Hz, 2H), 2.42 (dd, *J* = 13.2, 6.3Hz, 2H), 5.05 (tt, *J* = 9.3, 6.3Hz, 1H), 5.46 (tt, *J* = 9.3, 3.4Hz, 1H), 6.30 (s, 2H), 6.38 (s, 2H); ¹³C NMR (4 種混合物): δ = 33.19, 33.61, 33.76, 36.71, 36.88, 53.42, 68.65, 68.87, 69.10, 71.27, 71.51, 74.66, 78.01, 140.30, 140.59, 142.03, 142.31, 146.23, 170.07, 170.35, 171.12, 206.83, 207.51; IR (NaCI): 2972, 1736, 1696, 1380, 1364, 1248, 1046, 1028, 952 cm⁻¹; MS (EI) m/z (%) : 356 (74) [M⁺], 254 (29), 236 (56), 209 (29), 208 (100), 207 (71), 191 (28), 181 (28), 180 (61), 165 (50), 43 (69); HR-MS (EI) : calcd. for $C_{20}H_{20}O_6$: 356.1260; found 356.1273.

52 の合成

76 (346mg, 0.971mmol)の MeOH (9.5ml)懸濁液に KCN (69mg, 1.07mmol)を加えた。室温 で 24 時間攪拌後、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(EtOAc)により、**97** (主 に 4 種(a-d)の混合物, 252mg, 95%)を無色油状物として得た。**97a**: ¹H NMR δ = 1.82 (dd, *J* = 13.5, 9.4Hz, 4H), 2.32 (dd, *J* = 13.5, 6.1Hz, 4H), 4.40 (m, 2H), 6.28 (s, 4H); ¹³C NMR : δ = 37.06, 69.24, 73.28, 140.53, 207.78; **97b**: ¹H NMR δ = 1.74 (dd, *J* = 13.5, 8.4Hz, 4H), 2.24 (dd, *J* = 13.5, 5.6Hz, 4H), 5.05 (m, 2H), 6.43 (s, 4H); ¹³C NMR δ = 37.09, 69.54, 72.67, 145.89, 207.78; **97c**: ¹H NMR δ = 1.85 (dd, *J* = 13.5, 8.8Hz, 2H), 2.23 (*br*.s, 4H), 2.31 (dd, *J* = 13.5, 6.1Hz, 2H), 4.40 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 6.26 (s, 2H), 6.56 (s, 2H); ¹³C NMR : δ = 36.90, 40.07, 69.24, 69.60, 71.79, 73.30, 140.11, 144.34, 207.90; **97a-d**: IR (NaCl): 3388, 2936, 1690, 1256, 1074, 762 cm⁻¹; MS (EI) m/z (%) : 272 (100) [M⁺], 225 (58), 211 (33), 200 (34), 197 (56), 183 (64), 182 (38), 171 (39), 169 (36), 165 (34), 155 (43), 154 (39), 153 (38), 143 (32), 141 (31), 129 (40), 128 (39), 115 (31), 91 (30), 77 (40); HR-MS (EI): calcd. for C₁₆H₁₆O₄: 272.1048; found 272.1078.

PCC (598mg, 2.78mmol)、AcONa (50mg, 0.05mmol)、MS4A (603mg)の CH₂Cl₂懸濁液 (24ml) \sim 97 の粗混合物(252mg, 0.925mmol)の CH₂Cl₂溶液(42ml)を加えた。室温で4時間 後 ether 希釈し、5 分間攪拌後、セライトを通してろ過、EtOAc 溶出した。ろ液を H₂O で洗い、水層より CH₂Cl₂抽出した。有機層を H₂O、brine で洗い MgSO₄乾燥した。ろ過 後、ろ液を直接シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、30%EtOAc/CHCl₃溶出よ り、52 (*syn / anti* 混合物 (1/7.5), 203mg, 2 段階 82%)を難溶性の白色固体として得た。 *anti*-52 : M.p. 296-8°C (decomp.); ¹H NMR (CD₂Cl₂) : δ = 2.47 (d, *J* = 17.8Hz, 4H), 2.88 (d, *J* = 17.8Hz, 4H), 6.48 (s, 4H); ¹³C NMR (CD₃CN) : δ = 43.81, 67.14, 142.47, 206.63, 212.09; IR (KBr); 1738, 1698, 1404, 1252, 1204, 1162, 1026, 1006, 928, 808, 790, 721cm⁻¹; MS (EI) : m/z (%) : 268 (8) [M⁺], 212 (28), 184 (38), 155 (40), 153 (30), 142 (30), 141 (100), 128 (41), 115 (66), 78 (89), 77 (62), 63 (30), 52 (65), 51 (65), 39 (39); HR-MS (EI) : calcd. for C₁₆H₁₂O₄ : 268.0735; found 268.0717.

105の合成

52 (203mg, 0.757mmol)にbenzene (35ml)、ethylene glycol (2.5ml)、PPTS (10mg)を加えた。 ソックスレー抽出器に MS4A(ビーズ状)の入った円筒ろ紙を入れ、2 日間還流した。室温 に放冷後、EtOAc, H₂O を加え、さらに 1N NaOH*aq*.を少量加え分液した。抽出(EtOAc) 後、H₂O, 5%NaHCO3*aq*., brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラ ムクロマトグラフィー(50% EtOAc / hexane)により、*anti*-**105** (152mg, 66%)を白色固体と して得た。¹H NMR: δ = 2.18 (d, *J* = 14.3Hz, 4H), 2.31 (d, *J* = 14.3Hz, 4H), 3.83 (t, *J* = 6.1Hz, 4H), 3.96 (t, *J* = 6.1Hz, 4H), 6.37 (s, 4H); ¹³C NMR : δ = 40.55, 63.97, 64.90, 68.62, 117.04, 146.99, 207.95; IR (KBr); 2936, 1698, 1426, 1324, 1274, 1132, 1008, 954cm⁻¹; MS (EI) ; m/z (%) : 356 (96) [M⁺], 311 (41), 284 (67), 270 (100), 211 (33), 198 (36), 197 (31), 184 (37), 183 (45), 179 (49), 178 (53), 177 (31), 170 (44), 169 (40), 165 (56), 155 (40), 153 (38), 152 (31), 142 (34), 141 (85), 128 (43), 115 (67), 105 (33), 86 (91), 78 (59), 77 (58); HR-MS (EI) : calcd. for C₂₀H₂₀O₆ : 356.1260; found 356.1261.

106の合成

LiAlH₄ (23mg, 0.61mmol)の THF (2.0ml)懸濁液を 0°Cに冷却し、105 (100mg, 0.281mmol) の THF (6.0ml)溶液を滴下した。30 分攪拌後、H₂O 23µl, 15% NaOHaq. 23µl, H₂O 70µl を 滴下し、室温で 15 分間攪拌した。吸引ろ過後、ろ液を MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、 ジオール体 (粗混合物, *cis / trans* 混合物, 99mg, 98%)を無色油状物として得た。精製が困 難なため精製は行わず、粗混合物として続く反応に用いた。¹H NMR: (23°C): δ = 1.7 – 2.8 (*br.* m, 8H), 3.7 – 4.3 (*br.* m, 10H), 6.0 – 6.6 (*br.* s, 4H); (50°C): δ = 1.85 – 1.95 (*br.* m, 6H), 2.12 (d, *J* = 13.8Hz, *cis* 体: 2H), 2.36 (*br.* s, *trans* 体: 2H), 3.7 – 4.1 (*br.* m, 2H), 3.81 (*br.* t, *J* = 6.6Hz, 4H), 3.94 (*br.* t, *J* = 6.6Hz, 4H), 6.1 – 6.5 (*br.* m, 4H).

ジオール体(粗混合物, 99mg, 0.28mmol)の CH₂Cl₂(5.0ml)溶液へ Et₃N (320µl, 2.29mmol) を加え 0°Cに冷却した。TBDMSOTf (300µl, 1.31mmol)を滴下し、1時間攪拌した。ether, H₂O 希釈して分液、抽出(ether)後、H₂O, 5%NaHCO₃*aq.*, brine で洗い MgSO₄乾燥した。ろ過、 濃縮後、NMR 測定より *cis / trans* 比を約 1/3 と求めた。シリカゲルカラムクロマトグラ フィーによる精製において 20% ether / hexane 溶出により、*cis*-106 を siloxane との混合物 (55mg, *ca.* 17%)として、30-40% ether / hexane 溶出により *trans*-106 (87mg, 2 段階 53%)を 無色油状物として得た。*cis*-106 : ¹H NMR (23°C) : δ = 0.03 (s, 12H), 0.86 (s, 18H), 1.76 (d, *J* = 13.8Hz, 2H), 1.85 (d, *J* = 14.7Hz, 2H), 2.09 (d, *J* = 13.8Hz, 2H), 2.18 (d, *J* = 14.7Hz, 2H), 3.80 (t, *J* = 6.1Hz, 4H), 3.91 (s, 2H), 3.93 (t, *J* = 6.1Hz, 4H), 6.27 (s, 2H), 6.32 (s, 2H); *trans*-106 : ¹H NMR (23°C) : δ = 0.04 (s, 12H), 0.91 (s, 18H), 1.70 (*br.* d, 13.8Hz, 2H), 1.75 (*br.* d, 13.5Hz, 2H), 2.04 (*br.* d, 13.5Hz, 2H), 2.34 (*br.* d, 13.8Hz, 2H), 3.78 (t, 6.1Hz, 4H), 3.93 (t, 6.1Hz, 4H), 3.7 – 4.0 (*br.* s, 2H), 6.14 (*br.* s, 4H); (50°C) : δ = 0.02 (s, 12H), 0.89 (s, 18H), 1.70 (d, 13.8Hz, 2H), 1.78 (d, 13.5Hz, 2H), 2.05 (d, 13.5Hz, 2H), 2.36 (d, 13.8Hz, 2H), 3.77 (t, 6.1Hz, 4H), 3.92 (t, 6.1Hz, 4H), 3.96 (*br.* s, 2H), 6.14 (s, 4H); IR (NaCl) : 3048, 2932, 2856, 1664, 1472, 1424, 1322, 1256, 1104, 1068, 1004, 940, 868cm⁻¹; MS (EI) : m/z (%) : 588 (2) [M⁺], 531 (99), 445 (16), 313 (17), 203 (20), 75 (30), 73 (100); HR-MS (EI) ; calcd. for $C_{32}H_{52}O_6Si_2$: 588.3303; found 588.3353.

104b の合成

trans-106 (87mg, 0.15mmol)の acetone (30ml)溶液へ H₂O (3.0ml)、PPTS (10mg)を加え、 17 時間還流した。室温に放冷後、EtOAc, H₂O 希釈し分液した。抽出(EtOAc x2)後、H₂O, 5% NaHCO₃*aq*., brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマ トグラフィー(30% ether / hexane)により、104b (64mg, 87%)を無色油状物として得た。¹H NMR: (23°C): $\delta = 0.05$ (*br.* s, 6H), 0.06 (*br.* s, 6H), 0.89 (*br.* s, 18H), 2.16 (*br.* d, *J*=17.9Hz, 4H), 2.47 (d, *J*=17.9Hz, 2H), 2.72 (*br.* s, 1H), 2.82 (*br.* s, 1H), 3.98 (*br.* s, 1H), 4.45 (*br.* s, 1H), 6.16 (*br.* s, 4H); (50°C): $\delta = 0.06$ (s, 6H), 0.08 (s, 6H), 0.90 (s, 18H), 2.16 (d, *J*=17.9Hz, 2H), 2.22 (*br.* d, *J*=17.6Hz, 2H), 2.47 (d, *J*=17.9Hz, 2H), 2.78 (*br.* d, *J*=17.6Hz, 2H), 4.23 (*br.* s, 2H), 6.18 (*br.* s, 4H); IR (NaCl): 2952, 2928, 2888, 2856, 1746, 1258, 1106, 1088, 1066, 858, 838, 776cm⁻¹, MS (EI): m/z (%): 500 (1) [M⁺], 444 (36), 443 (100), 75 (19), 73 (70); HR-MS (EI); calcd. for C₂₈H₄₄O₄Si₂: 500.2778; found 500.2794.

108の合成

trans-104b (12mg, 0.024mmol)の DME (0.5ml)溶液へ HCO₂Et (300µl, mmol)、NaH (9mg, 0.38mmol)、触媒量の EtOH を加え、室温で攪拌した。1 時間後さらに NaH (9mg, 0.38mmol)を追加した。20 時間攪拌後、ether, H₂O を加え反応停止した。*satd*.NH₄Cl*aq*.を加え、分液、抽出(ether, EtOAc)後、H₂O (x2)で洗い、MgSO₄乾燥した。ろ過、濃縮後、107 (粗混 合物, 16mg, >99%)をほぼ 1 種の異性体、赤橙色油状物として得た。精製は行わず、粗混 合物として続く反応に用いた。¹H NMR: δ = 0.04 - 0.12 (m, 12H), 0.87 (s, 9H), 0.94 (s, 9H), 2.24 (d, *J* = 20.4Hz, 1H), 2.28 (d, *J* = 19.3Hz, 1H), 2.73 (d, *J* = 20.4Hz, 1H), 2.82 (d, *J* = 19.3Hz, 1H), 3.95 (s, 1H), 4.59 (s, 1H), 5.80 (d, *J* = 2.8Hz, 1H), 6.13 (d, *J* = 2.8Hz, 1H), 6.18 (d, *J* = 2.8Hz, 1H), 6.29 (d, *J* = 2.8Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 7.61 (s, 1H).

107 (粗混合物, 16mg, 0.024mmol)の CH₂Cl₂(0.5ml)溶液を 0℃に冷却し、Et₃N (32µl, 0.23mmol)、TfN₃ ^{46e,f} (0.3M CH₂Cl₂ 溶液, 0.4ml, 0.12mmol)を加えた。0℃で 3 時間攪拌後、CH₂Cl₂, H₂O 希釈した。5% KOH*aq*.少量を加え、分液、抽出(CH₂Cl₂)後、H₂O, 5% NaHCO₃*aq*., brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (40-50% ether / hexane)により **108** (9mg, 2 段階 68%)を黄色固体として得た。¹H NMR : δ = 0.07 (s, 3H), 0.09 (s, 3H), 0.10 (s, 3H), 0.14 (s, 3H), 0.90 (s, 18H), 2.25 (d, *J* = 19.3Hz, 1H), 2.33 (d, *J* = 17.9Hz), 2.74 (d, *J* = 19.3Hz, 1H), 2.87 (d, *J* = 17.9Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 4.77 (s, 1H),

6.06 (d, *J* = 3.0Hz, 1H), 6.35 (d, *J* = 3.0Hz, 1H), 6.37 (d, *J* = 3.0Hz, 1H), 6.53 (d, *J* = 3.0Hz, 1H).

trans-108bの MeOH 中での光 Wolff 転移(109bの合成)

trans-108b (9mg, 0.016mmol)の MeOH (10ml)溶液へ Et₃N (5ml, 0.036mmol)を加え、 12°Cの流水浴中、450W 高圧水銀灯を用い光照射した。30 分後照射をやめ、濃縮後、シ リカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、5 % ether / hexane溶出により 109b (2mg, 22%, *out,out* 体が主)、15% ether / hexane 溶出により 110b (1mg, 10%)をともに無色油状物とし て得た。109b(*out,out*): ¹H NMR: δ = 0.00 (s, 6H), 0.04 (s, 6H), 0.90 (s, 18H), 1.68 (dd, *J* = 12.4, 8.3Hz, 2H), 2.73 (dd, *J* = 12.4, 7.4Hz, 2H), 2.96 (dd, *J* = 8.3, 7.4Hz, 2H), 3.66 (s, 6H), 4.38 (s, 2H), 6.10 (d, *J* = 2.7Hz, 2H), 6.44 (d, *J* = 2.7Hz, 2H); 109b(*in,out*): ¹H NMR: δ = -0.01 (s, 3H), 0.01 (s, 3H), 0.03 (s, 3H), 0.08 (s, 3H), 0.86 (s, 9H), 0.94 (s, 9H), 1.69 (dd, *J* = 9.9, 5.5Hz, 1H), 1.80 (dd, *J* = 12.9, 5.5Hz, 1H), 2.30 (dd, *J* = 12.9, 9.9Hz, 1H), 2.83 (dd, *J* = 9.9, 5.5Hz, 1H), 1.80 (dd, *J* = 2.5Hz, 1H), 6.37 (d, *J* = 2.5Hz, 1H), 6.54 (d, *J* = 2.5Hz, 1H); 110b : ¹H NMR δ = 0.02 (s, 3H), 0.05 (s, 3H), 0.11 (s, 3H), 0.16 (s, 3H), 0.89 (s, 9H), 0.92 (s, 9H), (1.5 – 1.7) (dd, *J* = 1H), 2.60 (dd, *J* = 16.8, 2.5Hz, 1H), 2.63 (dd, *J* = 12.7, 7.4Hz, 1H), 2.85 (t, *J* = 7.4Hz, 1H), (3.33 – 3.43) (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.26 (s, 1H), 4.43 (s, 1H), 5.64 (d, 5.8Hz, 1H), 6.07 (d, *J* = 5.8Hz, 1H), 6.22 (d, *J* = 2.8Hz, 1H), 6.40 (d, *J* = 2.8Hz, 1H).

trans-108b から trans-46b への変換

trans-108b (20mg, 0.036mmol)の THF (15ml)溶液を Pyrex 試験管に入れた。-60℃で 450W 高圧水銀灯を用い光照射した。40 分後、照射をやめ、この混合物を-78℃に冷却 し、調整したばかりの PhSeNMe₂ (70µl)を加えた。 - 78℃で 1 時間撹拌後、徐々に室温ま で 4 時間かけて昇温した。ether 希釈後、H₂O を加え反応停止した。分液、抽出(ether x2) 後、H₂O, 5% NaHCO₃aq., brine で洗い MgSO₄ 乾燥した。ろ過、濃縮後、シリカゲルカラ ムクロマトグラフィーにかけた。hexane 溶出により(PhSe)₂ を除き、5% ether / hexane~ ether, EtOAc 溶出により PhSe 体を含む混合物を得た。これを先述した 20a と同様に酸化・脱離反応に用い、得られた *trans*-46b (1mg, 2 段階 5%)を TLC 分取、HPLC 分取(50% EtOAc / hexane)により 精製した。¹H NMR: δ = 0.10 (s, 6H), 0.14 (s, 6H), 0.90 (s, 18H), 2.97 (s, 6H), 3.11 (s, 6H), 4.87 (s, 2H), 6.51 (d, *J* = 2.5Hz, 2H), 6.59 (s, 2H), 6.76 (d, *J* = 2.5Hz, 2H); MS (FD): m/z (%): 582 (79) [M⁺], 525 (100).

trans-46bの ether / isopentane(1:1, ca. 0.1M)溶液を石英セルに加え、freeze-pump-thaw cvcle(x3)の後、減圧下で封管した。このセルは液体窒素が入った石英製デュワー容器に 入れ、グラスマトリクスとした。77K で低圧水銀灯により 254nm 光を 1 分間照射して 6b への異性化を UV/Vis スペクトルにより追跡した。この光反応混合物はさらに生成し たと考えられる 6b を完全に 117b へと変換するために Xe ランプによって>420nm 光を照 射した。この二度目の光照射前後の差スペクトルでは、はじめの光照射の際の差スペク トルに認められた長波長部分の吸収(>330nm 部分)はほぼ鏡像関係の減少が認められた が、310nm 部分に極大を示す吸収は減少が認められなかった。さらに>370nm 光を2分 間照射したが、それほど変化はなかった。再度 254nm および>360nm 光の照射サイクル を繰り返したが、310nm部分の吸収の増加が顕著であった。その後徐々に昇温したが大 きな変化は認められなかった。遮光下室温で2日放置後、開管、濃縮して光反応混合物 の組成を¹H NMR(in CD₂Cl₂), MS(FD)により分析した。未反応の trans-46b に加え、プリ ズマン118bが生成していたが、それ以外の生成物は痕跡量しか認められなかった。118b: ¹H NMR (CDCl₃) : $\delta = 0.00$ (s, 6H), 0.04 (s, 3H), 0.06 (3H), 0.84 (s, 9H), 0.86 (s, 9H), 2.91 (s, 3H), 2.96 (s, 3H), 3.00 (dd, J = 4.0, 1.9Hz, 1H), 3.11 (s, 3H), 3.16 (s, 3H), 3.43 (dd, J = 6.1, 4.0Hz, 1H), 3.48 (dd, J = 6.1, 1.9Hz, 1H), 4.36 (s, 1H), 4.44 (s, 1H), 6.30 (s, 1H), 6.32 (s, 2H); (CD_2Cl_2) : $\delta = 0.00$ (s, 6H), 0.05 (s, 3H), 0.07 (s, 3H), 0.84 (s, 9H), 0.87 (s, 9H), 2.85 (s, 3H), 2.92 (s, 3H), 3.00 (dd, J = 4.1, 1.9Hz, 1H), 3.08 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 3.36 (dd, 6.3, 4.1Hz, 1H), (3.41) (dd, J = 6.3, 1.9Hz, 1H), 4.33 (s, 1H), 4.43 (s, 1H), 6.27 (d, J = 2.2Hz, 1H), 6.28 (s, 1H), 6.32 (d, J = 2.2Hz, 1H); MS (FD) : m/z (%) : 584 (54) [M⁺+2], 583 (100) [M⁺+1], 582 (76) [M⁺], 525 (39).

引用文献

- [1] (a) T. Tsuji, M. Ohkita, and S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 5284; (b) T. Tsuji, M. Ohkita, T. Konno, and S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8425; (c) T. Tsuji, in Advances in Strained and Interesting Organic Molecules, Vol. 7 (Ed.: B. Halton), JAI press: Stamford, Conn., 1999, pp. 103-152 and references therein.
- [2] A. Bondi, J. Phys. Chem. 1964, 68, 441.
- [3] (a) L. Carballeira, J. Casado, E. González, and M. A. Rios, J. Chem. Phys. 1982, 77, 5655;
 (b) J. E. Rice, T. J. Lee, R. B. Remington, W.D. Allen, D. A. Clado, and H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 2902; (c) F. Bockisch, J. –C. Rayez, D. Liotard, and B. Dugnay, J. Comp. Chem. 1992, 13, 1047; (d) M. v. Arnim, and S. D. Peyerimhoff, Theor. Chim. Acta. 1993, 85, 43; (e) S. Grimme, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10542.
- [4] これまで合成された[5]パラシクロファンは単離できるほど安定ではないが、希薄溶液中、室温では安定に存在し得る。(a) D. S. van Es, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, and F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2553 and references therein.
- [5] Review: (a) D. J. Cram, and J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 1971, 4, 204 and references therein; (b) A. de Meijere, and B. König, Synlett 1997, 1221, (c) B. König, Topics in Current Chemistry, Vol. 196 (Ed.: A. de Meijere), Springer, Berlin, 1998, pp. 91-136.
- [6] (a) ref. 1c; (b) G. B. M. Kostermans, M. Bobeldijk, W. H. de Wolf, and F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 2471; (c) T. Tsuji, and S. Nishida, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 1189; (d) T. Tsuji, and S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 2157.
- [7] (a) F. Bickelhaupt, and W. H. de Wolf, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1988, 107, 459; (b) F. Bickelhaupt, and W. H. de Wolf in *Advances in Strain in Organic Chemistry, Vol. 3* (Ed.: B. Halton), JAI press: Greenwich, Conn., 1993, pp. 185-227; (c) Y. Tobe, *Topics in Current Chemistry, Vol. 172* (Ed.: E. Weber), Springer, Berlin, 1994, pp. 1-40; (d) V. V. Kane, W. H. de Wolf, and F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 1994, 50, 4574.
- [8] (a) N. C. Yang, and M. G. Horner, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 543; (b) H. Gan, J. L. King, and N. C. Yang, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 1205. (c) N. C. Yang, M. Chen and P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 7310.
- [9] 理論計算: (a) D. A. Dougherty, B. Schlegel, and K. Mislow, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1441; (b) R. Engelke, P. J. Hay, D. A. Kleier, and W. R. Wadt, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 5439; (c) D. A. Dougherty, C. S. Choi, G. Kaupp, A. B. Buda, J. M. Rudziñski, and E. Õsawa, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1986, 1063; (d) J. Kao, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3817; (e) G. W. Scriver, and D. J. Gerson, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 4723; (f) K. K. Baldridge, T. R. Battersby, R. VernonClark, and J. S. Siegel, J. Am. Chem. Soc. 1997,

119, 7048; (g) H. Kawai, and T. Tsuji, unpublished results.

- [10] (a) J. H. Golden, J. Chem. Soc. 1961, 3741; (b) T. Toyoda, I. Otsubo, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1972, 13, 1731; (c) G. Kaupp, and I. Zimmermann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1976, 15, 441; (d) A. W. H. Mau, J. Chem. Soc. Faraday Trans I 1978, 74, 603; (e) T. Shinmyouzu, T. Inazu, and T. Yoshino, Chem. Lett. 1978, 405; (f) M. Yoshinaga, T. Otsubo, Y. Sakata, and S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 3759; (g) S. Tazuke and H. Watanabe, Tetrahedron Lett. 1982, 23, 197; (h) M. Usui, T. Nishiwaki, K. Anda, and M. Hida, Chem. Lett. 1984, 1561; (i) H. D. Becker, Chem. Rev. 1993, 93, 145 and references therein; (j) H. B. Laurent, A. Castellan, J. P. Desvergne and R. Lapouyade, Chem. Soc. Rev. 2000, 29, 43 and references therein.
- [11] (a) H. Kawai, T. Suzuki, M. Ohkita, and T. Tsuji, *Angew. Chem.* 1998, *110*, 827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, *37*, 817; (b) ref. 1c; (c) H. Kawai, T. Suzuki, M. Ohkita, and T. Tsuji, *Chem. Eur. J.* 2000, in press.
- [12] 分子モデリングは *Chem3D Pro* (Ver. 3.5.1; CambridgeSoft, Cambridge, MA, USA)お よび *WinMOPAC* (Ver. 2.0; 富士通, 千葉, 日本)を用いて行った。
- [13] 関連する光化学転位について: (a) K. N. Houk, Chem. Rev. 1976, 76, 1; (b) D. I. Schuster in Rearrangements in Ground and Excited States, Vol. 3 (Ed.; P. de Mayo), Academic Press, New York, 1980, pp. 167-280.
- [14] (a) A. Guijarro, M. Yus, *Tetrahedron* 1995, 51, 231; (b) H. J. Reich, I. L. Reich, K.E.
 Yelm, J. E. Holladay, D. Gschneidner, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6625.
- [15] F. Bernado, D. Mesnado, L. Miginiac, J. Chem. Res. (M), 1979, 2201.
- [16] H. J. Reich, Org. React. 1993, 44, 1.
- [17] (a) P. O'Neill, A. P. Hegarty, J. Org. Chem. 1987, 52, 2113; (b) P. O'Neill, A. P. Hegarty, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 744.
- [18] (a) L. M. Baigrie, H. R. Seikaly, T. T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 5391; L. M. Baigrie, D. Lenoir, H. R. Seikaly, T. T. Tidwell, J. Org. Chem. 1985, 50, 2105; R. Häner, T. Laube, D. Seebach, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 5396.
- [19] (a) A. L. Cossey, L. Lombardo, L. N. Mander, *Tetrahedron* 1980, 21, 4383; L. Lombardo, L. N. Mander, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2298.
- [20] H. J. Reich, J. M. Renga, J. Org. Chem. 1975, 40, 3313.
- [21] 関連するシクロファンを含む芳香族化合物の光反応について:J. J. McCullough, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 811.
- [22] ベンゼンと芳香族化合物の $4\pi_s+2\pi_s$ 付加体 ^aおよび、芳香族化合物と 1,3-シクロ ペンタジエンの付加体 ^bの系において ΔH^{\ddagger} と ΔRE は-0.43 の傾きをもった直線関係 にある。: (a) A. Bertsch, W. Grimme, and G. Reinhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

1986, *25*, 377; (b) W. Grimme unpublished results.

- [23] (a) G. Guarini and S. Pantoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1970, *6*, 423; (b) D. Dontai, G. Guarini and S. Pantoni, *ibid.* 1972, *17*, 187.
- [24] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [25] (a) Crystal data for **1g** benzene solvate: $C_{36}H_{62}N_2O_2Si_4 \cdot C_6H_6$, *M* 745.36, 0.40 x 0.40 x 0.10 mm³, triclinic *P*₁bar, a = 9.564(3)Å, b = 10.156(5)Å, c = 12.299(5)Å, $\alpha = 98.86(4)^{\circ}$, $\beta = 108.85(3)^{\circ}$, $\gamma = 98.51^{\circ}$, $V = 1092(1)Å^3$, $\rho_{calcd}(Z = 1) = 1.134$ g cm⁻³. A total of 3640 unique data ($2\theta_{max} = 52^{\circ}$) was measured at T = 203 K with ω 2 θ scan mode (Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å). No absorption correction was applied ($\mu = 1.097$ cm⁻¹). Structure was solved by the direct method (Crystan). Hydrogen atoms are located at the calculated positions. Refinement by full-matrix least-squares method on *F* gave the final *R* value of 0.078 (*wR* = 0.112) for 3022 reflections with I > 3 σ (I) and 260 parameters. Residual electron density is 0.37 e Å⁻³;

(b) Crystal data for **3g**: C₃₆H₆₂N₂O₂Si₄, *M* 667.24, 0.40 x 0.40 x 0.25 mm³, monoclinic $P2_1/n$, a = 17.239(5)Å, b = 10.365(3)Å, c = 11.275(4)Å, $\beta = 95.30(3)^\circ$, V = 2006(1)Å³, $\rho_{calcd}(Z = 2) = 1.105$ g cm⁻³. A total of 4358 unique data ($2\theta_{max} = 52^\circ$) was measured at T = 233 K with ω - 2 θ scan mode (Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073$ Å). No absorption correction was applied ($\mu = 1.734$ cm⁻¹). Structure was solved by the direct method (Crystan). All the hydrogen atoms were located in the D map and refined with isotropic temperature factors. Refinement by full-matrix least-squares method on *F* gave the final *R* value of 0.038 (*wR* = 0.054) for 3933 reflections with I > 3 σ (I) and 323 parameters. Residual electron density is 0.71 e Å⁻³;

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication nos. CCDC-100696 (1g) and 133982 (3g). Copies of the date

can be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: Int. code +(1223)336-033; e-mail: deposit@chemcrys. cam.ac.uk).

- [26] これらの値は橋頭位炭素以外の4つの炭素がその平均平面から0.004-0.011Å程度 逸脱しており、メチレン鎖もそれらと正確には直行していないため、幾分あいま いさが残っている。
- [27] これまでに報告されたパラシクロファンにおけるベンゼン環の最も大きな折れ曲がりについては[6]パラシクロファン-3-エン誘導体における(α + β) = 44.6°が最大値であった。: Y. Tobe, K. I. Ueda, T. Kaneda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 1136.
- [28] (a) M. Okuyama, and T. Tsuji, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 1085; (b) T. Tsuji,
 S. Nishida, M. Okuyama, E. Osawa, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 9804.
- [29] J. C. Barnes, J. D. Paton, J. R. Damewood, Jr., and K. Mislow, J. Org. Chem. 1981, 46, 4975.
- [30] R. C. Haddon, Acc. Chem. Res. 1988, 21, 243.
- [31] K. B. Wiberg in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Ed : Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, pp. 1-26.
- [32] (a) M. Kimura, H. Okamoto, and S. Kashino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67, 2203; (b) B. K. Selinger, and M. Sterns, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1969, 978; (c) J. Ferguson, A. W.-H. Mau, and P. O. Whimps, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, *101*, 2370; (d) K. A. Abboud, S. H. Simonsen, and R. M. Roberts, *Acta, Crystallogr. Sect. C*, 1990, *46*, 2494; (e) C. S. Choi, and P. L. Marinkas, *Acta, Crystallogr. Sect. B*, 1980, *36*, 2491; (f) T. R. Battersby, P. Gantzel, K. K. Baldridge, and J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 845; (g) J. Harada, K. Ogawa, and S. Tomoda, *Chem. Lett.* 1995, 751.
- [33] (a) D. A. Dougherty, D. Hounshell, H. B. Schlegel, R. A. Bell, and K. Mislow, *Tetrahedron Lett.* 1976, *17*, 3479; (b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* 1982, *15*, 245; (c) E. Ōsawa, P. M. Ivanov, and C. Jaime, *J. Org. Chem.* 1983, *48*, 3990; (d) D. A. Dougherty, C. S. Choi, G. Kaupp, A. B. Buda, J. Rudzinski, and E. Ōsawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1986, 1063; (e) R. Gleiter, and W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* 1990, *23*, 369.
- [34] (a) T. Tsuji, T. Shibata, Y. Hienuki, and S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 1806;
 (b) T. Haumann, R. Boese, S. I. Kozhushkov, K. Rauch, and A. de Meijere, *Liebigs Ann. / Recueil* 1997, 2047 and reverences therein.
- [35] (a) W. Sander, Acc. Chem. Res. 1999, 32, 669 and references therein; (b) R. Marquardt, W. Sander, T. Laue, H. Hopf, Liebigs Ann. Chem. 1995, 1643; (c) J. H. Uteley, Y. Gao, R.

Lines, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 1540.

- [36] T. Tsuji, H. Azuma, M. Ohkita, unpublished results.
- [37] (a) T. Tsuji, M. Tamura, T. Suzuki, unpublished results; (b) P. Holý, M. Havránek, M. Pánková, L. Ridva, and J. Závada, *Tetrahedron*, 1997, 53, 8195; (c) L. Ridva, and J. Závada, *Tetrahedron*, 1997, 53, 14793.
- [38] (a) H. J. Hageman, *Photoreactionen der Chinone*, Houben-Weyl, 941; (b) G. O. Schenck,
 I. Hartmann, and W. Metzner, *Tetrahedron Lett.* 1965, *6*, 347; (c) J. M. Bruce, and P. Knowles, *J. Chem. Soc. Sec. C*, 1966, 1627.
- [39] (a) M. Oda, H. Oikawa, Y. Kanao, and A. Yamamuro, *Tetrahedron Lett.* 1978, *19*, 4905;
 (b) M. Oda, and H. Oikawa, *Tetrahedron Lett.* 1980, *21*, 107; (c) Y. Kanao, M. Iyoda, and M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 1983, *24*, 1727.
- [40] L. Trogen, and U. Edlund, Acta Chem. Scand. B 1979, 33, 109.
- [41] (a) A. D. Thomas, and L. L. Miller, J. Org. Chem. 1986, 51, 4160; (b) J. Kang, G. Hilmersson, J. Santamaría, and J. Rebek, Jr., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 3650.
- [42] Review: G. R. Krow, Org. React. 1993, 43, 251.
- [43] (a) O. De Lucchi, and G. Modena, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 2585; (b) Y. Okamoto, R. Homsany, and T. Yano, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *13*, 2529; (c) H. J. Reich, W. W. Willis, and P. D. Clark, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 2775; (d) C. G. Bakker, J. W. Scheeren, and R. J. F. Nivard, *Recuiel Trav. Chim. des Pays-Bas*, **1981**, *100*, 13.
- [44] (a) S. Murata, M. Suzuki, and R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 3248; (b) H.
 Sakurai, K. Sasaki, and A. Hosomi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983, 56, 3195.
- [45] E. J. Corey, and D. E. Cane, J. Org. Chem. 1971, 36, 3070.
- [46] (a) M. Regitz, *The Chemistry of diazonium and diazo groups Part2* (Ed. S. Patai), John Wiley & Sons: Chichester, 1978, pp. 751-820; (b) F. W. Bollinger, and L. D. Tuma, *Synlett*, 1996, 407 (about stability of diazotransfer reagents); (c) D. F. Taber, R. E. Ruckle, Jr., and M. J. Hennessy, *J. Org. Chem.* 1986, 4077; (d) M. T. Reagan, and A. Nickon, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 4102; (e) C. J. Cavender, and V. J. Shiner, Jr. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 3567; (f) P. B. Alper, S. Hung, and C. Wong, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 6029.
- [47] M. Okuyama, and T. Tsuji, unpublished results.

謝辞

本論文は、著者が北海道大学大学院理学研究科において、辻 孝教授のもとに行った、 [1.1]パラシクロファンの速度論的安定化とその構造、物性、反応性の解析に関する研究 の成果を記述したものである。

本研究の進行にあたって、幅広い視野と知識から懇篤なるご指導を賜りました辻 孝 教授に謹んで感謝の意を捧げます。

また、本論文に対し議論、貴重な御助言、示唆を頂いた村井章夫教授、宮下正昭教授、 丸岡啓二教授に厚く感謝致します。

本研究の全般にわたり、貴重な御助言、示唆を頂き、実験をご指導頂いた鈴木孝紀助 教授、今井敏郎助教授、大北雅一博士に心より感謝致します。特に、大北博士には研究、 実験における基礎を築いて頂き、[1.1]パラシクロファン化学における貴重なご助言と示 唆を頂いたことを感謝致します。また、鈴木助教授にはX線構造解析に協力、ご指導頂 いたこと、ならびに著者の研究に対する様々な知識と経験を深めてくれたことに感謝致 します。また、修士課程までの3年間にわたり、貴重なご助言を頂き、実験をご指導、 協力して頂いた奥山昌弘博士に感謝致します。また同じく実験に御助言、示唆を頂いた 有機反応論研究室の皆様方に感謝致します。

[1.1]パラシクロファン等の構造解析においてX線構造解析装置の借用を快諾して頂き、 また、ご指導を賜りました稲辺 保教授に厚く感謝致します。

最後に、著者の博士課程に及ぶ学生生活に寛大な理解を示し、絶え間ない励ましを頂 いた両親に感謝します。