



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
Type	theses (doctoral)
File Information	thesis2000.pdf



[Instructions for use](#)

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

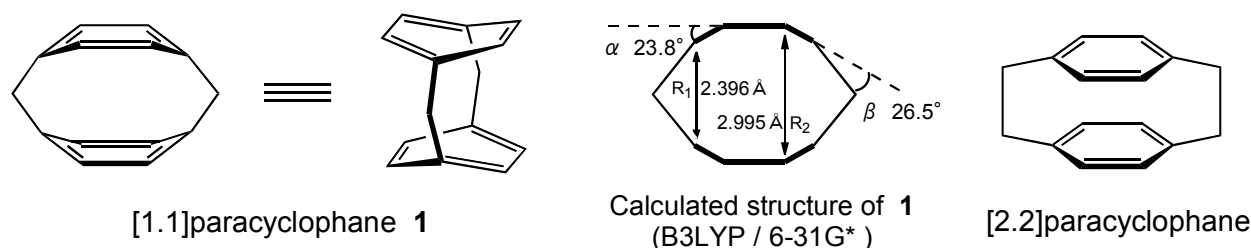
2000

目次

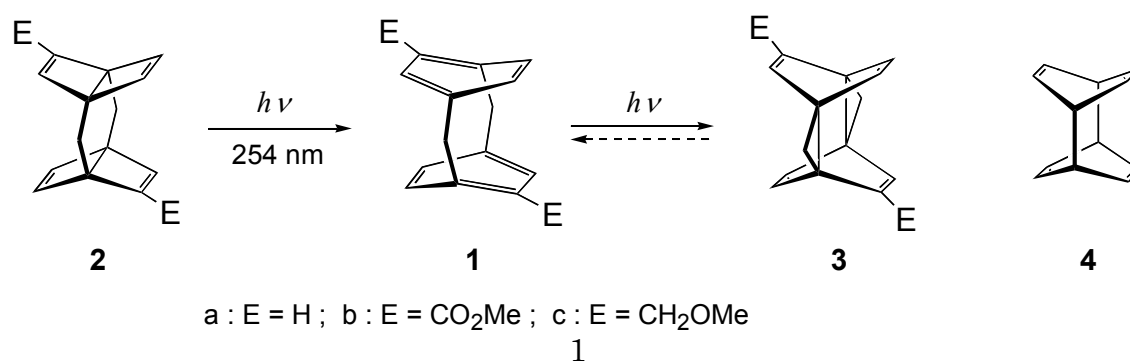
序論	1
第一部　ベンゼン環上に嵩高い置換基をもつ[1.1]パラシクロファン誘導体	4
第一章　ビスデュワーベンゼン体の合成	6
第二章　光反応による[1.1]パラシクロファンの生成とその安定性	9
第三章　渡環付加生成物の熱的環状開環反応	17
第四章　[1.1]パラシクロファンの単離とその構造	25
第五章　渡環付加生成物の構造	31
第六章　まとめ	35
第二部　メチレン架橋鎖を構造修飾した[1.1]パラシクロファン誘導体	36
第一章　ビスデュワーベンゼン体の合成	39
第二章　光反応による[1.1]パラシクロファンの発生とその安定性	54
第三章　まとめ	58
実験の部	59
引用文献	91
謝辞	96

序論

[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 2.396 \AA (R_1), 2.995 \AA (R_2) であると予測されている¹。 R_1 の値はベンゼン環の van der Waals 半径の和($3.5 - 3.6 \text{ \AA}$)² より 1.0 \AA 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。



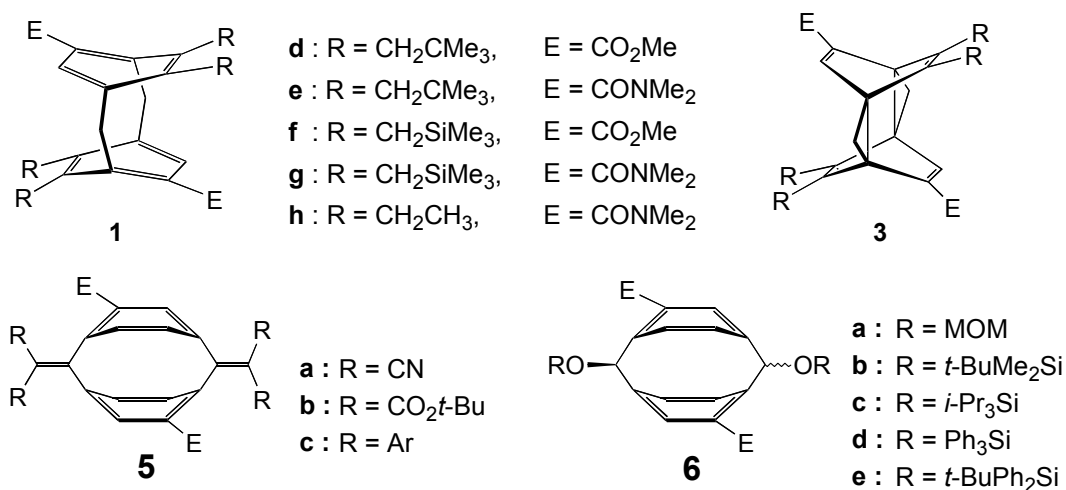
その高次類縁体である[2.2]パラシクロファンは 50 年ほど前より知られる安定な化学種であり、現在でも広範な研究が行われている⁵。しかしながら[1.1]パラシクロファン **1** は 1993 年に当研究室で初めてその生成(**1a-c**)が確認¹されるまでは全く未知の化合物であった。その合成においては、これまで最も歪んだベンゼン環をもつ[4]パラシクロファン⁶や[5], [6]パラシクロファン⁷の合成に用いられた最終段階でのデュワーベンゼンの光原子価異性化が利用されている。すなわち、脱気封管した冷却溶媒中のビスデュワーベンゼン体 **2** への 254 nm 光の照射による二重の光原子価異性化により、[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 = CO_2Me ; **1c** : E = CH_2OMe)は、その生成が UV/Vis スペクトル、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルによって確認されたものの、希薄溶液中 -20°C 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^{4,9}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。



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 **1f - 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 **1g** においては嫌気下 50°C 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 **1g** 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 **1g, 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ー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。

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ー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($(\text{CH}_3)_3\text{C}-$)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($(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$)を導入した場合には好ましい位置に *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うことがわかった(**1d**: 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、

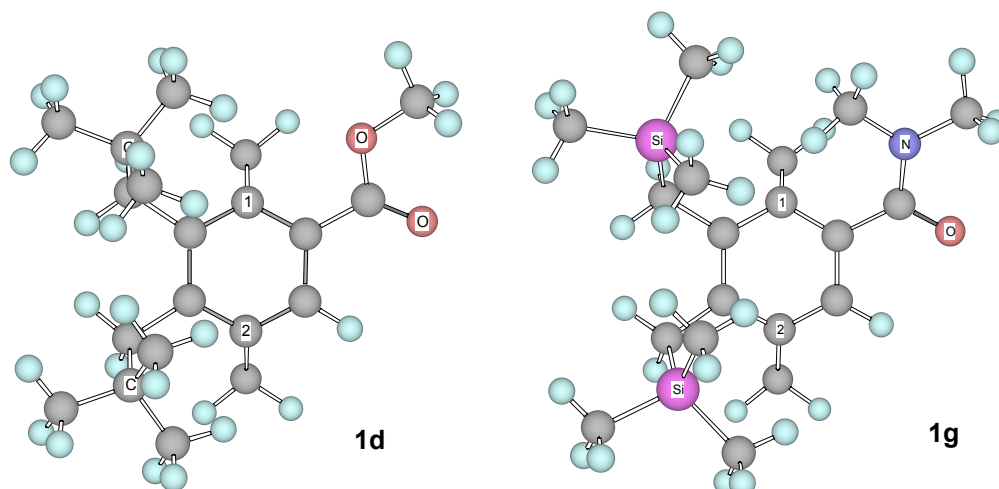


Figure 1. Top views of calculated structures (PM3) of [1.1]paracyclophane derivatives **1d** and **1g**. The rear halves of molecules are omitted for clarity. Bridgehead carbon atoms are represented by C1 and C2.

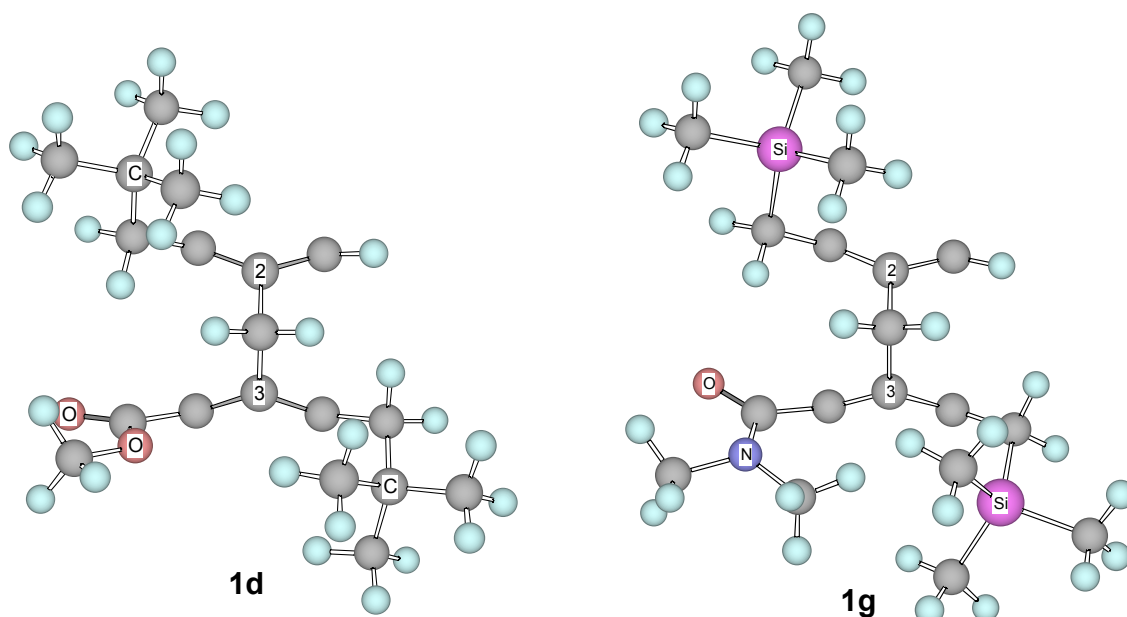


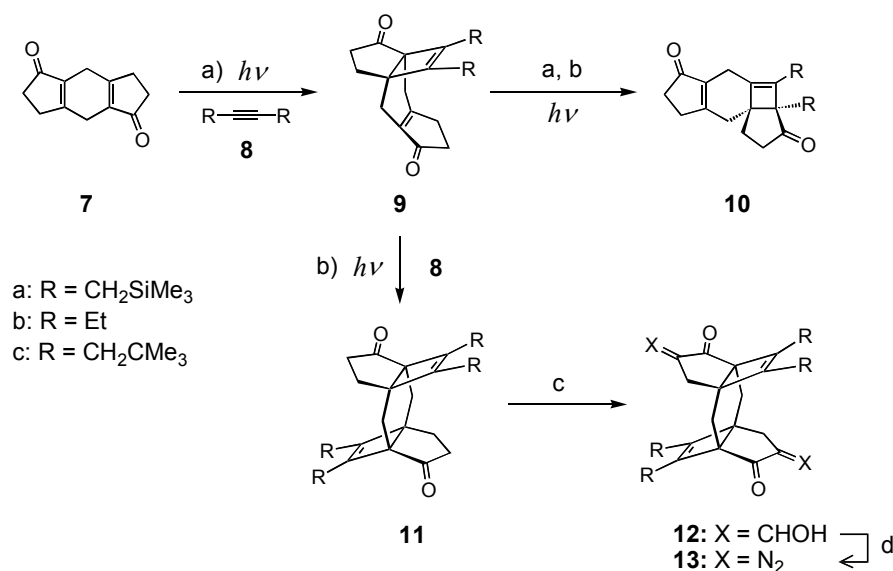
Figure 2. Side views of calculated structures (PM3) of [1.1]paracyclophane derivatives **1d** and **1g**. The rear halves of molecules are omitted for clarity. Bridgehead carbon atoms are represented by C1 and C2.

ビスデュー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($(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-$)も同様の立体的特性をもつことから、こちらにも基質の合成に適当と考えた(**1g**: Figure 1,2)。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。

デュー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($-\text{CO}_2\text{R}$)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** = CO_2Me : Figure 1, 2)。対照的に、*N,N*-ジメチルカルバモイル基($-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$)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** = CONMe_2 : Figure 1,2)、その導入を検討することとした。

第一章 ビスデュワーベンゼン前駆体の合成

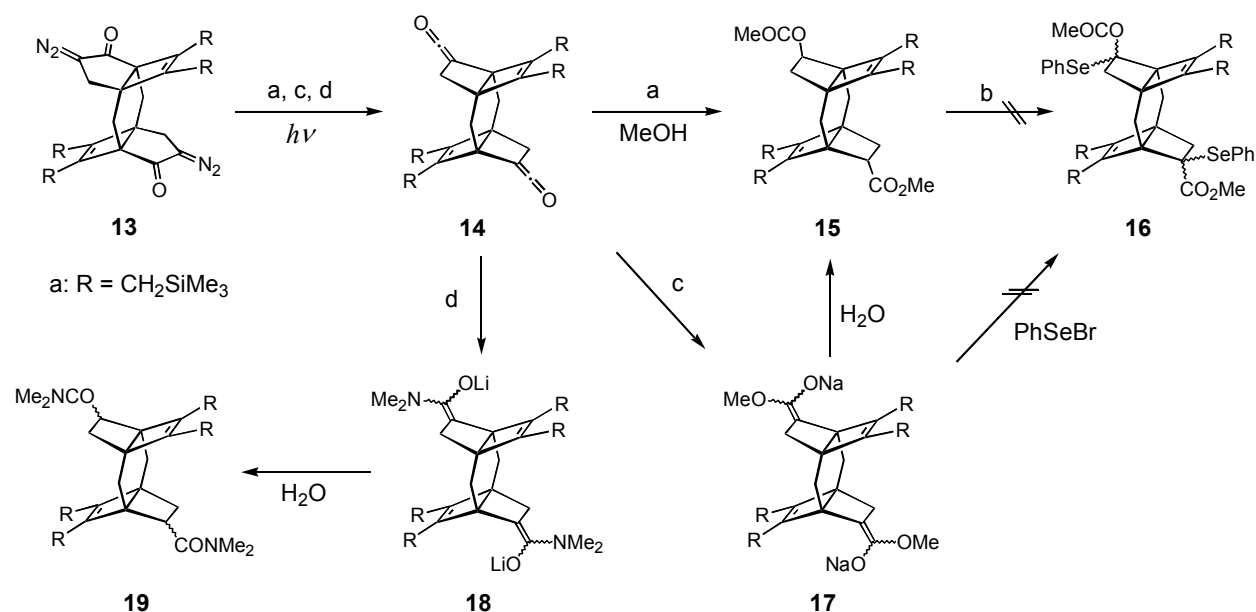
[1.1]パラシクロファンの前駆体となるビスデュワーベンゼン体 **2d-h** の合成は以前に合成された **2a-c** と本質的に同様の方法¹により行うこととした。出発原料となる1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロ-*s*-インダセン-1,5-ジオン **7** はコハク酸ジエチルより 9 段階、収率 11%で合成した。**7** へのアルキン **8a-c** の[2+2]光付加環化による置換シクロブテン環の構築は置換基の嵩高さに依存し大きく挙動が異なった(Scheme 1)。1 段階目の光付加環化はいずれの場合もスムーズに進行しモノ付加体 **9a-c** を与えたのに対し、2 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、**8a**¹⁴ 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、**8c**¹⁵ 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(1.54 Å) は **8a** の炭素 - ケイ素結合(1.89 Å) 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).

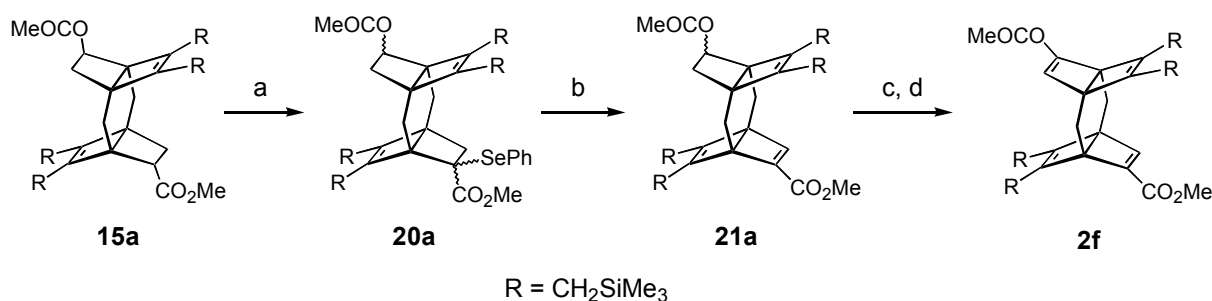
Scheme 1

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、引き続き 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°C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

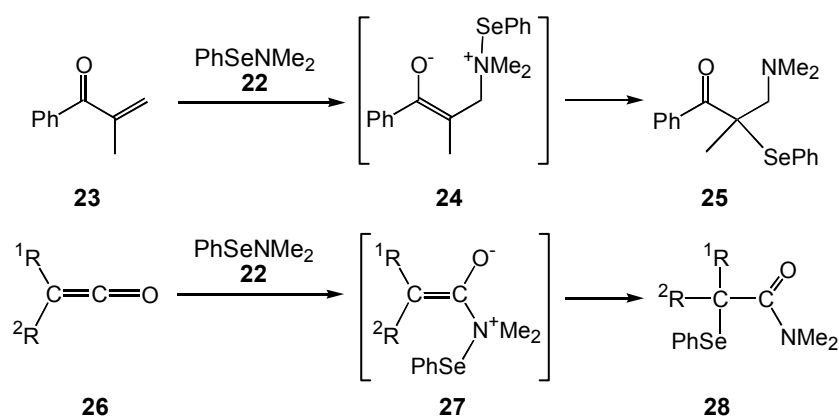


Reagents and condition: (a) KH/(PhSe)₂; 32% (73% conversion); (b) H₂O₂/Py 62%; (c) KH/(PhSe)₂; (80% conversion); (d) H₂O₂/Py 20% for 2steps.

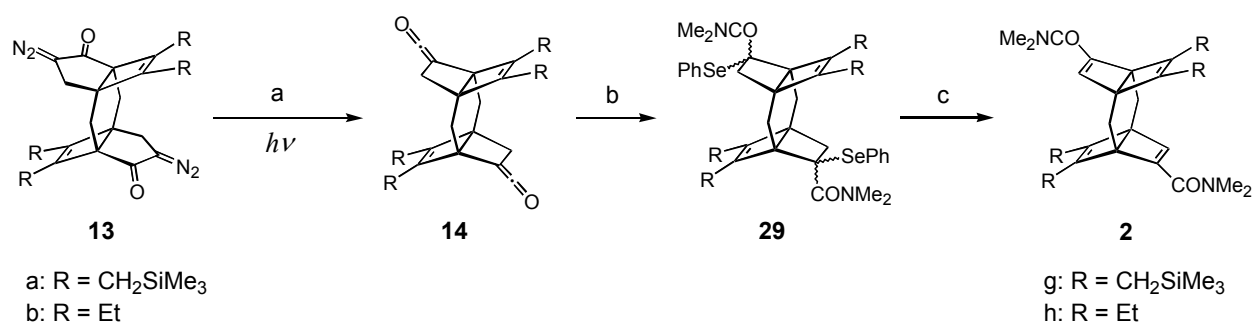
Scheme 3

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(Scheme 4)、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(Scheme 5)。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) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Py}$; 20% for **2g**; 8% for **2h** (for 3steps respectively).

Scheme 5

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

第一節 TMS メチル - メチルエステル体 **2f**

ビスデューワーベンゼン体 **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 :

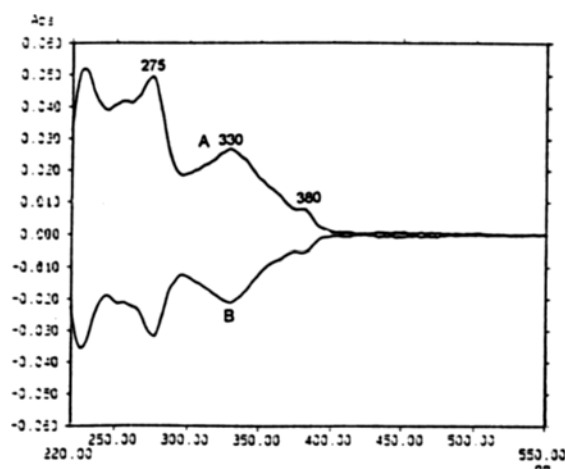
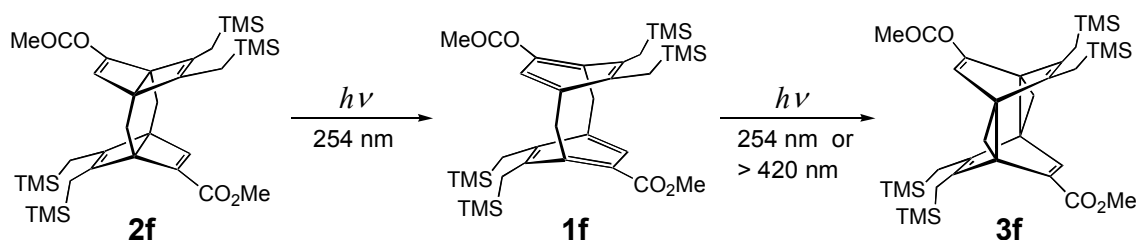


Figure 3. Difference UV/Vis absorption spectra (after irradiation minus prior to irradiation) for the photochemical isomerization of **2f** to **1f**, **3f**

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。



Scheme 6

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]パラシクロファン骨格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 **1f** 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 **1f** は室温下 4.5 日後に 25%、50°C 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°C 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、**1f** 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)。

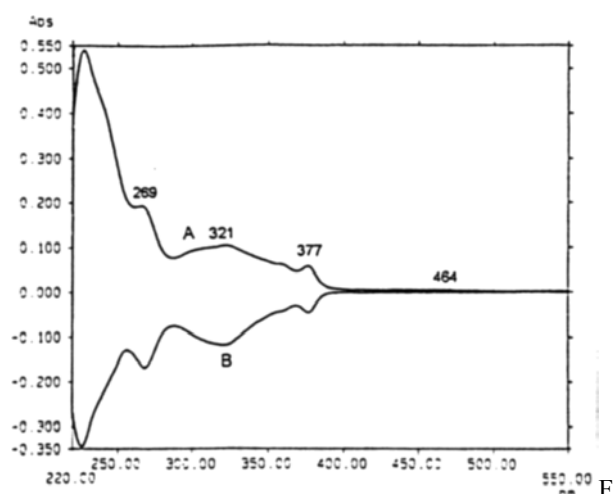
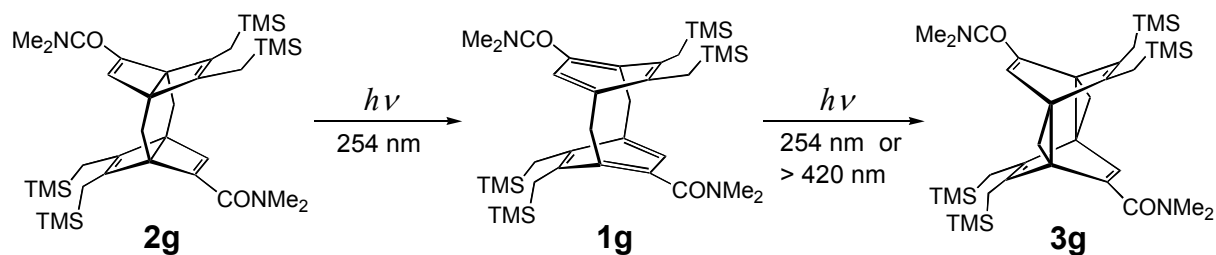


Figure 4. Difference UV/Vis absorption spectra (after irradiation minus prior to irradiation) for the photochemical isomerization of **2g** to **1g**, **3g**



Scheme 7

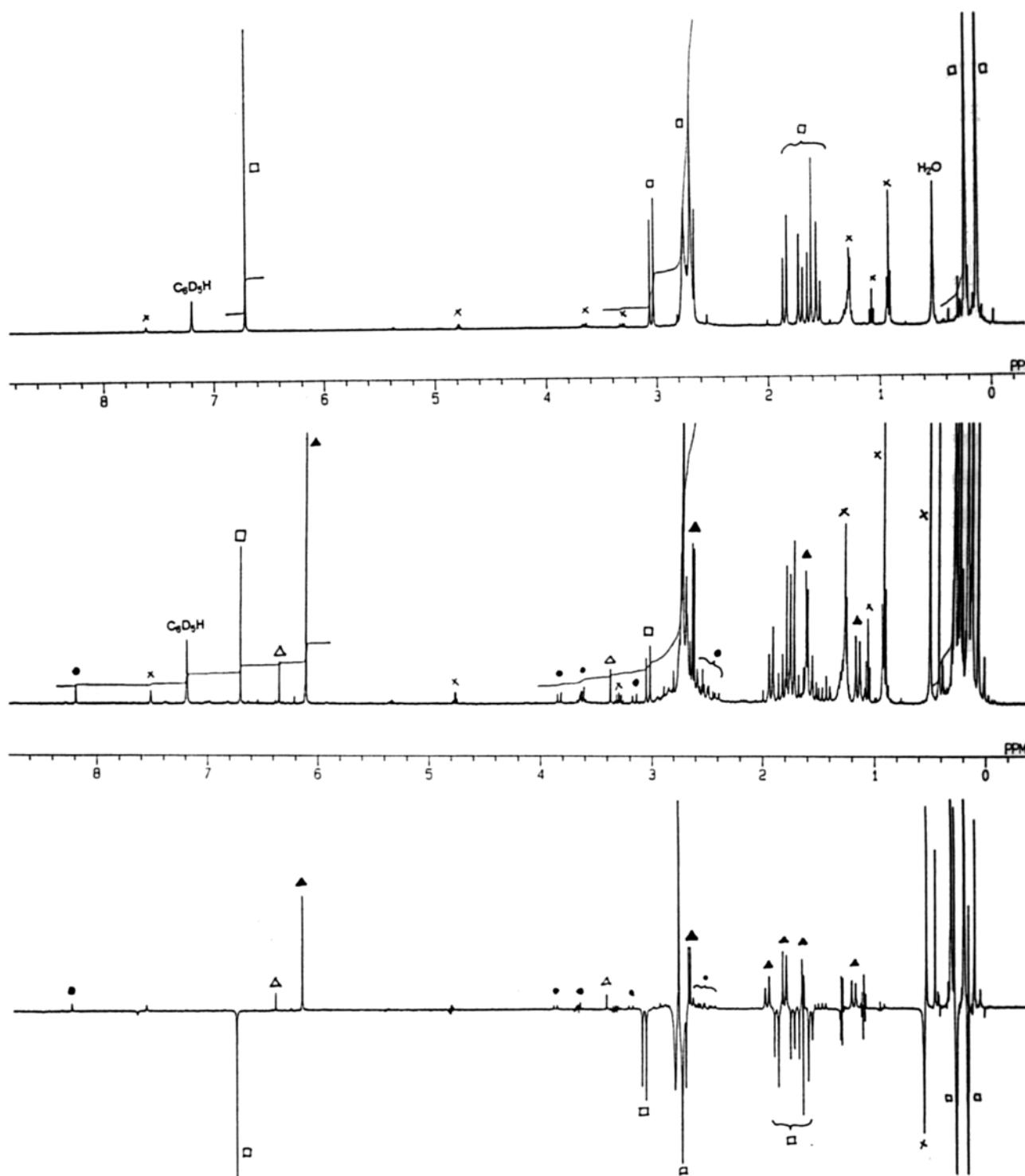
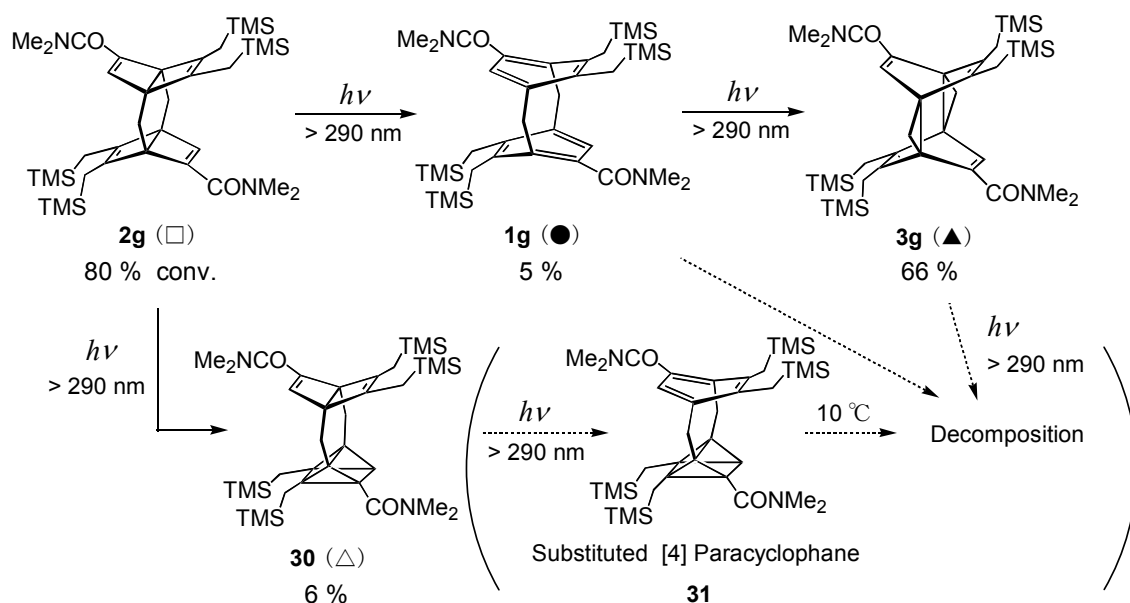


Figure 5. ^1H NMR (400MHz) spectral changes observed in the photochemical isomerization of **2g** to **1g**, **3g** in C_6D_6 (Signals at δ 0.55 and 7.21 are due to water and residual proton of the solvent, respectively). Top: Before irradiation. Middle: After irradiation. Bottom: Difference spectrum.

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- d_6 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

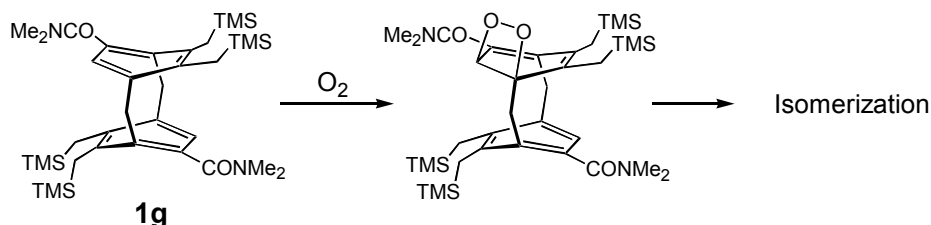
種の生成物がそれぞれ(80%変換に対して) 5, 66, 6%の収率で生成した(Scheme 8)。後述する単離後のスペクトル解析により、それぞれ[1.1]パラシクロファン **1g**(●)、渡環付加生成物 **3g**(▲)、プリズマン骨格を持つ化合物 **30**(△)と帰属した。この光反応生成物組成と先に示した UV/vis スペクトルの観測から、**2g** の反応挙動を Scheme 8 のようにまとめることができる。すなわち、**2g** の光異性化によって[1.1]パラシクロファン **1g** が生成するが、**1g** は速やかに二次的光反応によって **3g** へと変換される。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°C)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°C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°C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 λ_{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 :

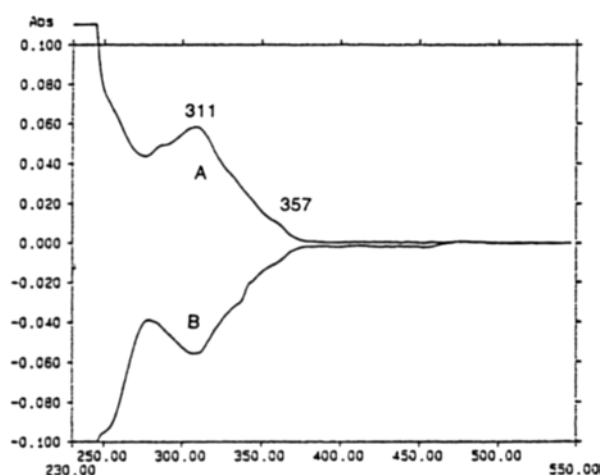
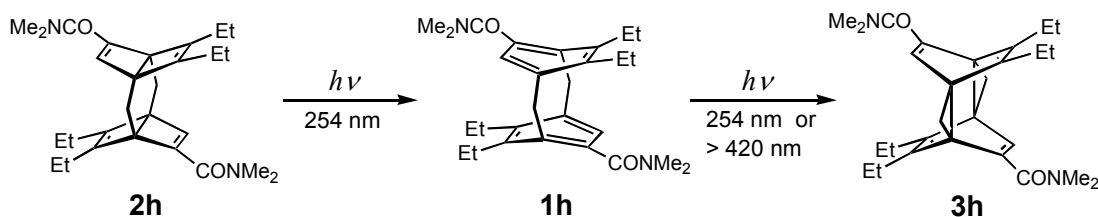


Figure 6. Difference UV/Vis absorption spectra (after irradiation minus prior to irradiation) for the photochemical isomerization of **2h** to **1h**, **3h**

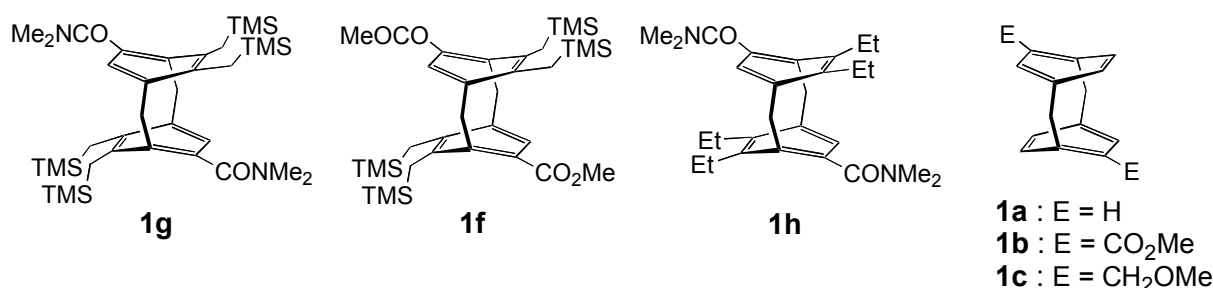
254 nm 光照射前後の差スペクトル)。これらの吸収は > 420 nm 光を照射することにより速やかに消失し (Figure 6B : > 420 nm 光照射前後の差スペクトル)、これまでと同様の光反応挙動を示した。また ^1H NMR による光反応の追跡(CD_2Cl_2 溶液中、 -20°C)では 21 分の光照射後、**2h** は 86% 変換され、**2g** のときとほぼ同様の反応挙動を示した(Scheme 8)。**1h** は二次的異性化のため 1% 程度しか認められず、この場合も **3h** が主生成物となった(変換に対し 48%)。



[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°C) \gg **1f** ~ **1h**(室温) \gg **1a-c**($\sim -20^\circ\text{C}$)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、Figure 7 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

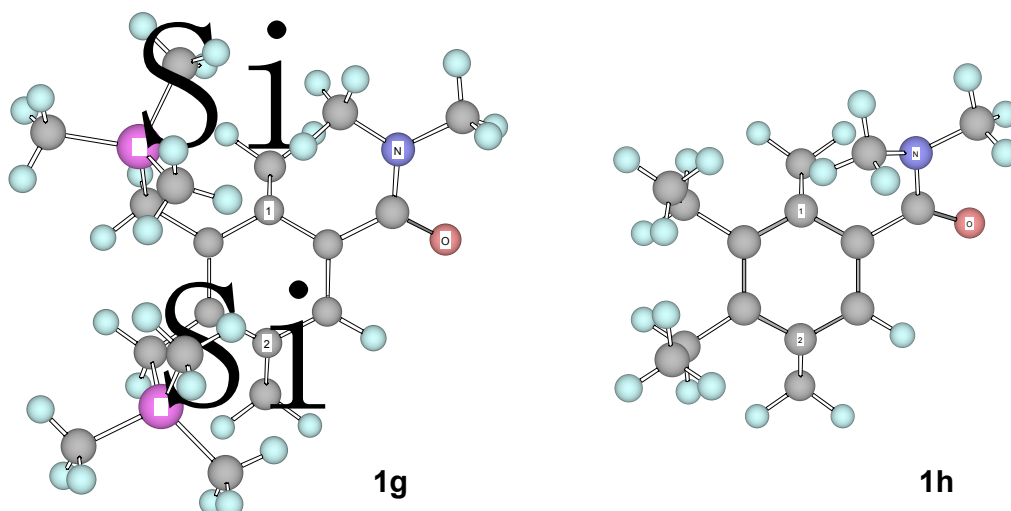
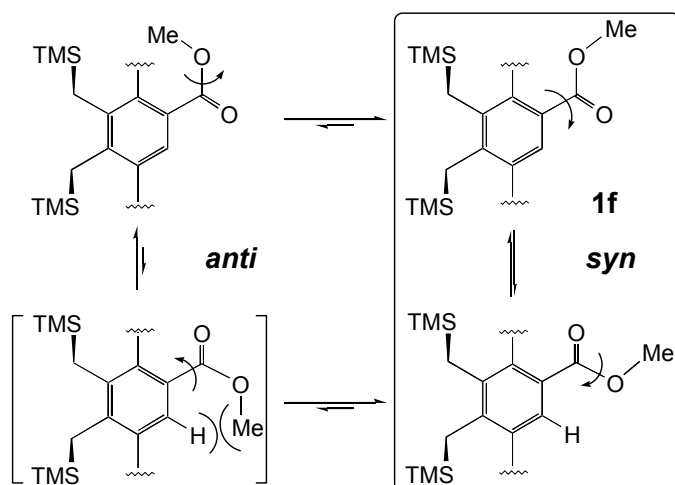


Figure 7. Top views of calculated structures (PM3) of [1.1]paracyclophane derivatives **1g** and **1h**. The rear halves of molecules are omitted for clarity. Bridgehead carbons are represented by C1 and C2.

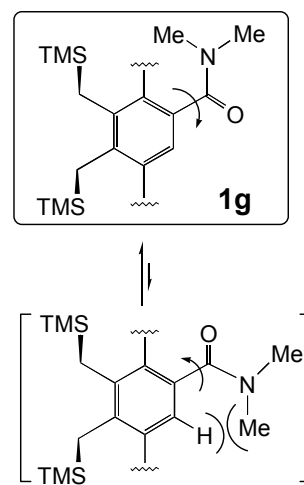
れた置換基による安定化効果においては、橋頭位炭素を立体的に覆う嵩高さ(速度論的な安定化)がより重要な要因といえる。

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な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ー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。

第三章 渡環付加生成物の熱的環状開環反応

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)。

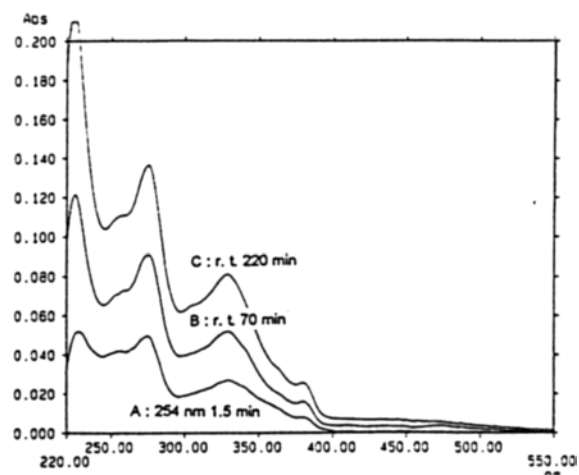
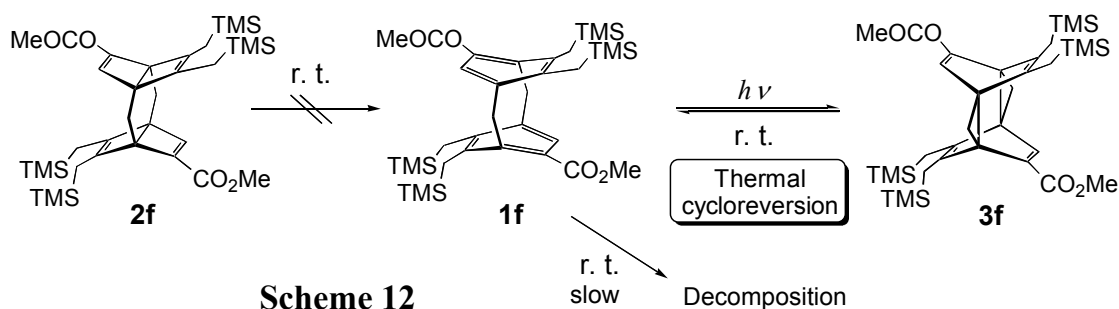


Figure 8. UV/Vis absorption observed upon heating a solution of photolyzed mixture of **2f** in *n*-decane. This is regarded as an indicator of thermal regeneration of **1f** from **3f**.



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。

第二節 TMS メチル - ジメチルアミド体 **3g**

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°C 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°C の加熱条件下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)。

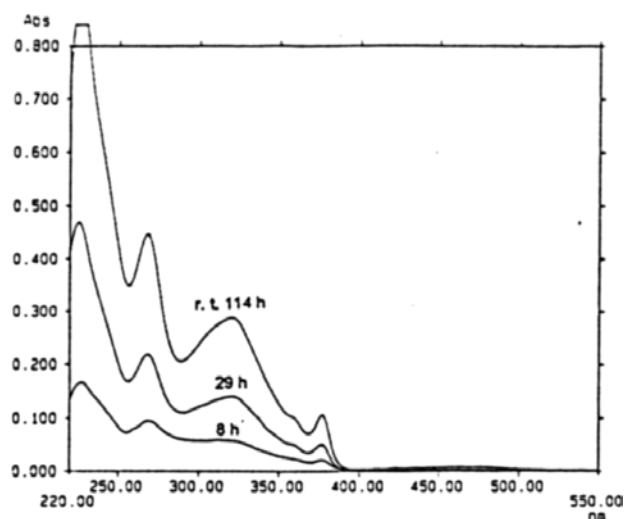
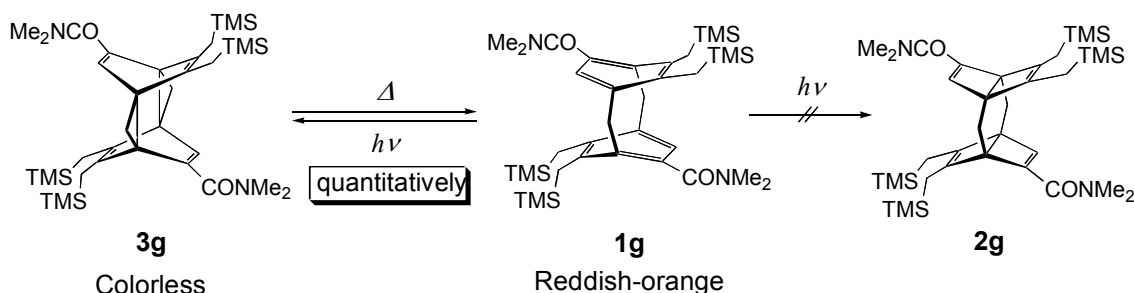


Figure 9. UV/Vis absorption observed upon heating a solution of photolyzed mixture of **2g** in *n*-decane. This is regarded as an indicator of thermal regeneration of **1g** from **3g**.



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 CD_2Cl_2 溶液中での熱的環状開環反応を $^1\text{H NMR}$ で観察したところ、37°C 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。この際ビスデューワーベンゼン体 **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。

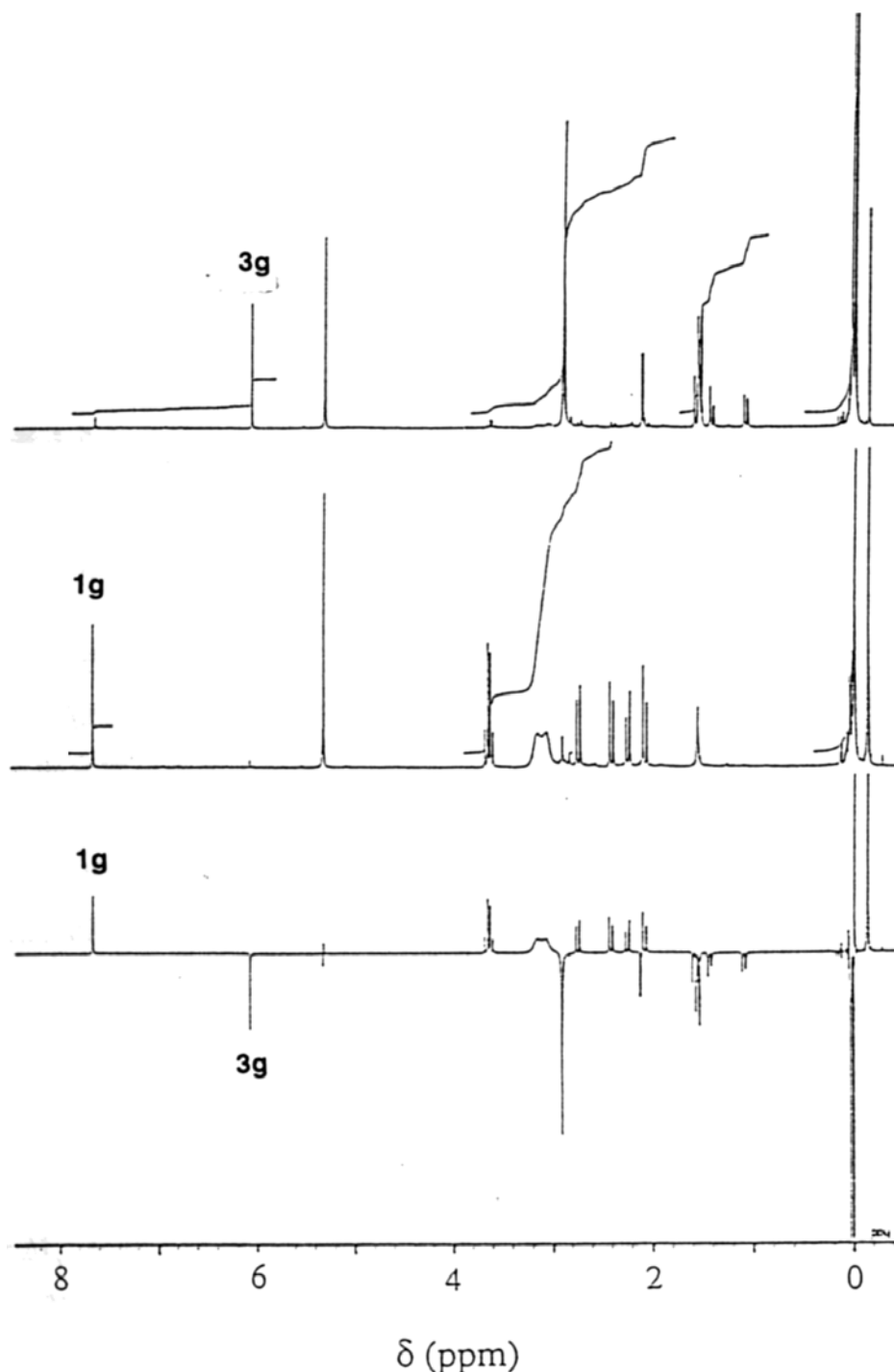


Figure 10. ^1H NMR (400 MHz) spectral changes observed in the thermal cycloreversion of **3g** to **1g** in CD_2Cl_2 (Signals at δ 1.55 and 5.33 are due to water and residual proton of solvent, respectively). Top: Before heating. Weak signals due to **1g** that are generated from **3g** during the preparation 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ではなく、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た。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(Figure 11)。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(Scheme 14)。

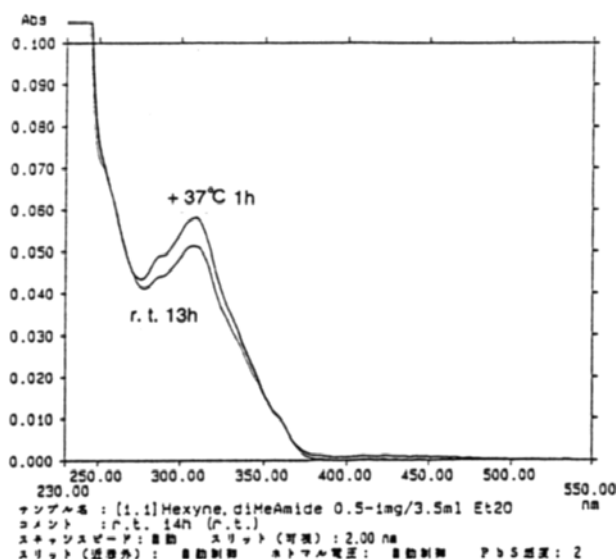
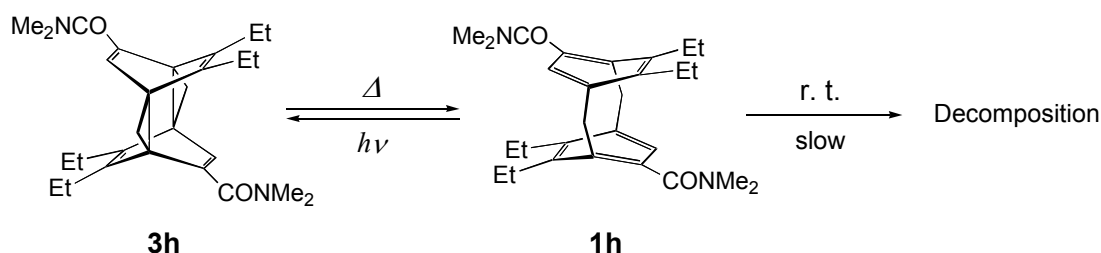


Figure 11. UV/Vis absorption observed upon heating a solution of photolyzed mixture of **2h** in diethyl ether. This is regarded as an indicator of thermal regeneration of **1h** from **3h**.



Scheme 14

第四節 考察

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($n \geq 2$)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($n \geq 2$)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。またビスデューワーベンゼン体 **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ない。

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




calculation method			
	2a	1a	3a
MNDO	45.1	0	13.7
PM3	66.3	0	18.9
RHF/6-31G*	51.5	0	8.7
MP2/6-31G*		0	18.7
B3LYP/6-31G*	70.7	0	26.2

Table 2. Calculated Energies of **2f-h** and **3f-h** relative to **1f-h** (kcal/mol)

PM3	2	1	3
1a - 3a	66.3	0	18.9
1b - 3b	62.1	0	17.7
1c - 3c	62.9	0	16.9
1f - 3f	60.1	0	22.1
1g - 3g	61.8	0	22.0
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°C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ると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。

第五節 熱的環状開環反応における速度論

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°C)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°C における **1g** の再生を示す UV/Vis スペクトル、Figure 13, 14

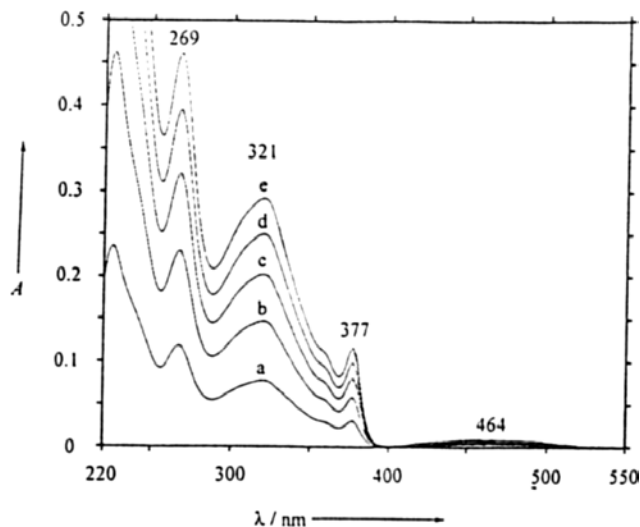


Figure 12. UV/Vis absorption observed upon heating a solution of **3g** in *n*-hexane at 48°C. This is regarded as an indicator of thermal regeneration of **1g** from **3g**.

は同温度での λ_{\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(ΔG^\ddagger)および半減期($\tau_{1/2}$)を求め、その値(ΔG^\ddagger)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^\ddagger)および活性化エントロピー(ΔS^\ddagger)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

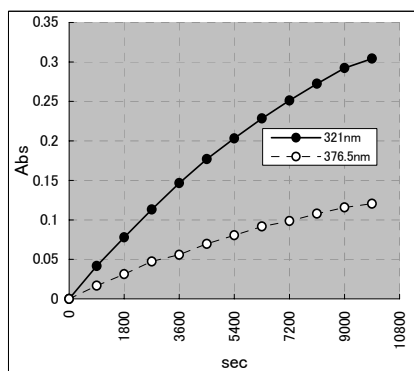


Figure 13

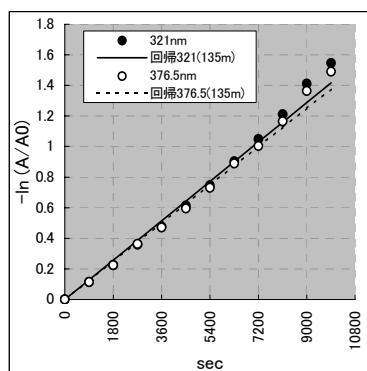


Figure 14

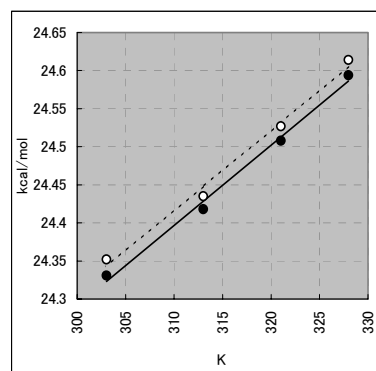


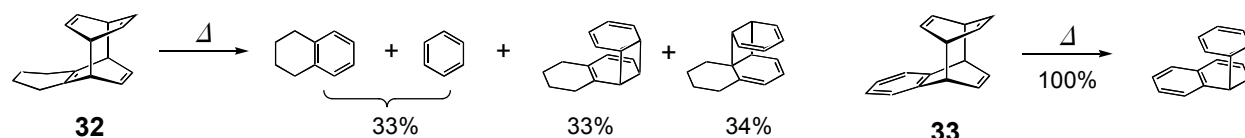
Figure 15

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= 24.33 \pm 0.011 \text{ kcal/mol} & \tau_{1/2} &= 624.6 \pm 11.4 \text{ min} & (30^\circ\text{C}) \\ & 24.42 \pm 0.007 \text{ kcal/mol} & \tau_{1/2} &= 191.2 \pm 2.2 \text{ min} & (40^\circ\text{C}) \\ & 24.51 \pm 0.020 \text{ kcal/mol} & \tau_{1/2} &= 80.7 \pm 2.6 \text{ min} & (48^\circ\text{C}) \\ & 24.59 \pm 0.017 \text{ kcal/mol} & \tau_{1/2} &= 39.7 \pm 1.1 \text{ min} & (55^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= 21.14 \pm 0.818 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S^\ddagger &= -10.5 \pm 2.6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

	3g	32	32	33	33	34
	thermolysis	thermolysis	Cope	thermolysis	Cope	thermolysis
ΔG^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	24.3 (30°C)	21.9 (25°C)	21.5 (25°C)	(27.2)	23.2 (25°C)	27.2 (80°C)
ΔH^\ddagger (kcal·mol ⁻¹)	21.1 ± 0.8	22.4 ± 1.2	21.8 ± 1.1		22.8 ± 0.4	33.0 ± 0.9
ΔS^\ddagger (cal·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-10.5 ± 2.6	1.7 ± 4.2	0.9 ± 3.9		-1.4 ± 1.3	16.4 ± 2.4




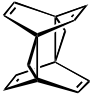

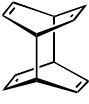
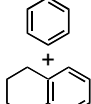
Scheme 15^{8b}

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 ΔH^\ddagger と反応によって得られる共鳴エネルギー ΔRE 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 $4\pi_s+4\pi_s$ 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^{8c,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 ΔH^\ddagger 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 ΔS^\ddagger 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 3.86 Å であるが、**1g** への異性化にともない 3.25 Å 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であり、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 of **3a**, **4** and **32** to the corresponding aromatic compounds (kcal/mol)

calculation method	 1a	 3a	2 x 	 4	 32
MNDO	0	13.7	0	45.3	45.1
PM3	0	18.9	0	48.2	36.1
RHF/6-31G*	0	8.7	0	81.4	77.7
B3LYP/6-31G*	0	26.2	0	78.4	

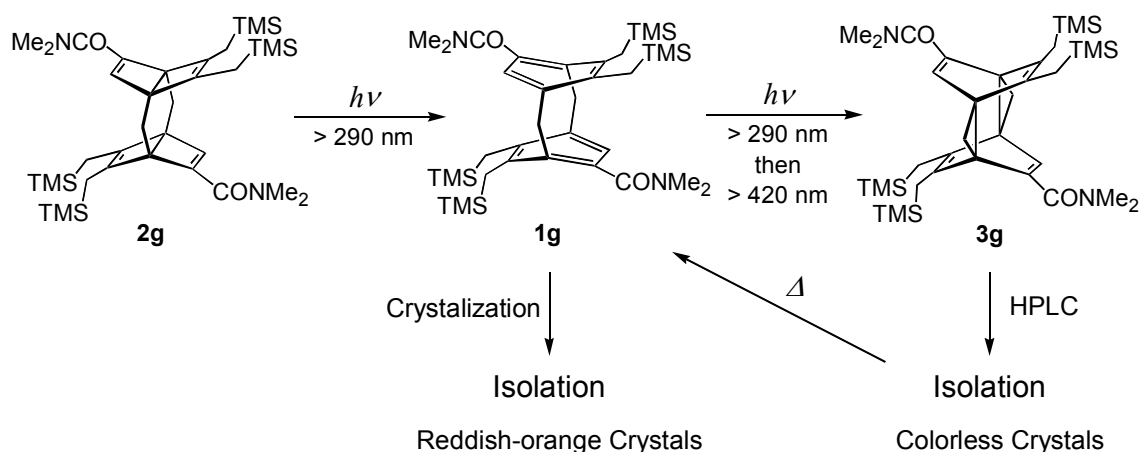
これらの計算値において**1a**に対する**3a**の相対エネルギーが2分子のベンゼンに対する**4**のエネルギーと比べて著しく小さいのは、**1a**が著しく歪んでいるためである。**1a**の歪みエネルギーは、理論計算によって約100 kcal/molと見積もられている^{1b}。なお、**4**, **32**の相対エネルギーは計算方法によって大きく異なっているが、これは半経験的方法(MNDO, PM3)が**4**, **32**の歪みエネルギーを過小評価しているためと思われる。

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]ナフトレノファンおよび[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 CD_2Cl_2 溶液へ、光照射($> 290 \text{ nm}$ および $> 420 \text{ nm}$)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°C 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°C 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°C)、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°C 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, $P_1 \text{ bar}$ 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_1 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)。

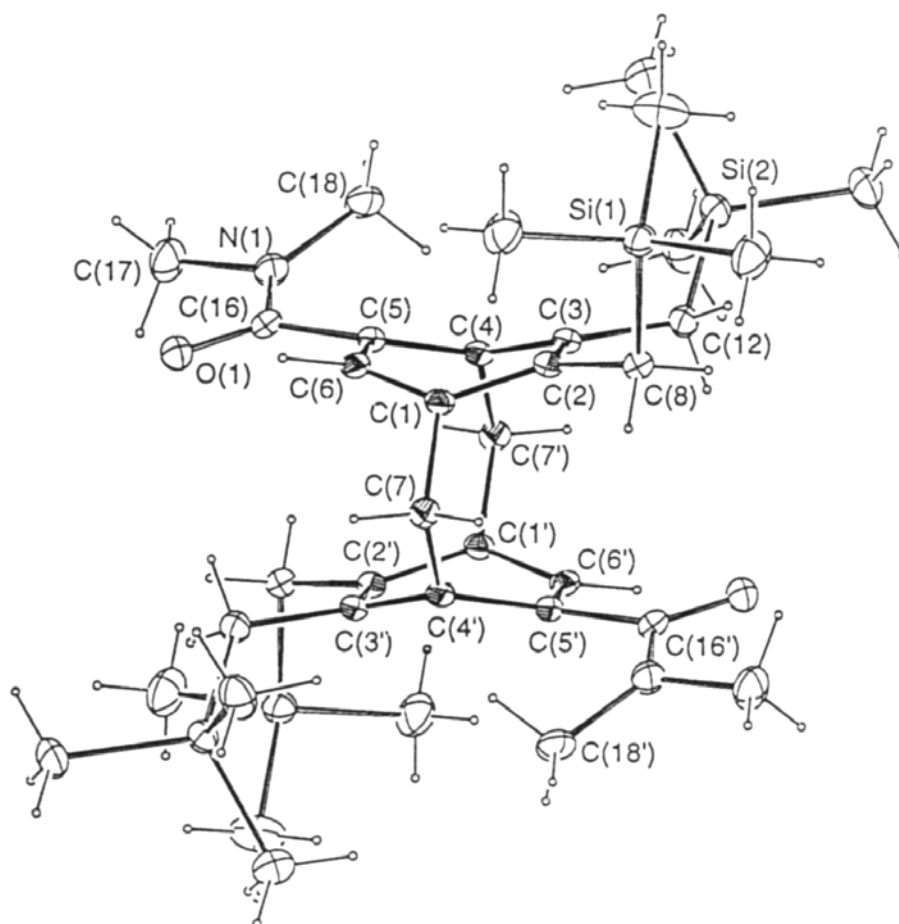


Figure 16. Crystal structure of **1g** (Front view). Solvated benzene is omitted for clarity.

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

C(1) - C(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)
C(5) - C(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(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(2)⋯C(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(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(4) - C(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(2) - C(1) - C(7)	120.9(4)	C(6) - C(1) - C(7)	118.2(4)	C(1) - C(7) - C(4')	99.6(3)		
C(3) - C(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(6) - C(5) - C(16)	115.1(4)						
C(1) - C(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(1) - C(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(2) - C(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(6) - C(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(4) - C(3) - 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(3) - C(2) - C(8) - Si(1)	103.2(5)	C(2) - C(3) - C(12) - Si(2)	-140.2(5)				
C(17) - N(1) - C(16) - O(1)	-4.6(4)	C(18) - N(1) - C(16) - O(1)	161.3(7)				
α	25.6	β	26.8	$\alpha + \beta$	52.4	α'	24.3
						β'	22.9
						$\alpha' + \beta'$	47.2

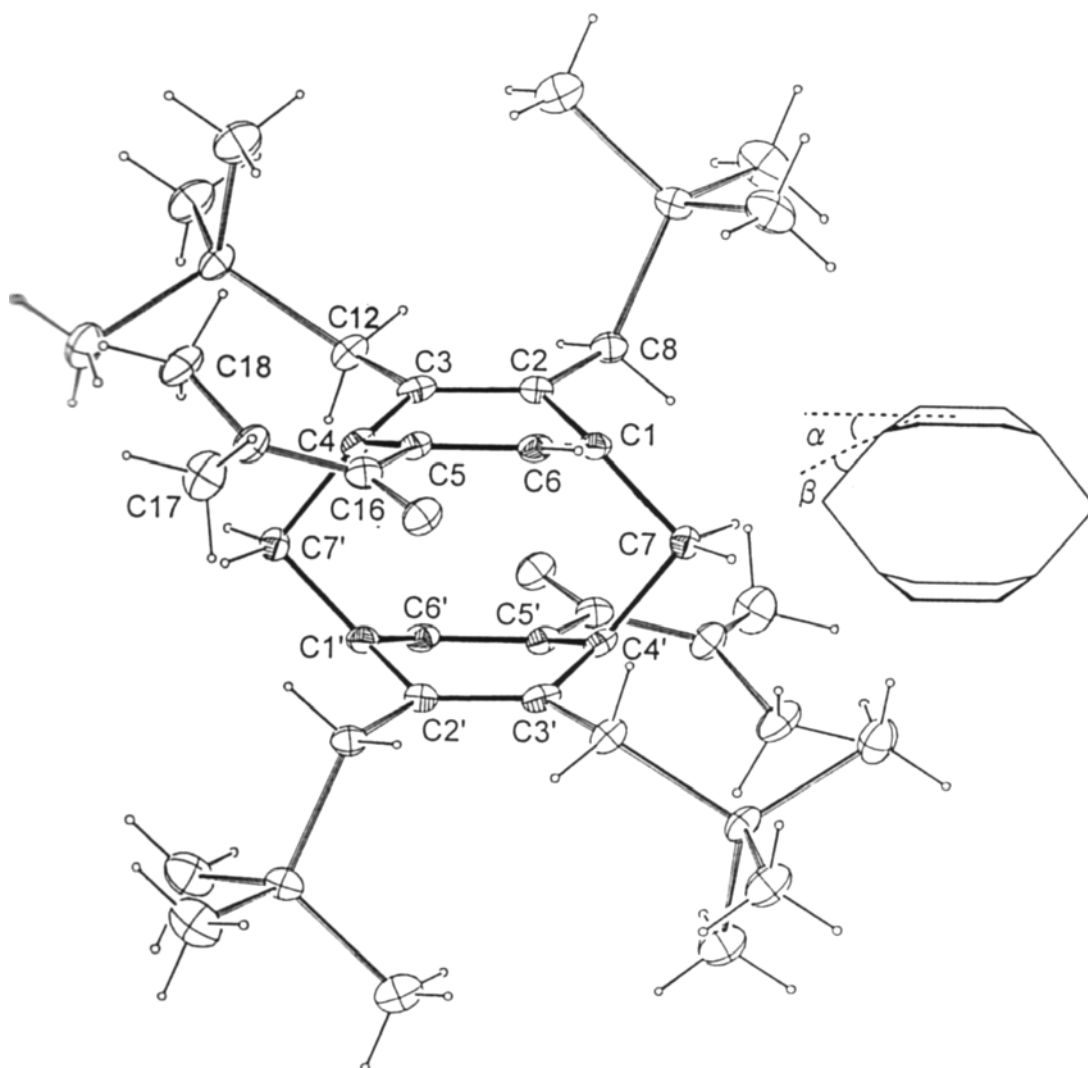


Figure 17. Crystal structure of **1g** (Side view). Solvated benzene is omitted for clarity.

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($\lambda_{\max} = 464 \text{ nm}$)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^{3,4}(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きえ、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 - 1.52 Å 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も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。またベ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 が観測されたため、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。

第三節 理論計算による[1.1]パラシクロファン分子構造と実測値(**1g**)との比較

[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。

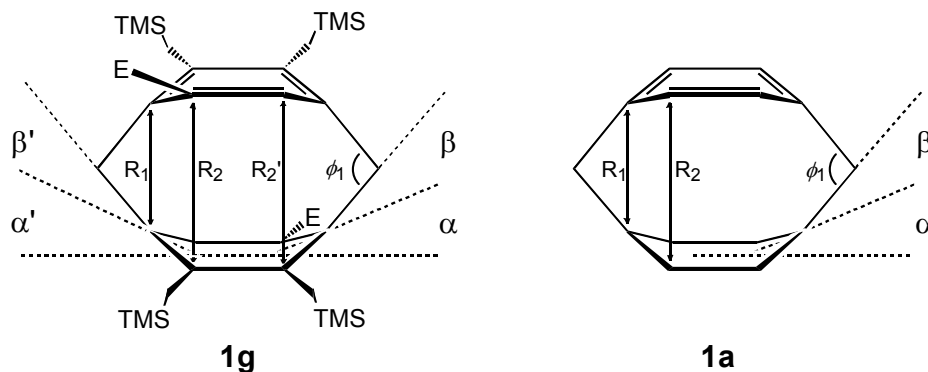


Table 6. Selected nonbonding distances [\AA] and, bond and deformation angles [$^\circ$] in crystal and calculated structures.

	method	R_1	R_2	ϕ_1	α	β	$\alpha + \beta$
[1.1]paracyclophane 1g	Expt.	2.376(5)	3.025(5)	99.6(3)	25.6	26.8	52.4
			2.996(5)		24.3	22.9	47.2
	PM3	2.327	3.103	99.9	31.0	20.4	51.4
	AM1	2.331	3.070	100.4	29.0	19.6	48.6
			3.004		29.3	22.7	52.0
					27.8	20.6	48.4
[1.1]paracyclophane 1a¹	PM3	2.311	2.982	98.9	27.0	22.4	49.4
	AM1	2.317	2.948	99.5	25.3	24.4	49.7
	6-31G*	2.383	2.982	99.8	23.7	26.3	50.0
	B3LYP	2.396	2.995	100.5	23.3	27.0	50.3
	MP2	2.363	2.938	99.8	22.5	27.4	49.9
[2.2]paracyclophane^{5a}	Expt.	2.778	3.093		12.6	11.2	23.8
[5]paracyclophane³	6-31G				23.5	28.7	52.2
[6]paracyclophane-3-ene²⁷	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

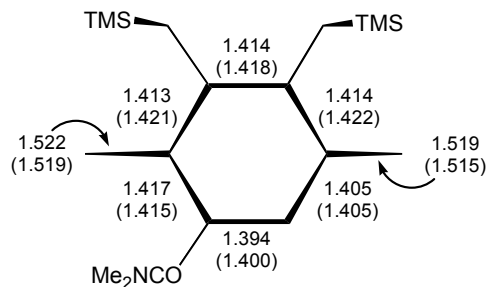
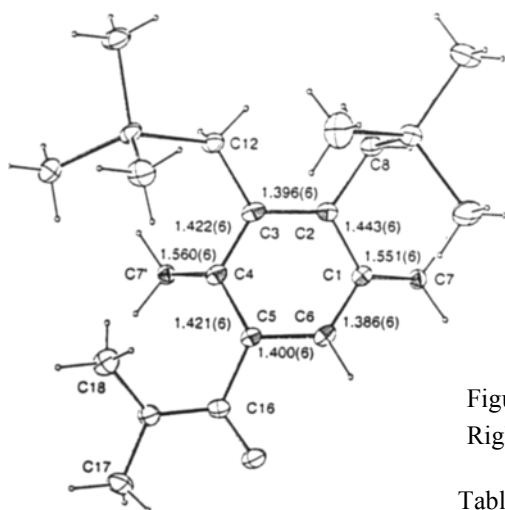
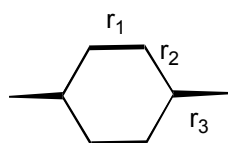


Figure 18. Selected bond lengths [Å] in **1g**. Left : crystal structure; Right : PM3 (AM1) calculated structure.

Table 7. Selected bond lengths [Å] in various paracyclophanes.

	method	r_1	r_2	r_3
[1.1]paracyclophane 1a ¹	PM3	1.391	1.406	1.521
	AM1	1.396	1.410	1.517
	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	1.51
		1.39	1.40	
[6]paracyclophane -carboxylic acid ^{27b}	expt.	1.376	1.401	1.499
		1.399	1.415	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($r_2 - r_1$)は 0.010 Å 程度と小さい。このことから[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($r_1 < r_2$)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。

第五章 渡環付加生成物の構造

第一節 TMS メチル - ジメチルアミド体 **3g** の X 線構造解析^{25b}

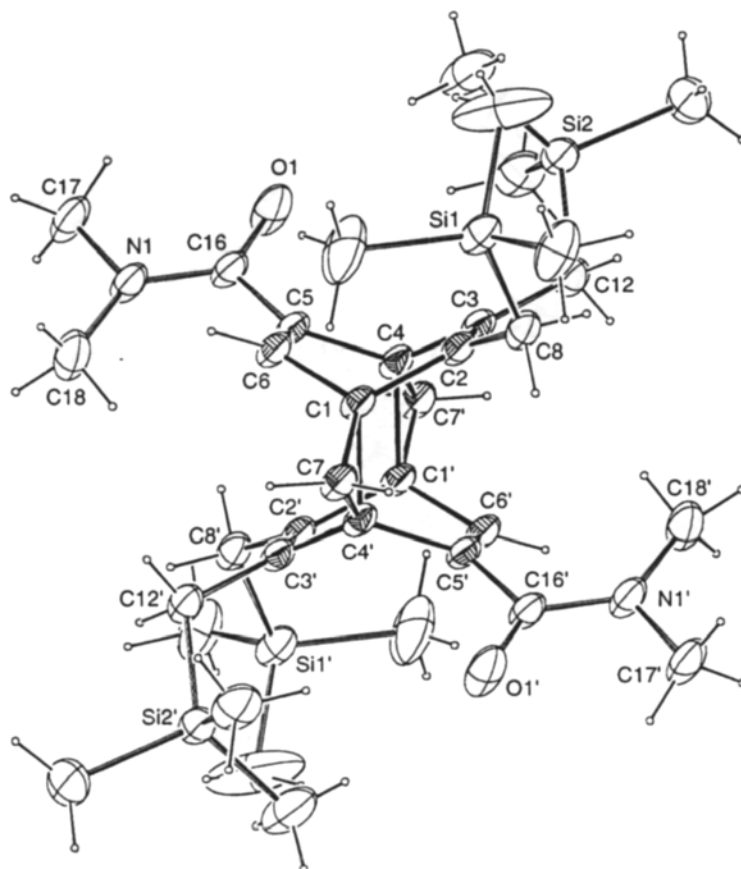


Figure 19. Crystal structure of **3g** (Front view).

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

C(1) - C(2)	1.508(2)	C(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(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(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(3)···C(5)	2.512(2)	C(8)···C(16')	3.861(2)		
C(1) - C(2) - C(3)	112.8(2)	C(2) - C(3) - C(4)	112.7(2)	C(3) - C(4) - C(5)	112.5(1)		
C(4) - C(5) - C(6)	112.3(2)	C(5) - C(6) - C(1)	113.8(2)	C(2) - C(1) - C(6)	112.2(1)		
C(1) - C(4') - C(7)	57.8(1)	C(1) - C(7) - C(4')	64.7(1)	C(4') - C(1) - C(7)	57.5(1)		
C(4) - C(5) - C(16)	119.8(1)	C(6) - C(5) - C(16)	127.5(2)				
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-0.5(1)	C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	51.0(2)	C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	-49.9(2)		
C(1) - C(6) - C(5) - C(4)	-1.4(1)	C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	52.0(2)	C(3) - C(2) - C(1) - C(6)	-50.6(2)		
C(2) - C(3) - C(4) - C(7')	-144.5(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(4) - C(7')	145.4(2)	C(2) - C(3) - C(4) - C(1')	-77.9(2)	C(3) - C(2) - C(1) - C(4')	79.5(2)		
C(5) - C(6) - C(1) - C(4')	-79.5(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(5) - C(16)	-174.4(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(16) - N(1)	-43.1(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(2)	C(18) - N(1) - C(16) - O(1)	175.7(3)				

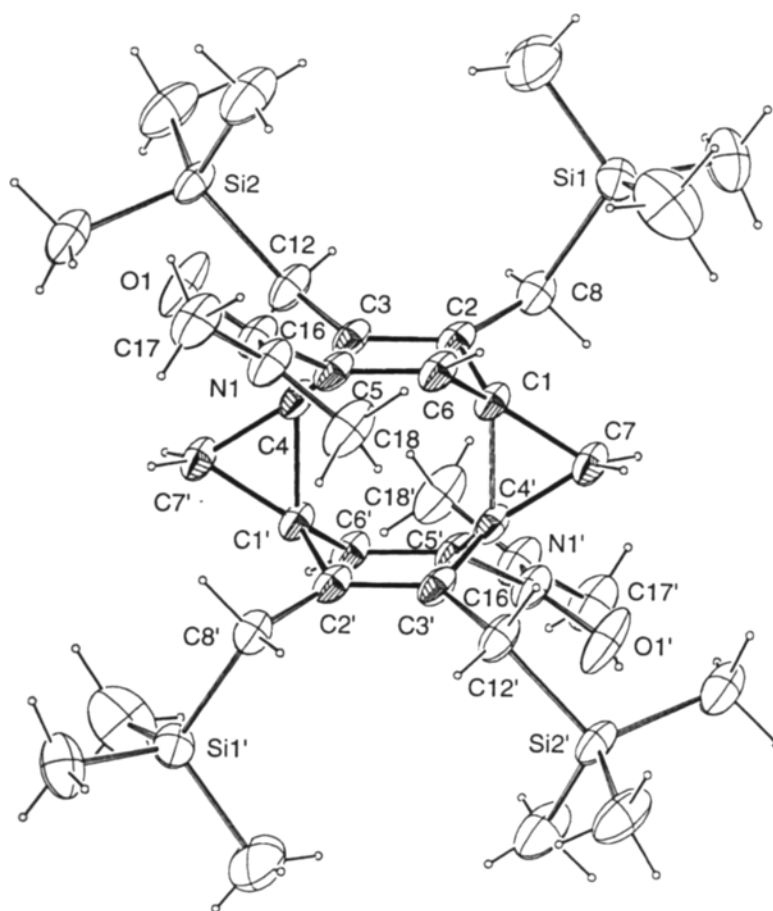
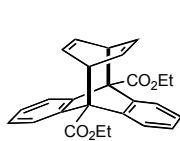


Figure 20. Crystal structure of **3g** (Side view).

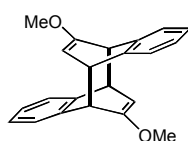
渡環付加生成物 **3g** は HPLC 分取による精製後、エーテル溶液へのヘキサンの拡散によって単結晶を得ることができ、 -40°C で X 線構造解析を行った。monoclinic、 $P2_1/n$ の結晶で [1.1] パラシクロファン **1g** と同様に C_i 対称をもった構造であった (Figure 19, 20)。

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 $1.601(2)\text{\AA}$ と、通常シクロプロパン³¹ における 1.51\AA 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 $1.494(2), 1.499(2)\text{\AA}$ 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 $\pi-\sigma-\pi$ through-bond 相互作用^{9,33} によって説明されてき



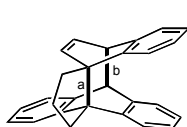
35

$1.631(6)\text{\AA}$ ^{32a}



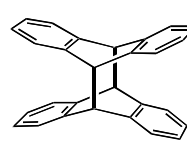
36

$1.610(5)\text{\AA}$ ^{32b}



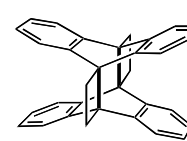
37

a : $1.644(2)\text{\AA}$ ^{32c}
b : $1.605(3)\text{\AA}$



38

$1.618(3)\text{\AA}$ ^{32d}
 1.624\AA ^{32e}



39

$1.648(3)\text{\AA}$ ^{32f}
 $1.663(3)\text{\AA}$ ^{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、**3g**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 2.789 Å および 2.808 Å 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 - 1.516 Å と若干差はあるが、Siegel 等の主張通り、通常の sp²-sp³ 炭素間結合距離 1.50 Å と変わりなく、短くなってはいなかった。このことから、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。ビスデューワーベンゼン体 **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、sp²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、π-σ-π 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、興味を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)。

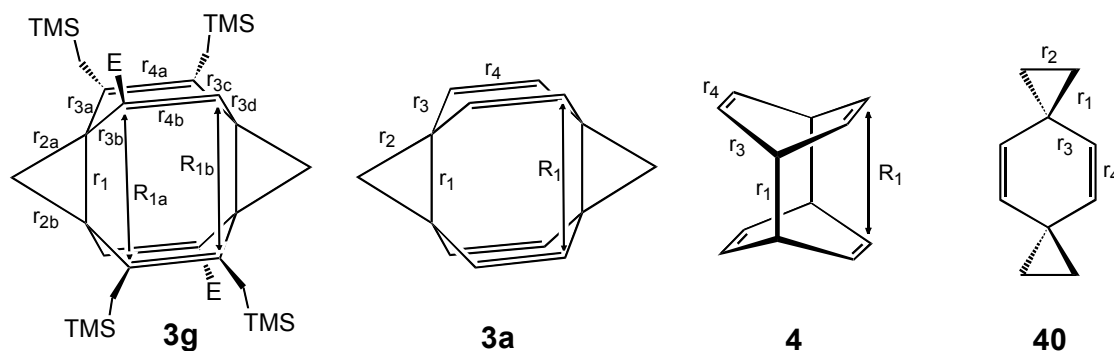


Table 9. Selected bond lengths [\AA] and nonbonding interatomic distances [\AA] in **3g**, and in the calculated structures of **3g**, **3a**, **4**, and **40**.

	method	r_1	r_2	r_3	r_4	R_1
transannular adduct 3g	Expt.	1.601(2)	a: 1.494(2) b: 1.499(2)	a: 1.516(2) b: 1.506(2) c: 1.508(2) d: 1.493(2)	a: 1.350(2) b: 1.345(2)	a: 2.789 b: 2.808
	PM3	1.552	a: 1.499 b: 1.499	a: 1.505 b: 1.503 c: 1.499 d: 1.493	a: 1.362 b: 1.351	a: 2.851 b: 2.817
	AM1	1.564	a: 1.497 b: 1.498	a: 1.502 b: 1.494 c: 1.500 d: 1.488	a: 1.366 b: 1.354	a: 2.842 b: 2.826
	<hr/>					
transannular adduct 3a	PM3	1.548	1.498	1.495	1.345	2.835
	AM1	1.563	1.496	1.490	1.351	2.788
	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
benzene - <i>p,p'</i> - dimer 4 ⁹	PM3	1.568		1.506	1.338	2.656
	AM1	1.559		1.505	1.342	2.625
	6-31G*	1.624		1.523	1.315	2.768
	B3LYP	1.644		1.524	1.332	2.767
dispiro[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(r_2)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) \AA vs. 1.55-1.56 \AA)。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 \AA 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: 2.816 \AA for **3a** vs. 2.767 \AA 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。

π - σ - π 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 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

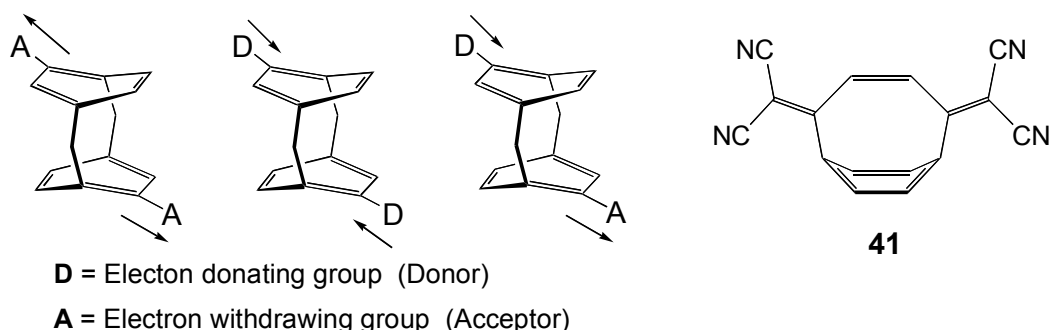
[1.1]パラシクロファン速度論的安定化において、ベンゼン環上への嵩高い置換基の導入は、その活性中心である橋頭位炭素を効果的に覆い、安定性を著しく向上させることを明らかにした。その際、基質は分子モデリングによる検討からデザインされ、[1.1]パラシクロファンの骨格の性質に大きな変化を与えることなく、橋頭位炭素を覆うことができるような置換基が選ばれた。その目的のもとで合成された[1.1]パラシクロファン **1f-h** においては、以前に合成された誘導体 **1a-c** と比べて、著しい安定性の向上が認められた。特に TMS メチル基およびジメチルアミド基を導入した **1g** においては嫌気下の希薄溶液中 50°C 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、 $\pi-\sigma-\pi$ 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に変化するクロミズム系であることも明らかになった。

序論

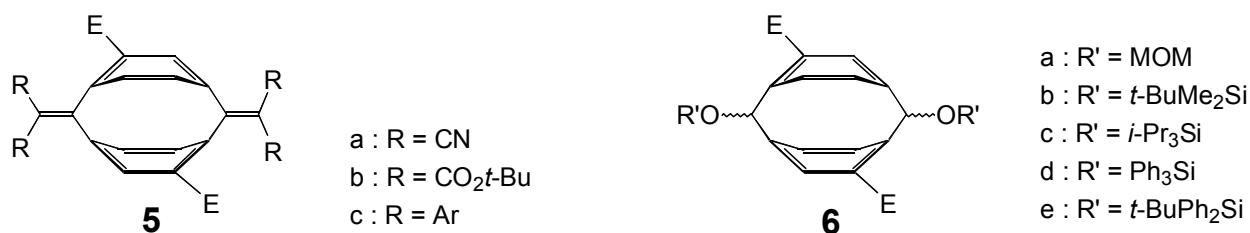
第一部において、[1.1]パラシクロファンのベンゼン環上への嵩高い置換基の導入は、活性中心である橋頭位炭素を効果的に覆い、その安定性を著しく向上させることを明らかにした。さらにこのように速度論的安定化された誘導体において、その興味深い構造や反応性についても明らかとなった。その強制された渡環相互作用に起因するの大きさなどの電子的特性も[1.1]パラシクロファンに期待される興味深い性質の一つとして挙げられるが、知見は得られたものの、その本質を理解するには至っていない。

[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。



Scheme 17

そこで本研究では、未だ構造修飾のされなかった[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²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。

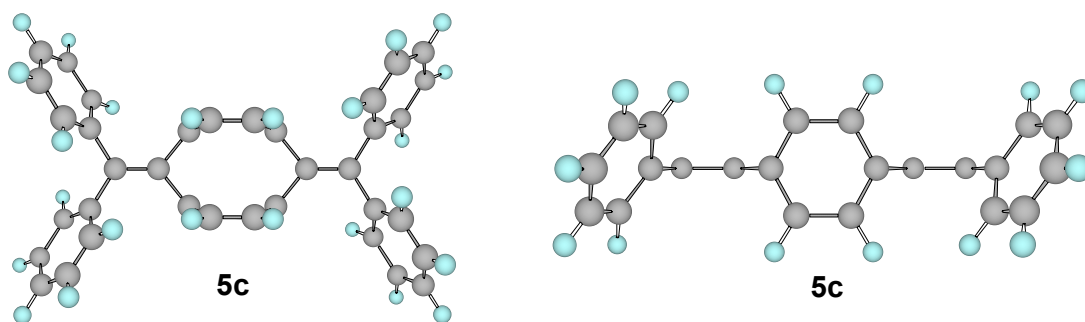


Figure 21. Side view (left) and top view (right) of calculated structure (PM3) of [1.1]paracyclophane derivative **5c**. The rear half of molecule is omitted for clarity, respectively.

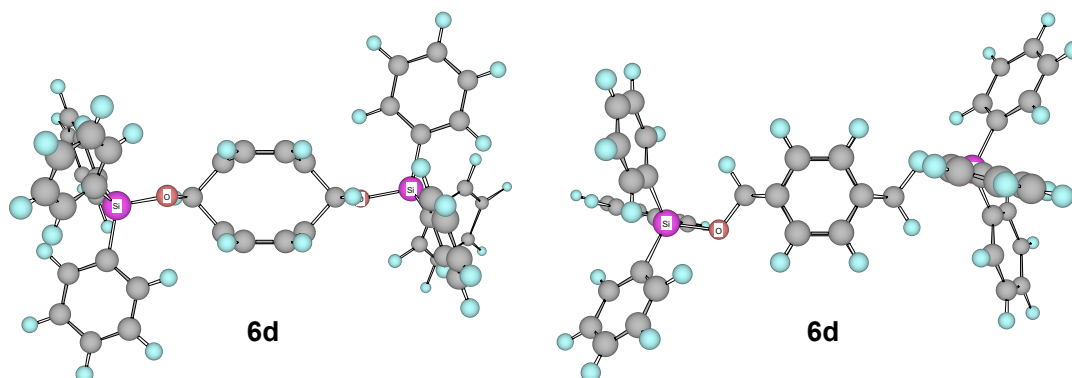
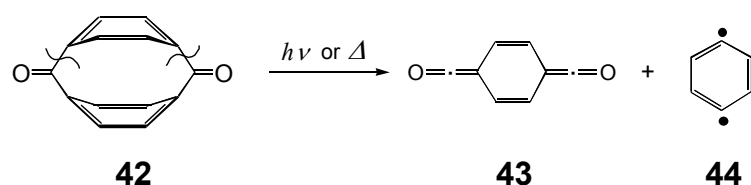


Figure 22. Side view (left) and top view (right) of calculated structure (PM3) of [1.1]paracyclophane derivative **6d**.

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 sp^2 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 sp^2 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 **43**³⁵ 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。

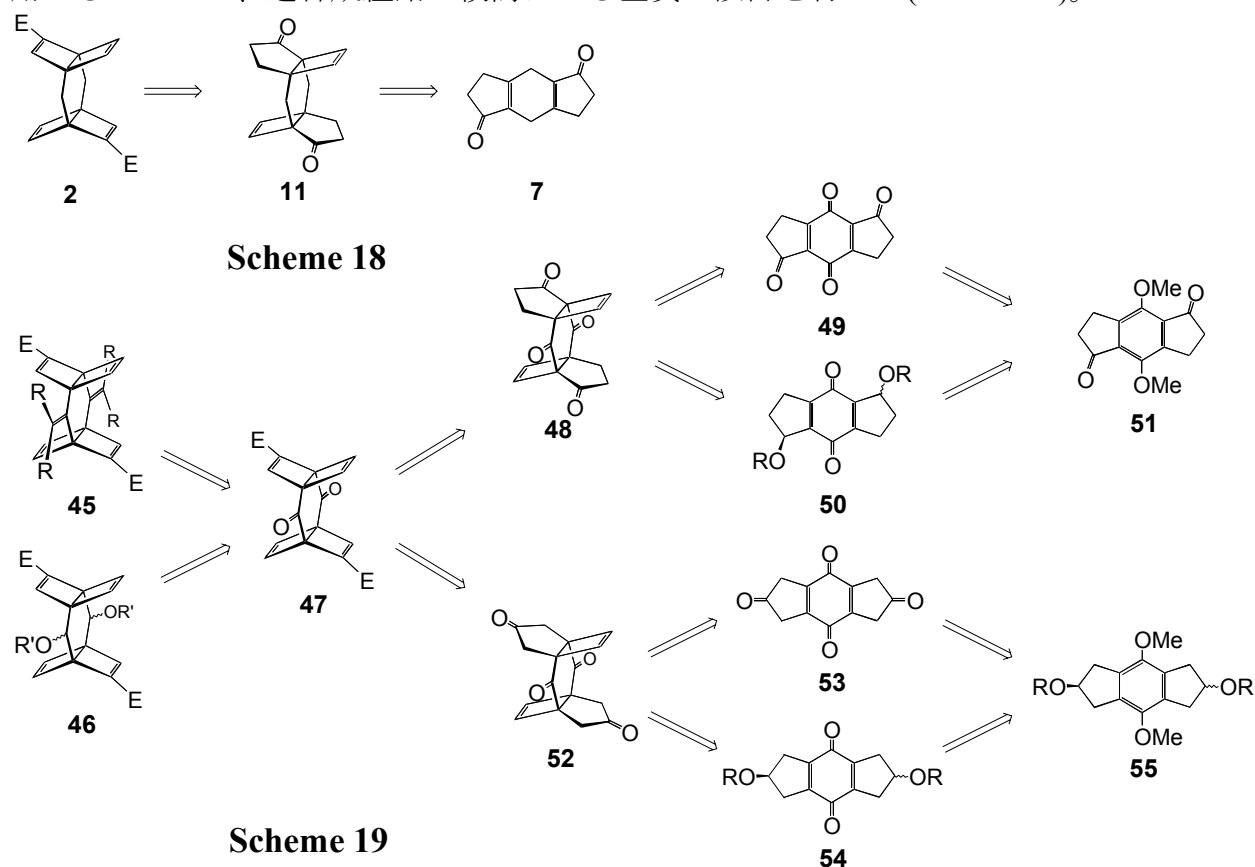
以上の誘導体の合成はこれまでと同様、前駆体となるビスデュワーベンゼン体からの光原子価異性化によって行うこととし、各種ビスデュワーベンゼン体の合成を計画した。しかしながらその合成にあたっては、これまでの誘導体のメチレン部分への置換基の導入が、いずれの段階でも困難と予測されたため、出発原料自体の変更を必要とした。そこでそれら基質の設計と合成、ならびにそれら基質からの新たな合成経路の確立を検討した。結果として[1.1]パラシクロファン誘導体 **6b** の前駆体となるビスデュワーベンゼン体の合成に成功し、[1.1]パラシクロファンへの変換を検討することができた。また、ここで合成されたビスデュワーベンゼン体は、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)。



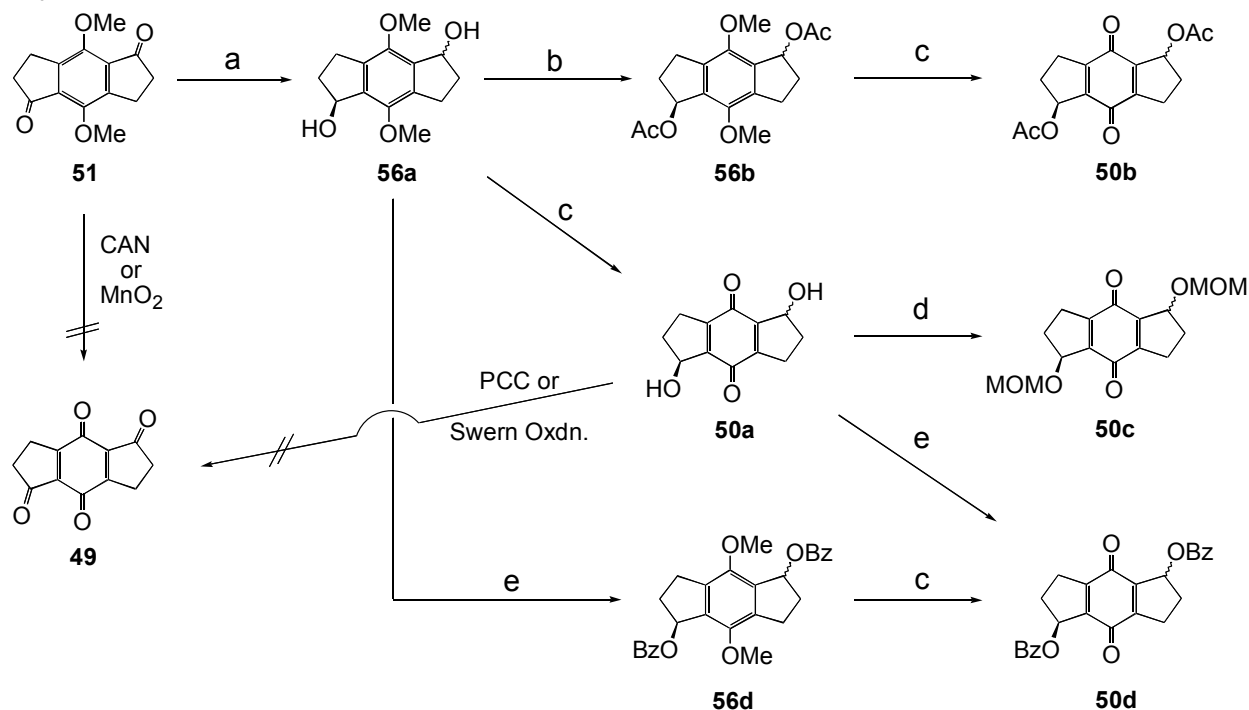
共通の化合物となるビスデュワーベンゼン体 **47** は、これまでと同様、シクロペンタノン体 **48** からの環縮小と二重結合の導入によって合成できると考えた。さらにこの **48** はアセチレンの[2+2]光付加環化によって合成できると考え、その際の基質ヒドリンドセノキノン **49** を **51** の酸化によって合成することとした。また **49** のケトン部分をあらかじめ還元した **50** も合成し、同様に **48** へと変換することも検討することとした。

また、ビスデューワーベンゼン体 **47** は、ケトンの位置が異なる **52** から変換できると考えられる。**52** はヒドリンドセノキノン **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 ヒドリンドセノキノン **50** の合成

当初 1,5-ジオキソ-*s*-ヒドリンドセノキノン **49** は、当研究室において合成された 4,8-ジメトキシ-*s*-ヒドリンドセノ-1,5-ジオン **51**³⁶ 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 MnO_2 酸化では全く未反応であった (Scheme 20)。そこで **51** を NaBH_4 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*-ヒドリンドセノキノン **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た。



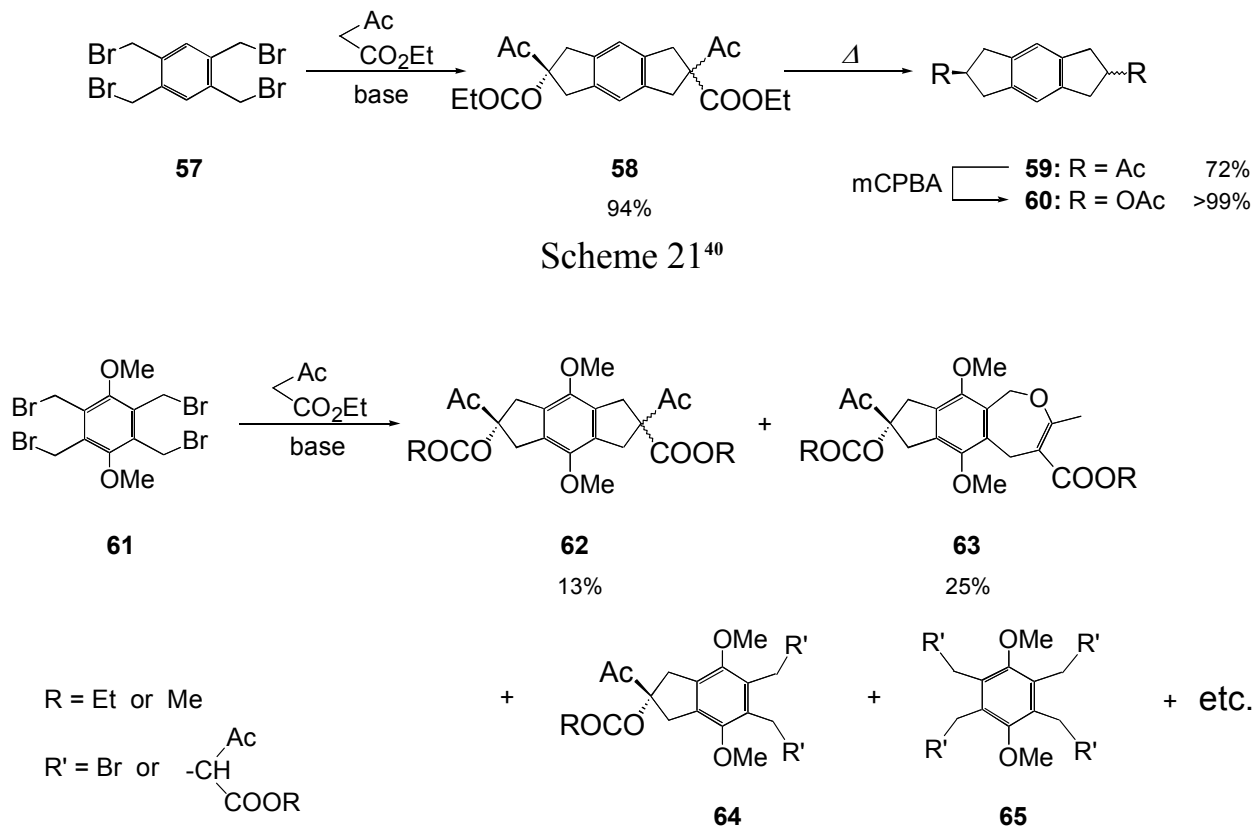
Reagents and condition: (a) NaBH_4 ; >99%; (b) Ac_2O , Py; (c) CAN; 36% for **50b** (2 steps); 60% for **50d**; (d) $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$, P_2O_5 ; 41% for **50c** (2 steps); (e) PhCOCl , Py; 96% for **56d**; 51% for **50d** (2 steps).

Scheme 20

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 基が不適當とわかったため、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 ヒドリダセノキノン **54** の合成

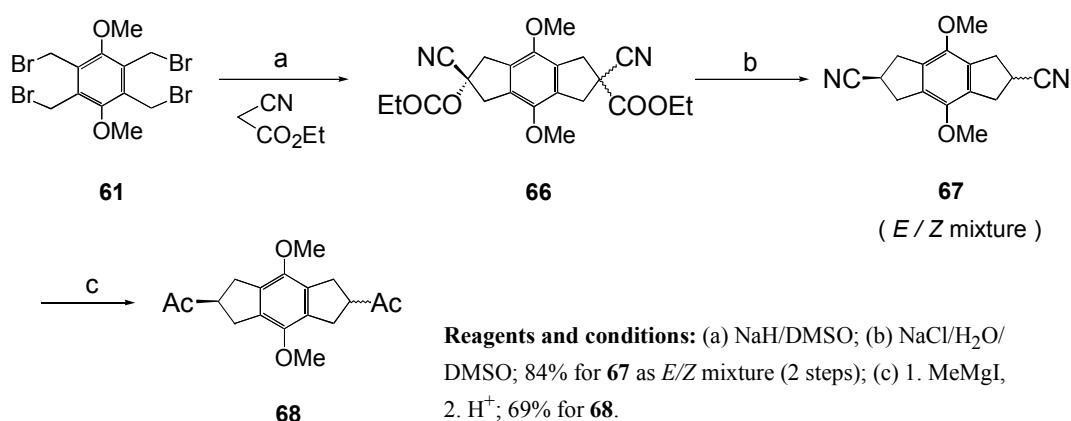
2,6-ジアロキシ-4,8-ジメトキシ-*s*-ヒドリダセン **55** は既知化合物である 2,6-ジアセトキシ-*s*-ヒドリダセン **60** の合成⁴⁰ と同様の方法 (Scheme 21) により合成可能と考えた。出発原料となる 1,4-ジメトキシ-2,3,5,6-テトラブロモベンゼン **61**⁴¹ は、デュロキノンもしくは 2,3-ジメチルヒドロキノンから、文献記載の方法に従いそれぞれ 3 段階 (70%, 67%)



Reagents and conditions: Ethyl Acetoacetate (2.1eq.), Bu₄N⁺HSO₄ (4.0eq.), NaOH (8.1eq.) in CH₂Cl₂/H₂O.

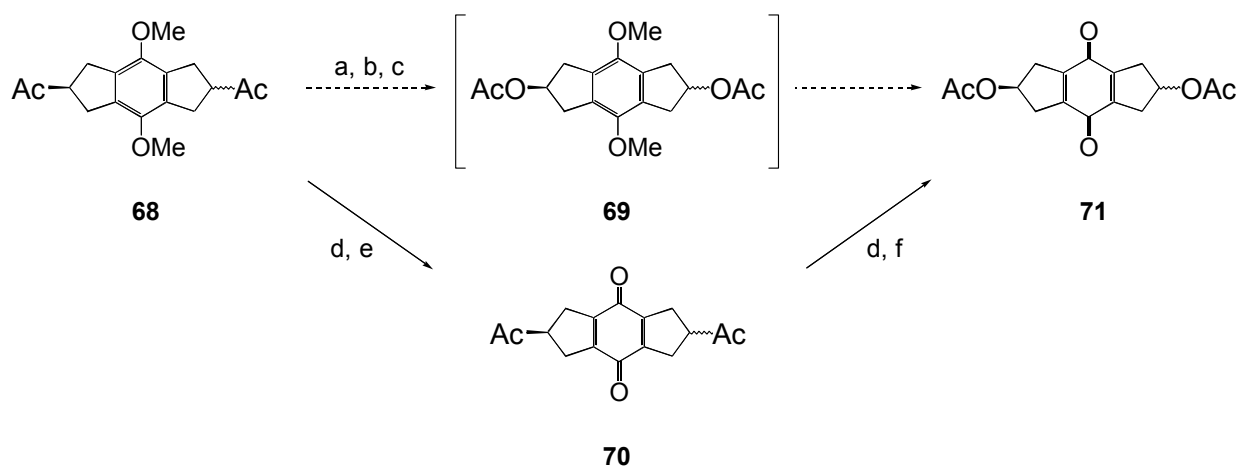
Scheme 22

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 Baeyer-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。

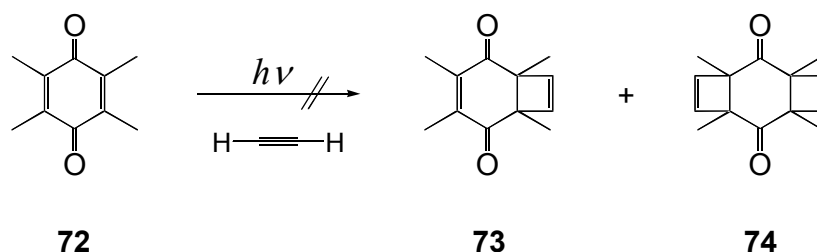


Reagents and conditions: (a) mCPBA/CH₂Cl₂, dark, r. t.; 0% for **69**; (b) 30% H₂O₂aq./10% NaOHaq./THF, 0°C; no reaction; (c) AcOH/30% H₂O₂aq., NaOAc, 50°C; no reaction; (d) (CF₃CO)₂O/30% H₂O₂aq./CH₂Cl₂, r. t., 22% for **71**; (e) CAN, 92% for **70**; (f) mCPBA/CH₂Cl₂, dark, r. t.; 67% for **71**.

Scheme 24

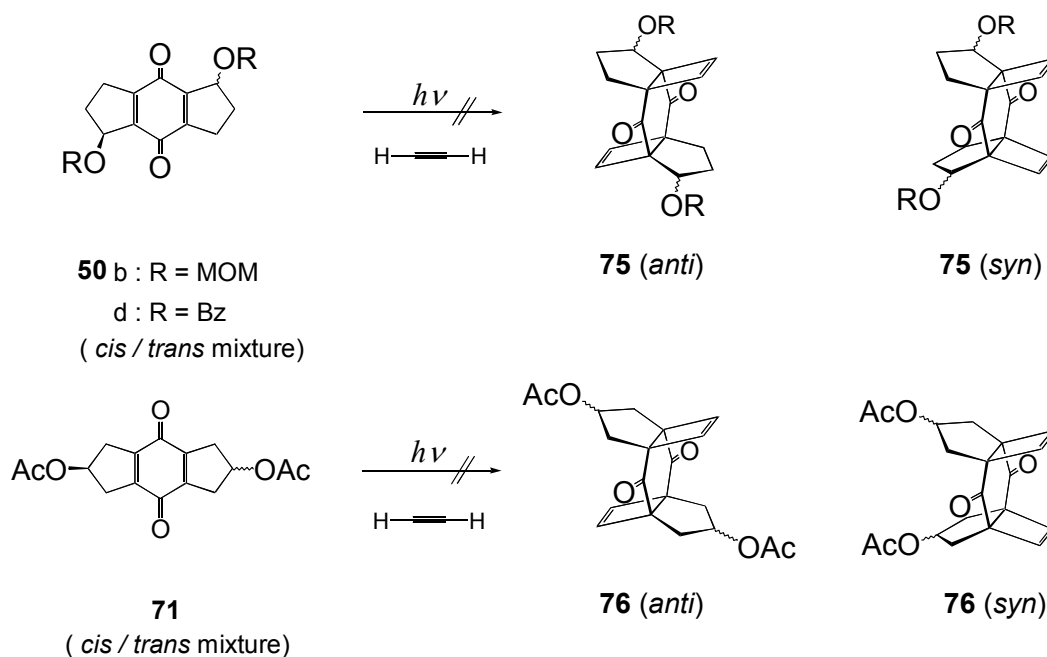
第四節 デュロキノンおよびヒドリンドセノキノンへのアセチレンの光[2+2]付加環化

一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起こる。上記のように合成されたヒドリンド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。そこでヒドリンド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: $h\nu$, C₂H₂/CH₂Cl₂ or Et₂O, -35°C; no reaction.

Scheme 25

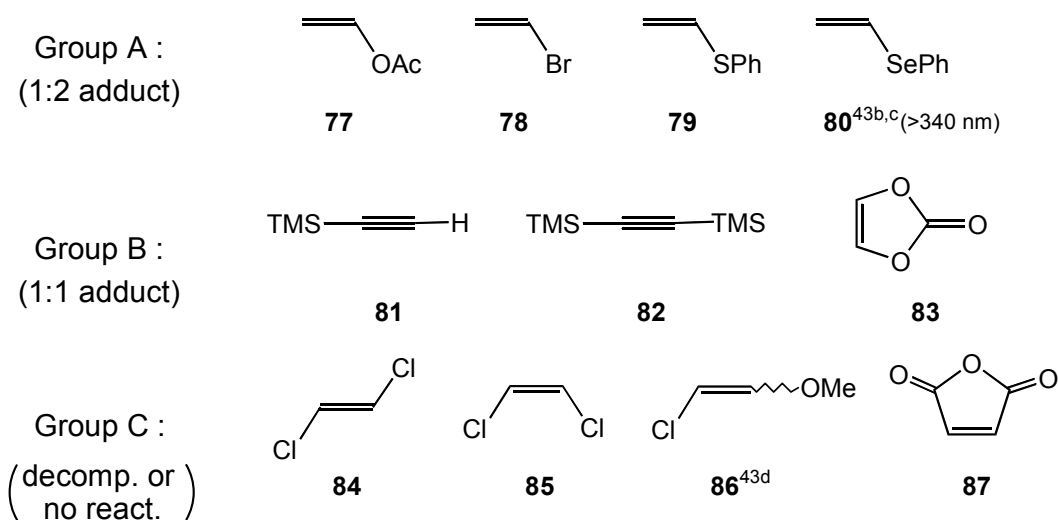


Scheme26

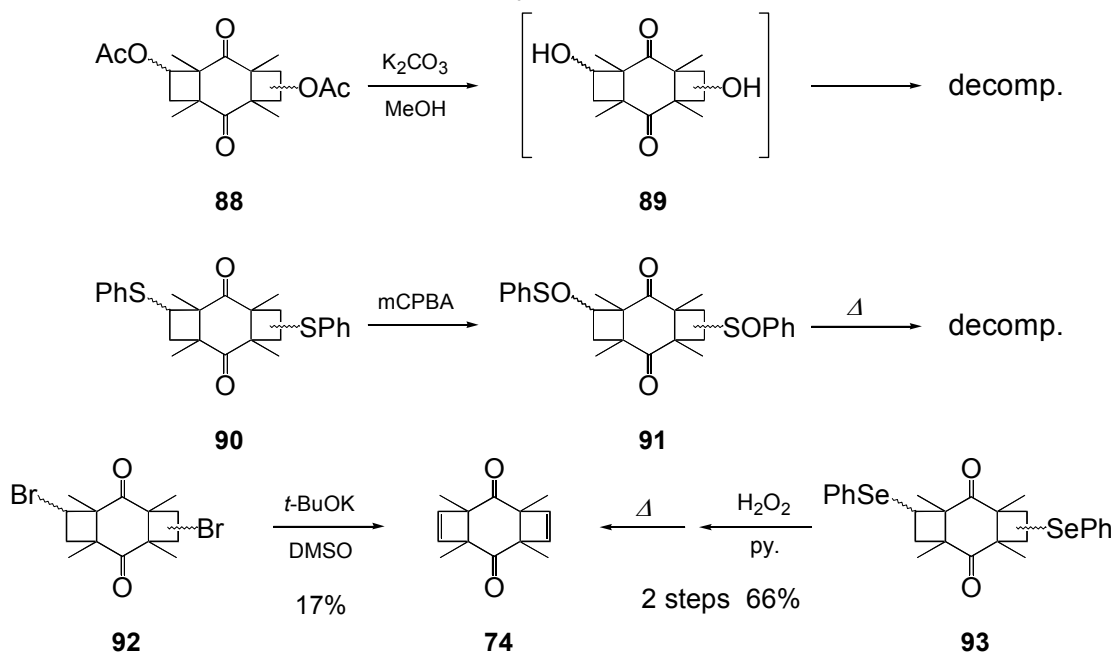
ヒドリンドセノキノン **50b-d**, **71** に対してもアセチレンは全く付加しないようだった (Scheme 26)。特に **50b** においては、光照射 (>290 nm) とともに黒色へと着色し、速やかに原料が消費されることがわかった。しかしながら主な生成物は構造の特定できない複雑な混合物であり、目的とする **75** は得られなかった。保護基(MOM)もしくはベンジル位 (MOMO-CH) からのプロトン引き抜きにより、ベンゾキノン部分のヒドロキノンへの還元およびそれに付随するポリマー化^{38c} が起こっていると考えられる。プロトン引き抜きが起こりづらいと考えられる **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。これらヒドリンド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ド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。



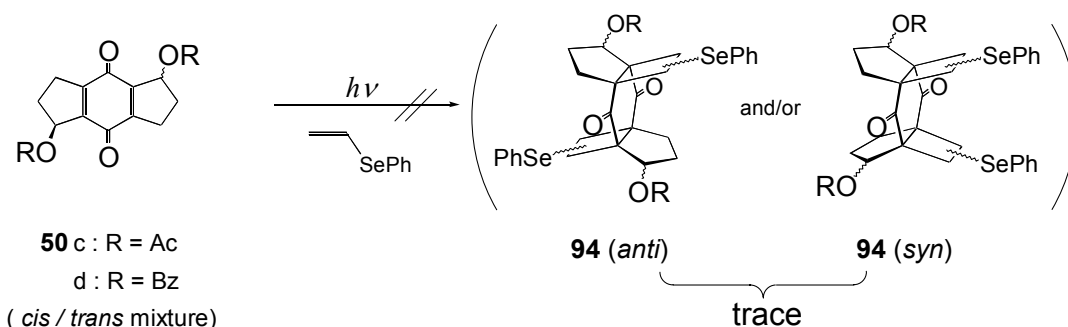
デュロキノン **72** のエーテル溶液(約 60mM)へ、上記のアセチレン等価体 **77-87** を約 50 等量加え、10°Cの浴中で光照射(>290 nm)を行い、その反応性を比較した。その結果、反応性の異なる3つのグループに分けることができた。**Group A (77-80)**は効率的に1:2付加体を与えるもの、**Group B (81-83)**は反応は進行するものの、着色の程度が強く途中(主に1:1付加体)で反応が止まってしまうもの、そして**Group C (84-87)**は原料は消費するものの、付加体らしきものはほとんど認められない、もしくは全く原料の消費が認められないものとなる。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。



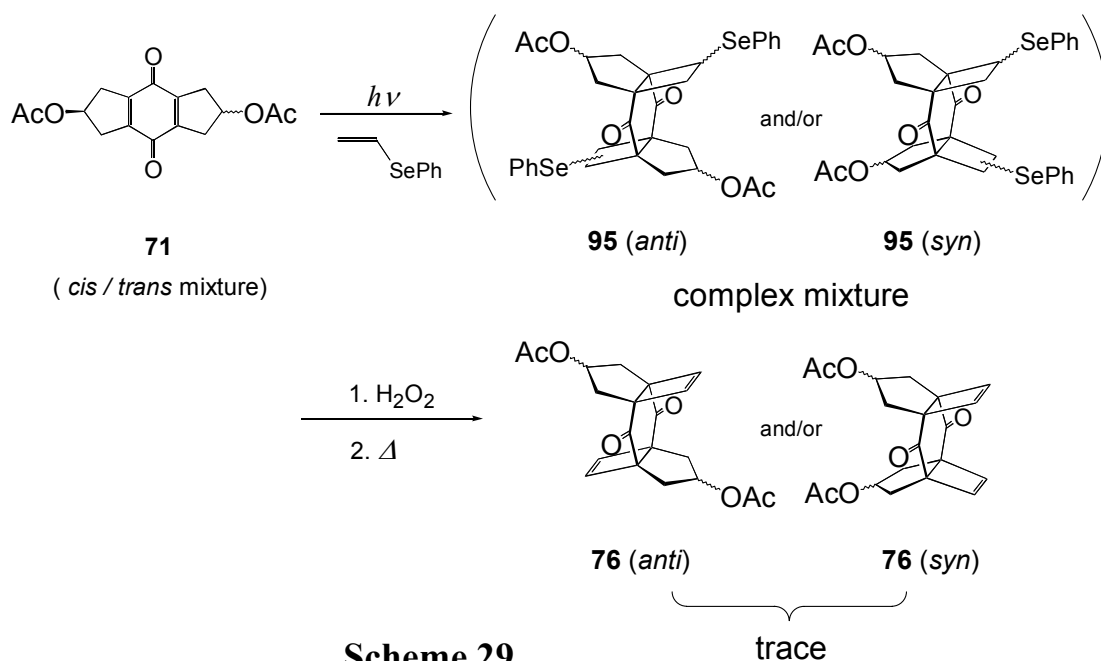
Scheme 27

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、ヒドリンドセノキノン **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。



Scheme 28



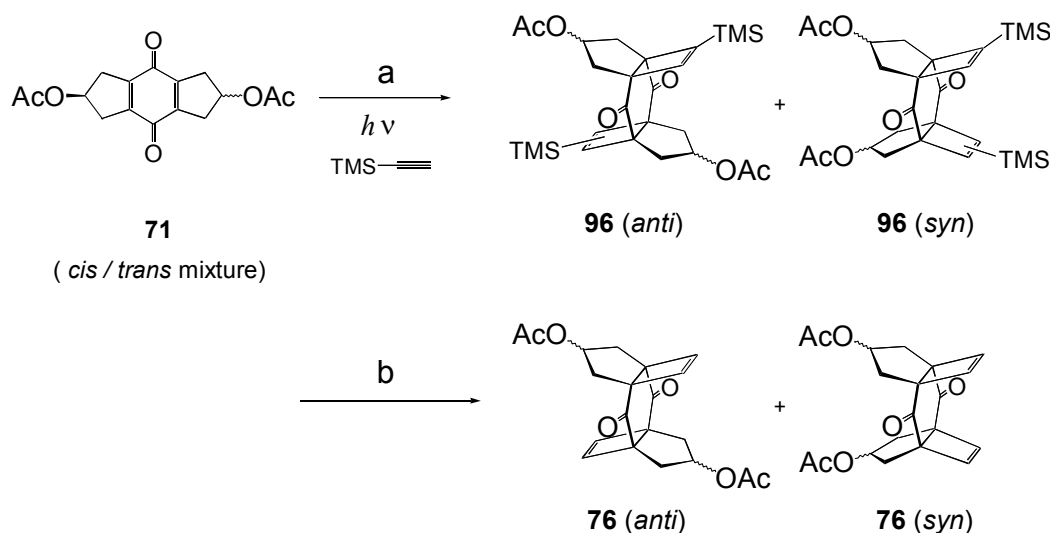
Scheme 29

また光に対してより安定なヒドリダセノキノン **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。

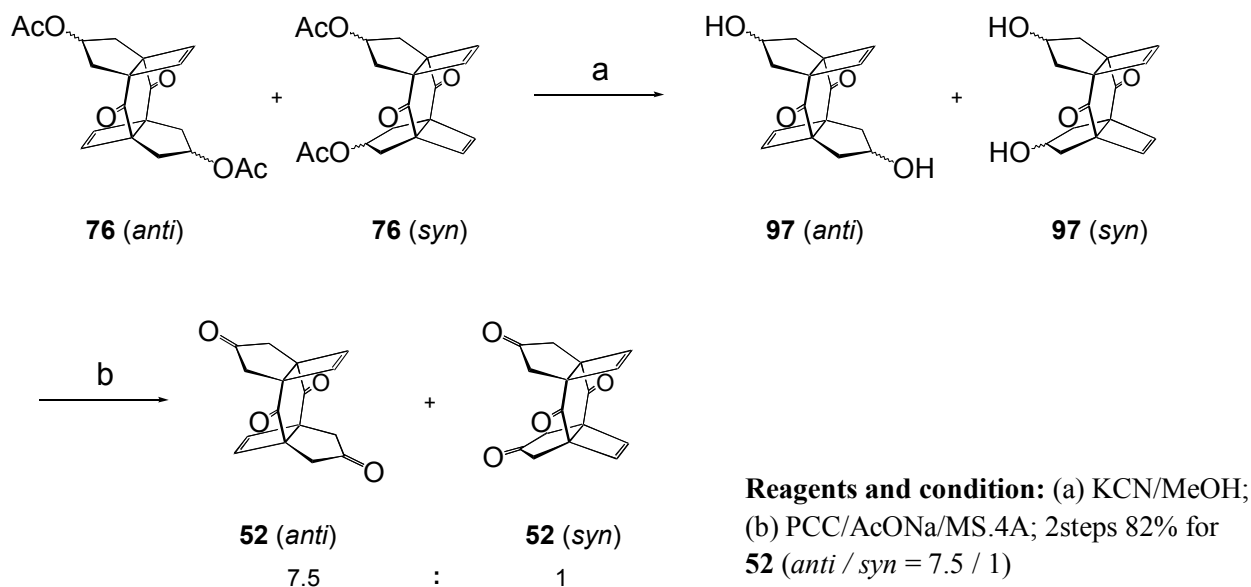


Reagents and condition: (a) $h\nu$ (>340 nm)/**81**/EtOAc, 10°C; 61% for **96** (as complex mixture, 62% conversion); (b) TBAF; 70% (as 4 isomers mainly.)

Scheme 30

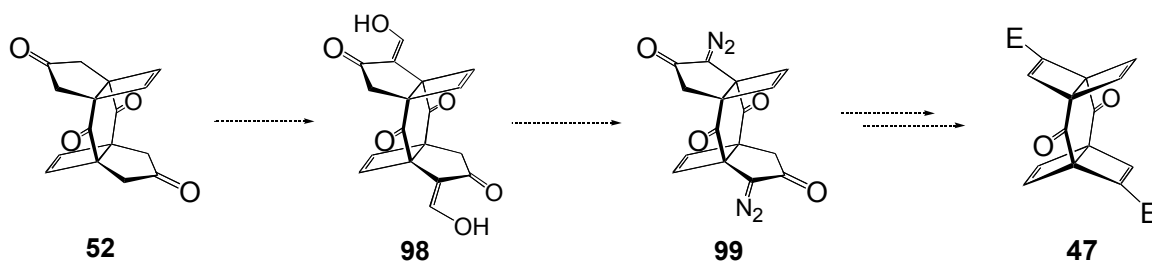
第六節 ビスデューワーベンゼン体への変換

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。

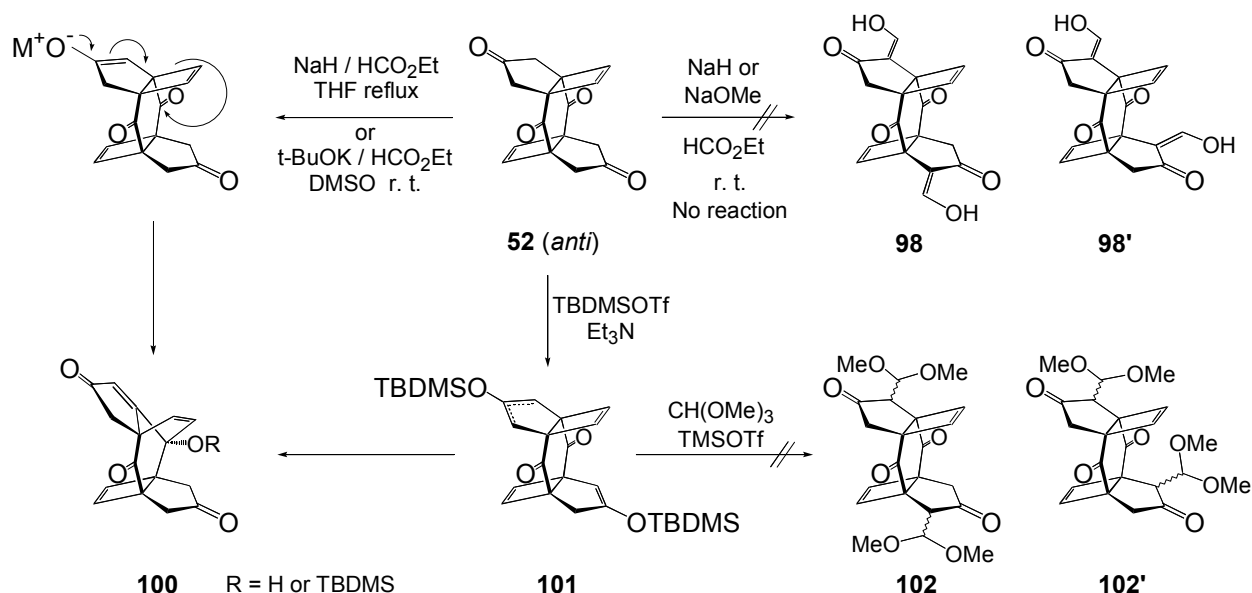


Scheme 31

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



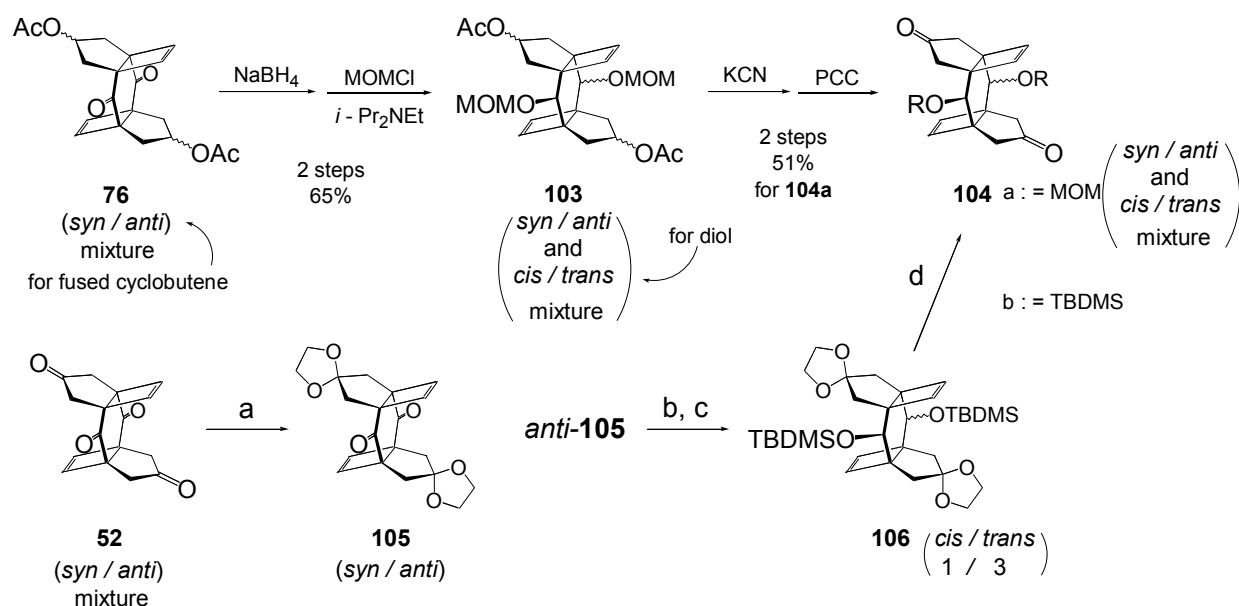
Scheme 32



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 に従った。

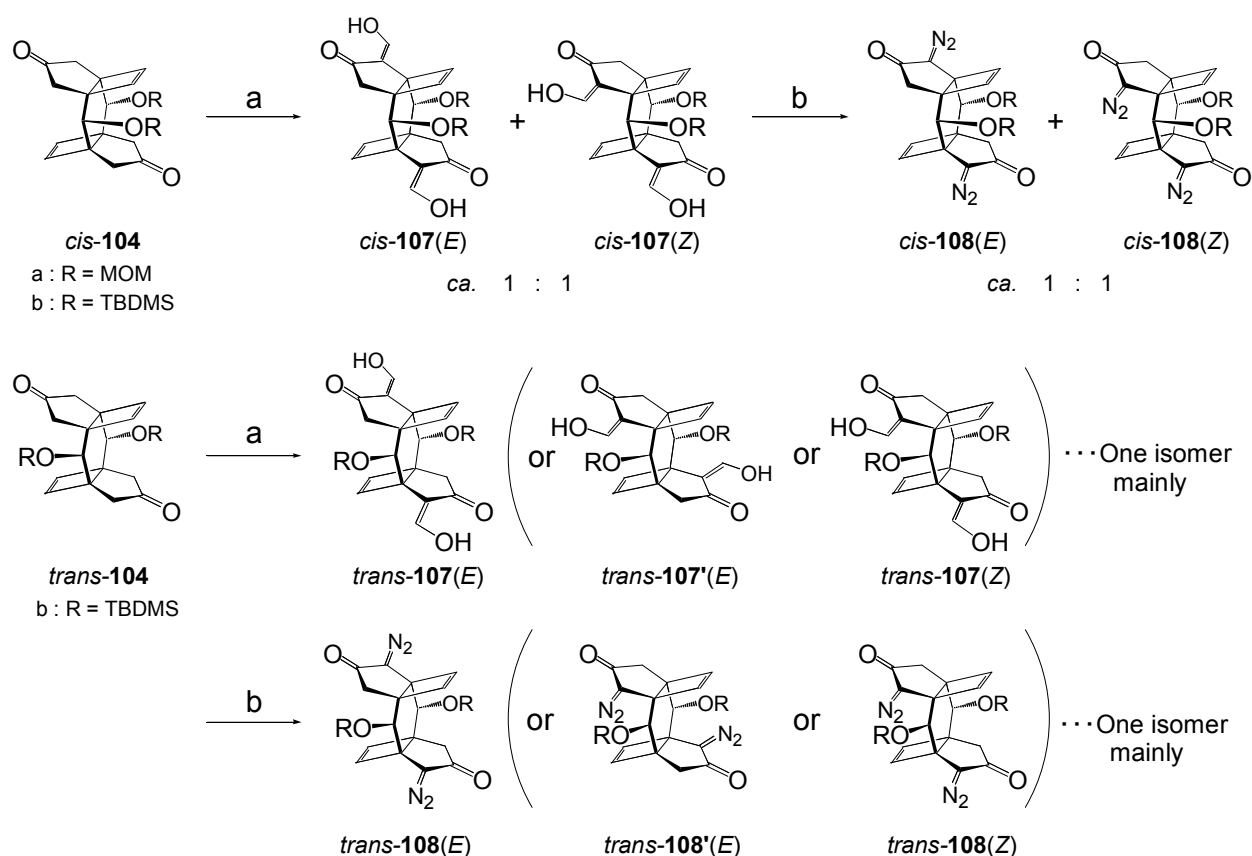


Reagents and condition: (a) Ethylene Glycol/PPTS/PhH; 66% for *anti*-**105**; (b) LiAlH₄/THF; (c) TBDMSTf/Et₃N; 53% for *anti*-*trans*-**106**, 17% for *anti*-*cis*-**106** (2 steps respectively); (d) H₂O/PPTS/acetone 87% for *anti*-*trans*-**104b**

Scheme 34

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。



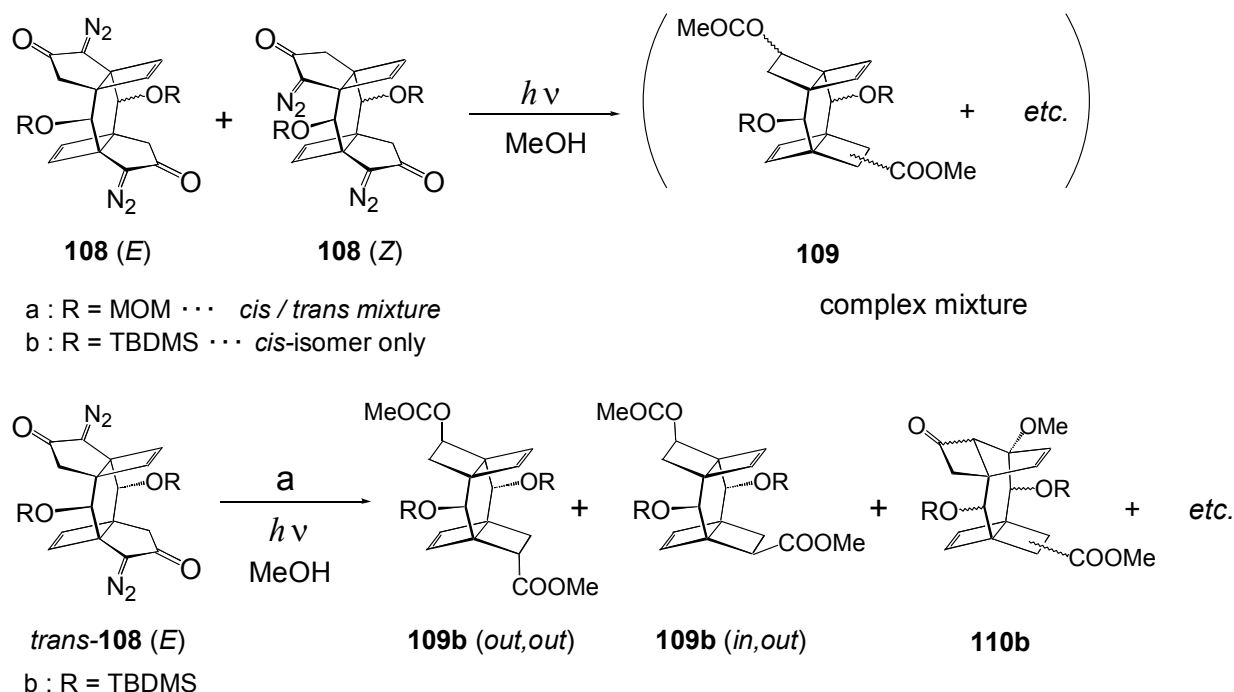
Reagents and condition: (a) NaH/HCO₂Et/DME; (b) TfN₃/Et₃N/CH₂Cl₂; 30% for *cis-108a* (*E/Z* = ca.1:1); 68% for *trans-108b* (2 steps respectively).

Scheme 35

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 種のうち的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。

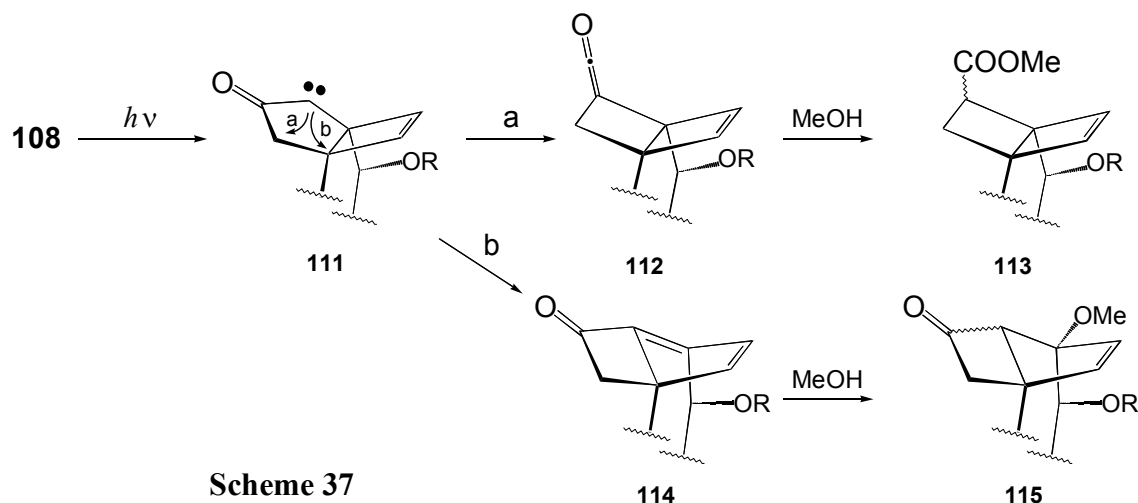
これらジアゾ化物 **108** の光 Wolff 転移によるジエステル **109** への変換は、MeOH 中、高圧水銀灯による光照射によって行った。しかしながら、予想とは異なり、かなり複雑な生成物組成となることがわかった(Scheme 36)。特に **108** が *cis/trans* 混合物あるいは *cis* 体 (*E/Z* 混合物)のときには、多くの異性体が存在し、目的物を確認することすら困難であった。単一異性体である *trans*-**108b** における光反応でも、同様の複雑な生成物組成と



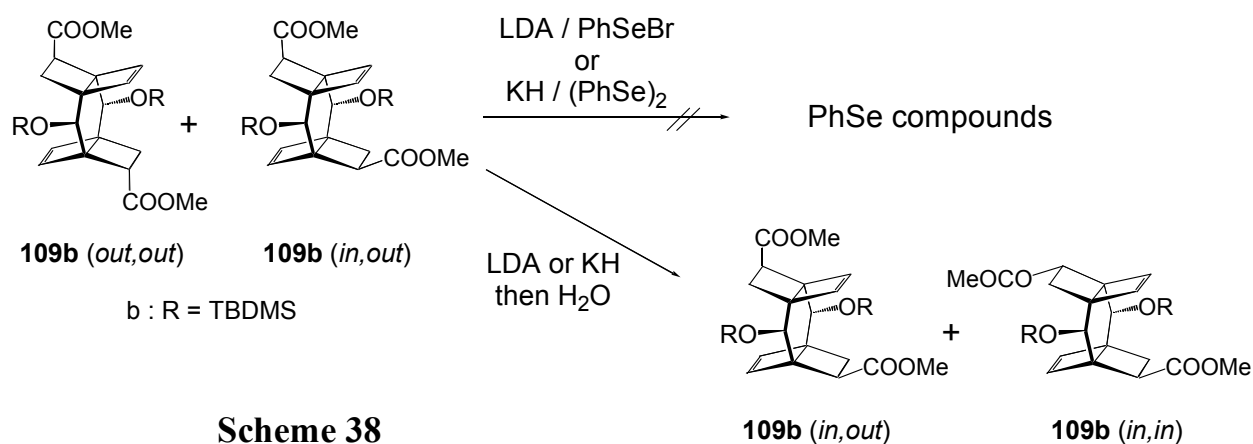
Reagents and condition : (a) $h\nu$ /MeOH/cat.Et₃N, 12°C; 20% for **109b** as mixture of 2 isomers; 10% for **110b**.

Scheme 36

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。

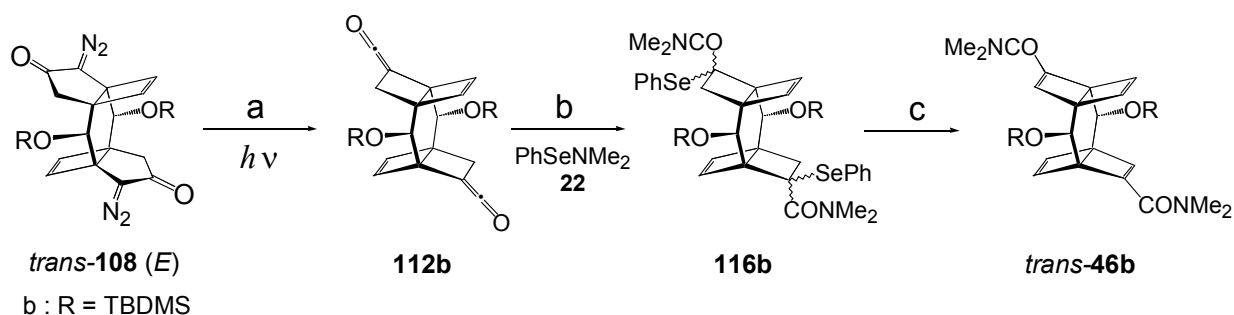


得られたジエステル **109b** への二重結合の導入は、第一章でも述べた PhSe 化およびその酸化・脱離によって行うことを計画した。LDA/PhSeBr¹⁶ あるいは KH/Ph₂Se₂¹⁹ による PhSe 化を試したが、COOMe 基の配向の異性化が起こるのみで PhSe 体は得られなかった(Scheme 38)。エノラート中間体は生成していると考えられることから、PhSe の付加が TBDMS 基の嵩高さのために起こりにくくなっているものと考えられる。



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、 PhSeNMe_2 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な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) H_2O_2 /Py; 5% for **46b** (for 3steps respectively).

Scheme 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

第一節 *trans*-TBDMSO-ジメチルアミド体

ビスデューワーベンゼン体 *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)でガ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

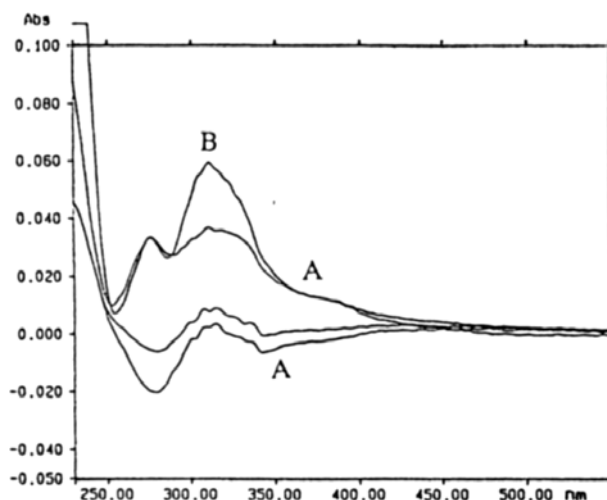
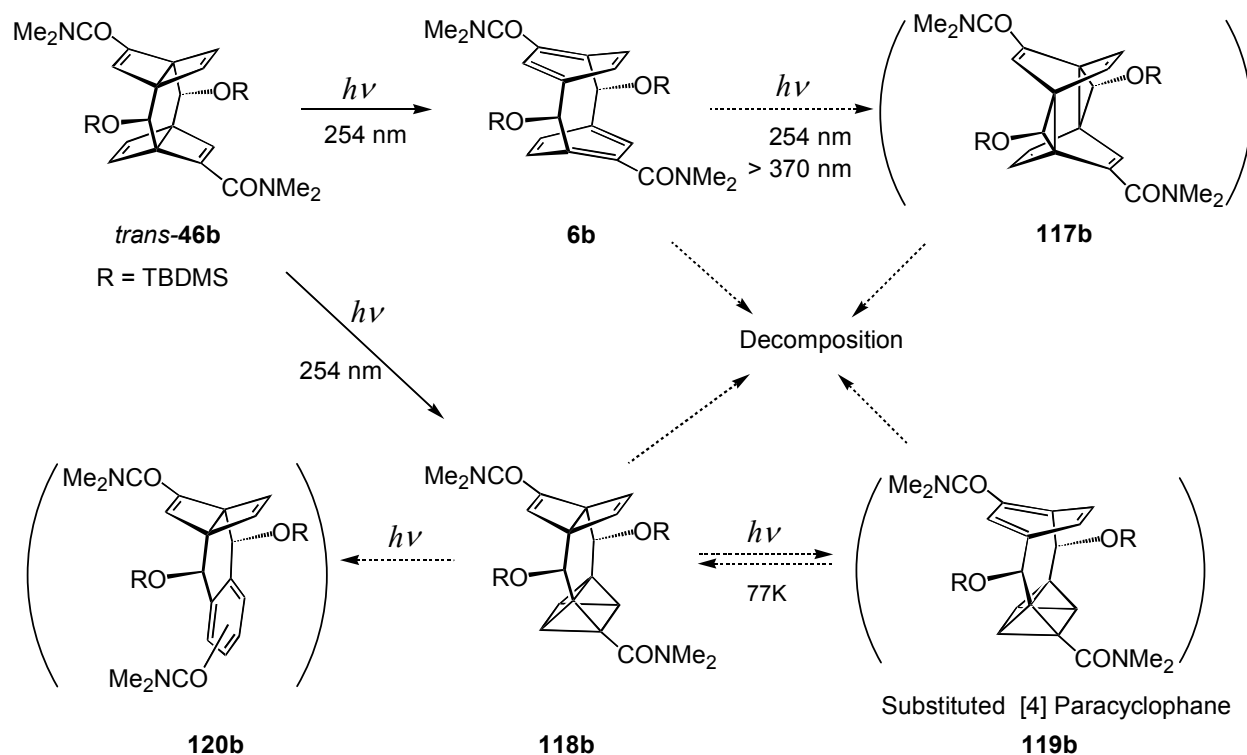


Figure 23. Difference UV/Vis absorption spectra (after irradiation minus prior to irradiation) for the photochemical isomerization of **46b**



が吸収すると考えられる $> 420 \text{ nm}$ あるいは $> 370 \text{ nm}$ 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、そのガラス状態を約 0°C 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 $^1\text{H NMR}$ 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ーワーベンゼン体 **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ー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、さらにビスデューワーベンゼン体、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

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ーワーベンゼン体 **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。

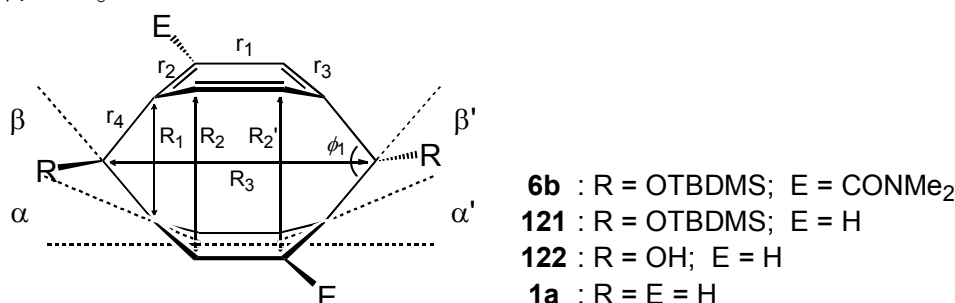


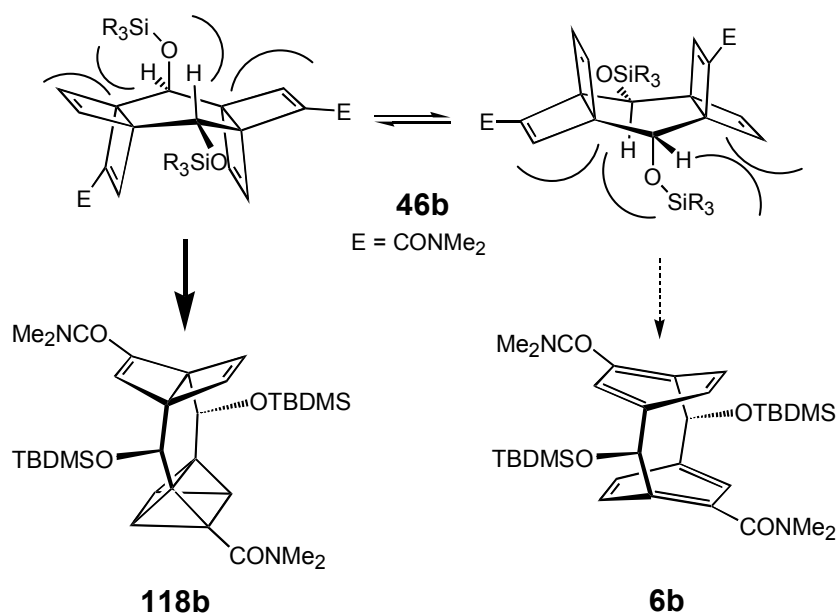
Table 10. Selected nonbonding distances [\AA] and, bond and deformation angles [$^\circ$] in theoretical structures.

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	4.748	1.395	1.414	1.405	1.546	97.5	26.3	21.2	47.5	
		3.022										1.393
121 PM3	2.323	2.979	4.742	1.392	1.406	1.404	1.544	97.7	26.4	22.6	49.0	
		2.980										26.6
122	PM3	2.324	2.981	4.720	1.392	1.406	1.405	1.539	98.2	26.3	22.9	49.2
		2.985	1.391									
	B3LYP	2.398	2.977	4.782	1.399	1.406	1.406	1.569	100.2	22.7	27.6	50.3
		2.988	1.401									
1a	PM3	2.311	2.982	4.681	1.391	1.406	1.406	1.521	98.9	27.0	22.4	49.4
	B3LYP	2.396	2.995	4.779	1.400	1.406	1.406	1.558	100.5	23.3	27.0	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(2.311 \AA \rightarrow 2.324 \AA)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(2.396 \AA \rightarrow 2.398 \AA)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く、TBDMMSO 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 4.1 Å→3.0 Å)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 4.6 Å)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 においては、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。

第三章 まとめ

[1.1]パラシクロファンのも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ーワーベンゼン体 **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いるが、第一部で明らかにした PhSeNMe₂**22** の有用性を利用することで、ビスデューワーベンゼン体 **46b** を低収率ながら合成することに成功した。このビスデューワーベンゼン体 **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。

実験の部

<一般的事項>

^1H , ^{13}C NMR スペクトルは特に記載の無い限り CDCl_3 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、5-20 μm の Silica gel 60 (Merck)を用いて行った。HPLC は LiChrosorb Si60(Merck,7 μm)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 の組み合わせをそれぞれ>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 の組み合わせをそれぞれ>370nm、>420nm 光源として用いた。1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-*s*-indacene-1,5-dione **7**¹, 1,4-bis(trimethylsilyl)-2-butyne **8a**¹⁴, 2,2,7,7-tetramethyl-4-octyne **8c**¹⁵, *N,N*-dimethyl-benzeneselenamide **22**²⁰, 4,8-dimethoxy-*s*-hydrindacene-1,5-dione **51**³⁶, 1,4-dimethoxy-2,3,5,6-tetrabromomethylbenzene **61**⁴¹, triflyl-azide^{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 **8a**¹⁴ (4.95g, 23.9mmol)の CH_2Cl_2 (120ml)溶液を Pyrex 容器に入れ、 NaHCO_3 (60mg)を加え -50°C 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 $^\circ\text{C}$ /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 $^\circ\text{C}$; ^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, $J = 13.2, 9.3, 1.0$ Hz, 1H), 2.22 (ddd, $J = 17.6, 8.3, 1.0$ Hz, 1H), 2.45 (*br. d*, $J = 18.1$ Hz, 1H), 2.46 (*br. s*, 2H), 2.50 (*br. s*, 2H), 2.56 (*br. d*, $J = 18.1$ Hz, 1H), 2.71 (*br. d*, $J = 16.6$ Hz, 1H), 2.91 (ddd, $J = 17.6, 12.2, 9.3$ Hz, 1H); ^{13}C 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 (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 305.5 (530, \text{sh}), 315 (570), 327.5 \text{ nm} (410 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^{-3}\text{cm}^{-1}, \text{sh})$; MS (EI): m/z (%): 386 (49) [M^+], 371 (25), 358 (13), 313 (24), 285 (13), 261 (20), 73 (100); HR-MS (EI): calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}_2$: 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 CH_2Cl_2 10ml)溶液を Pyrex 容器に入れ、 NaHCO_3 (40mg)を加え -50°C 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($80^\circ\text{C}/20\text{mmHg}$)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. $119 - 121^\circ\text{C}$; ^1H NMR: $\delta = 0.01 (\text{s}, 9\text{H}), 0.09 (\text{s}, 9\text{H}), 1.33 (\text{d}, J = 14.7\text{Hz}, 2\text{H}), 1.35 (\text{d}, J = 14.7\text{Hz}, 2\text{H}), 1.44 (\text{d}, J = 14.7\text{Hz}, 2\text{H}), 1.45 (\text{d}, J = 14.7\text{Hz}, 2\text{H}), 1.55 (\text{ddd}, J = 13.2, 10.8, 8.8\text{Hz}, 2\text{H}), 1.67 (\text{d}, J = 14.2 \text{ Hz}, 2\text{H}), 1.93 (\text{ddd}, J = 13.2, 9.8, 1.5\text{Hz}, 2\text{H}), 2.03 (\text{d}, J = 14.2\text{Hz}, 2\text{H}), 2.12 (\text{ddd}, J = 17.6, 8.8, 1.5\text{Hz}, 2\text{H}), 2.79 (\text{ddd}, J = 17.6, 10.8, 9.8\text{Hz}, 2\text{H})$; ^{13}C 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 $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Si}_4$: 584.3358; found 584.3367.

13a の合成

11a (81mg, 0.14mmol)の benzene (2.0ml)溶液へ HCO_2Et (115mg, 1.55mmol)および MeONa (75mg, 1.4mmol)を加え、室温で 16 時間攪拌後、 H_2O を加えて反応停止した。中性になるまで固体の NH_4Cl を加え、抽出(ether x3)後、 H_2O で洗い MgSO_4 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 CH_2Cl_2 (3.0ml)に溶かし、*p*-toluenesulfonyl azide (TsN_3 ; 109mg,

0.55mmol)および Et₃N (112mg, 1.11mmol)を加えた。室温で 18 時間攪拌後、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 δ = 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 δ = -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°C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 δ = 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 δ = -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°Cに冷却し、**15a** (41mg, 65 μmol)、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 時間攪拌後、ether で希釈し、飽和 NH₄Cl_{aq.} を加え反応停止した。分液、抽出(ether x3)後、H₂O (x2), 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 δ = 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 = 14.2 Hz, 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 l)の CH₂Cl₂(10ml)溶液を 0°Cに冷却し 30% H₂O₂aq. (2ml)を加えた。室温で5時間攪拌後、CH₂Cl₂希釈し、H₂O, 5% NaHCO₃aq., 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% NaHCO₃aq., 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), 2.93 (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** は変化がなかったため 50°C に加熱した。50°Cで3時間攪拌後、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 から 2g への変換

13a (74mg, 0.12mmol)の THF (15ml)溶液を Pyrex 試験管に入れた。−60°C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°Cに冷却し、調整したばかりの PhSeNMe₂ (0.12ml)を加えた。−78°Cで 1 時間攪拌後、徐々に 10°C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): δ = -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): δ = -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°C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°C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, $J = 17.6, 8.8, 1.5\text{Hz}$, 2H), 2.15 (d, $J = 14.2\text{Hz}$, 2H), 2.82 (ddd, $J = 17.6, 11.2, 9.3\text{Hz}$, 2H); ^{13}C 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 $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_4$: 352.2402; found 352.2379.

13b の合成

11b (165mg, 0.47mmol)の benzene (8.0ml)溶液へ HCO_2Et (381mg, 5.14mmol)および MeONa (253mg, 4.68mmol)を加え、室温で 20 時間攪拌後、 H_2O 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 H_2O 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 H_2O で洗い MgSO_4 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 CH_2Cl_2 (10ml)に溶かし、 TsN_3 (369mg, 1.87mmol)および Et_3N (379mg, 3.74mmol)を加えた。室温で 24 時間攪拌後、5% KOHaq. を加え反応停止した。 H_2O , ether 希釈後、分液した。抽出(ether x2)後、 H_2O , 5% $\text{NaHCO}_3\text{aq.}$, brine で洗い MgSO_4 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 TsN_3 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 $\delta = 1.01$ (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 6H), 1.06 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 6H), 1.90 (d, $J = 14.3\text{Hz}$, 2H), 2.11 (br. q, $J = 7.5\text{Hz}$, 8H), 2.23 (d, $J = 14.3\text{Hz}$, 2H), 2.56 (d, $J = 13.6\text{Hz}$, 2H), 2.99 (d, $J = 13.6\text{Hz}$, 2H).

13b から 2h への変換

13b (68mg, 0.17mmol), PhSeNMe_2 (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 $\delta = 0.86$ (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 6H), 1.00 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 6H), 1.86 (m, 2H), 2.04 – 2.16 (m, 6H), 2.31 (d, $J = 14.2\text{Hz}$, 2H), 2.41 (d, $J = 14.2\text{Hz}$, 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 CH_2Cl_2 (15ml)溶液を Pyrex 試験管に入れ、 NaHCO_3 (20mg)を加え 0°C に冷却したのち、450W 高圧水銀灯、 K_2CrO_4 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** : $^1\text{H NMR}$ δ = 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); $^{13}\text{C NMR}$ 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** : $^1\text{H NMR}$ 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 = 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); $^{13}\text{C NMR}$ δ = 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°C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。

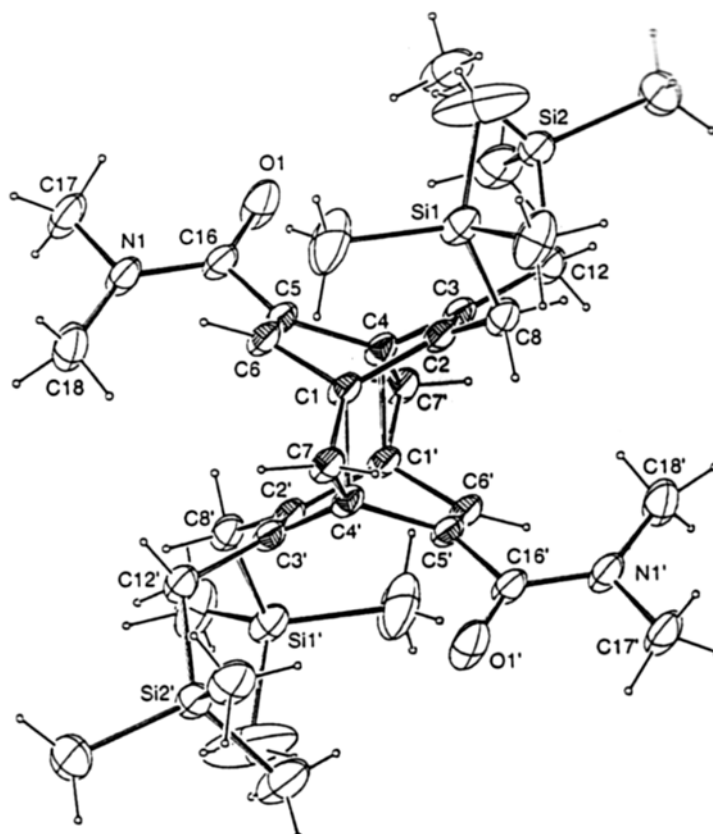
$^1\text{H NMR}$ 測定は試料の CD_2Cl_2 溶液を NMR チューブに入れ、上記と同様に封管後、光反応を行った。ただし NMR 測定は室温で行った。主な変化は UV/Vis スペクトル測定の際と同様であった。

3g および 31g の単離、3g の X 線構造解析

2g (22mg, 33 μ mol) 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°C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) δ = 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) [MH₂⁺], 667 (44) [MH⁺], 666 (100) [M⁺]; HR-MS (FD) : calcd. for C₃₆H₆₂N₂O₂Si₄: 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 $P2_1/n$, 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 ($2\theta_{\text{max}}$ = 52°) was measured at T = 233 K with ω - 2θ scan mode (Mo-K α radiation, λ = 0.71073 Å). 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 $I > 3\sigma(I)$ and 323 parameters. Residual electron density is 0.71 e Å⁻³



INTRAMOLECULAR BOND LENGTHS

Bond length limits based on covalent radii

Si(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/c	U(iso)
Si(1)	0.27560(2)	0.05960(4)	0.56510(4)	0.0372(2)
Si(2)	0.10260(2)	0.14920(4)	0.14510(3)	0.0324(2)
O(1)	-0.04170(7)	0.34670(10)	0.32910(9)	0.0452(5)
N(1)	-0.08510(7)	0.38350(11)	0.50870(10)	0.0341(5)
C(1)	0.06930(6)	0.03270(11)	0.58320(10)	0.0252(5)
C(2)	0.11450(7)	0.00430(11)	0.47790(10)	0.0261(5)
C(3)	0.07320(7)	0.02830(11)	0.37260(10)	0.0264(5)
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(6)	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(29)	0.6413(23)	0.043(8)
H(18B)	-0.157(3)	0.370(5)	0.649(4)	0.05(2)
H(18C)	-0.064(4)	0.391(6)	0.687(6)	0.06(3)

Temperature factor of the form: $\exp[-2\pi^2U]$. $U=U(\text{iso})$
or $1/3 \sum(i)\sum(j)\{U(ij)*\text{astar}(i).\text{astar}(j).a(i).a(j).\cos(ij)\}$

ANISOTROPIC THERMAL PARAMETERS

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Si(1)	0.0259(2)	0.0402(2)	0.0445(3)	-0.0028(1)	-0.0031(2)	-0.0048(2)
Si(2)	0.0341(2)	0.0396(2)	0.0236(2)	-0.0033(1)	0.0060(1)	0.0021(1)
O(1)	0.0651(7)	0.0376(5)	0.0329(5)	0.0147(5)	0.0088(5)	0.0095(4)
N(1)	0.0385(6)	0.0274(5)	0.0360(6)	0.0020(4)	0.0042(5)	-0.0009(4)
C(1)	0.0254(5)	0.0264(5)	0.0234(5)	-0.0034(4)	0.0005(4)	-0.0005(4)
C(2)	0.0264(5)	0.0248(5)	0.0270(5)	-0.0030(4)	0.0032(4)	-0.0016(4)
C(3)	0.0274(6)	0.0264(5)	0.0254(5)	-0.0026(4)	0.0043(4)	0.0005(4)
C(4)	0.0271(5)	0.0250(5)	0.0224(5)	-0.0014(4)	0.0020(4)	0.0013(4)
C(5)	0.0286(6)	0.0247(5)	0.0272(5)	-0.0025(4)	0.0054(4)	-0.0001(4)
C(6)	0.0291(6)	0.0252(5)	0.0274(6)	-0.0029(4)	0.0027(4)	-0.0018(4)
C(7)	0.0287(6)	0.0321(6)	0.0241(5)	-0.0002(5)	0.0001(4)	0.0008(4)
C(8)	0.0265(6)	0.0353(6)	0.0314(6)	0.0004(5)	0.0017(5)	-0.0042(5)
C(9)	0.047(1)	0.095(2)	0.109(2)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.068(2)
C(10)	0.0367(8)	0.0674(12)	0.0652(11)	0.0120(8)	-0.0148(8)	-0.0220(10)
C(11)	0.081(2)	0.128(3)	0.124(3)	-0.062(2)	-0.037(2)	0.071(3)
C(12)	0.0349(7)	0.0357(6)	0.0270(6)	0.0014(5)	0.0054(5)	0.0001(5)
C(13)	0.0448(8)	0.0560(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(1)	0.045(1)	-0.019(1)	0.003(1)	-0.002(1)
C(16)	0.0318(6)	0.0264(5)	0.0314(6)	-0.0007(5)	0.0018(5)	0.0005(5)
C(17)	0.0462(8)	0.0291(7)	0.0520(8)	0.0075(6)	0.0058(7)	-0.0013(6)
C(18)	0.0519(9)	0.0463(9)	0.0395(8)	0.0100(7)	0.0139(7)	-0.0010(6)

$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2 + U_{22}k^2 + U_{33}l^2 + 2U_{12}hk + 2U_{13}hl + 2U_{23}kl)]$

INTRAMOLECULAR TORSION ANGLES (H omitted)

Bond length limits based on covalent radii

C(9) - Si(1) - C(8) - C(2)	46.5(2)	C(10) - Si(1) - C(8) - C(2)	166.3(2)
C(11) - Si(1) - C(8) - C(2)	-74.8(2)	C(13) - Si(2) - C(12) - C(3)	-80.3(2)
C(14) - Si(2) - C(12) - C(3)	161.2(2)	C(15) - Si(2) - C(12) - C(3)	41.1(2)
C(17) - N(1) - C(16) - O(1)	-3.7(2)	C(17) - N(1) - C(16) - C(5)	176.3(2)
C(18) - N(1) - C(16) - O(1)	175.7(3)	C(18) - N(1) - C(16) - C(5)	-4.3(2)
C(4) - C(1) - C(2) - C(3)	79.5(2)	C(2) - C(1) - C(4) - C(7)	115.6(2)
C(4) - C(1) - C(2) - C(8)	-98.1(2)	C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	-50.6(2)
C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	52.0(2)	C(6) - C(1) - C(2) - C(8)	131.8(2)
C(7) - C(1) - C(2) - C(3)	145.9(2)	C(7) - C(1) - C(2) - C(8)	-31.7(2)
C(4) - C(1) - C(6) - C(5)	-79.5(2)	C(6) - C(1) - C(4) - C(7)	-114.4(2)
C(7) - C(1) - C(4) - C(7)	0.0(1)	C(7) - C(1) - C(6) - C(5)	-144.1(2)
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	-0.5(1)	C(1) - C(2) - C(3) - C(12)	-177.7(2)
C(1) - C(2) - C(8) - Si(1)	-71.3(2)	C(3) - C(2) - C(8) - Si(1)	111.5(2)
C(8) - C(2) - C(3) - C(4)	176.8(2)	C(8) - C(2) - C(3) - C(12)	-0.3(2)
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	51.0(2)	C(2) - C(3) - C(12) - Si(2)	-120.4(2)
C(4) - C(3) - C(12) - Si(2)	62.6(2)	C(12) - C(3) - C(4) - C(5)	-131.6(2)
C(1) - C(4) - C(3) - C(2)	-77.9(2)	C(1) - C(4) - C(3) - C(12)	99.5(2)
C(1) - C(4) - C(5) - C(6)	80.8(2)	C(1) - C(4) - C(5) - C(16)	-105.5(2)
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	-49.9(2)	C(3) - C(4) - C(5) - C(16)	123.7(2)
C(7) - C(4) - C(3) - C(2)	-144.5(2)	C(7) - C(4) - C(3) - C(12)	32.9(2)
C(7) - C(4) - C(5) - C(6)	145.4(2)	C(7) - C(4) - C(5) - C(16)	-40.9(2)
C(4) - C(5) - C(6) - C(1)	-1.4(1)	C(4) - C(5) - C(16) - O(1)	-35.6(2)
C(4) - C(5) - C(16) - N(1)	144.4(2)	C(6) - C(5) - C(16) - O(1)	136.9(2)
C(6) - C(5) - C(16) - N(1)	-43.1(2)	C(16) - C(5) - C(6) - C(1)	-174.4(2)
C(1) - C(7) - C(4) - C(1)	0.0(1)	C(4) - C(7) - C(1) - C(2)	-100.2(2)
C(4) - C(7) - C(1) - C(6)	97.8(2)		

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)	112.2(1)	C(2) - C(1) - C(7)	123.9(1)
C(4) - C(1) - C(6)	112.3(1)	C(4) - C(1) - C(7)	57.5(1)
C(6) - C(1) - C(7)	121.7(1)	C(1) - C(2) - C(3)	112.8(2)
C(1) - C(2) - C(8)	119.3(1)	C(3) - C(2) - C(8)	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)	114.9(1)
C(1) - C(4) - C(5)	111.4(1)	C(1) - C(4) - C(7)	57.8(1)
C(3) - C(4) - C(5)	112.5(1)	C(3) - C(4) - C(7)	123.2(1)
C(5) - C(4) - C(7)	122.3(2)	C(4) - C(5) - C(6)	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(10C)	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(11C)	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)	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)	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)	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)	108.0(49)

1g, 3g 間の相互変換—¹H NMR 測定および UV/Vis スペクトル測定

3g (7mg, 10 μ mol)の CD₂Cl₂ 溶液(0.5ml)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。**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 ϵ を決定した。

1g の単離と X 線構造解析

3g (4mg, 6 μ mol)のベンゼン溶液(3ml)を側管のついたガラス管に加え、freeze-pump-thaw cycle(x3)の後、減圧下で封管した。45°Cで 16 時間加熱することで **1g** へと変換した後、側管を 0°C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°C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°Cで X 線構造解析を行った。

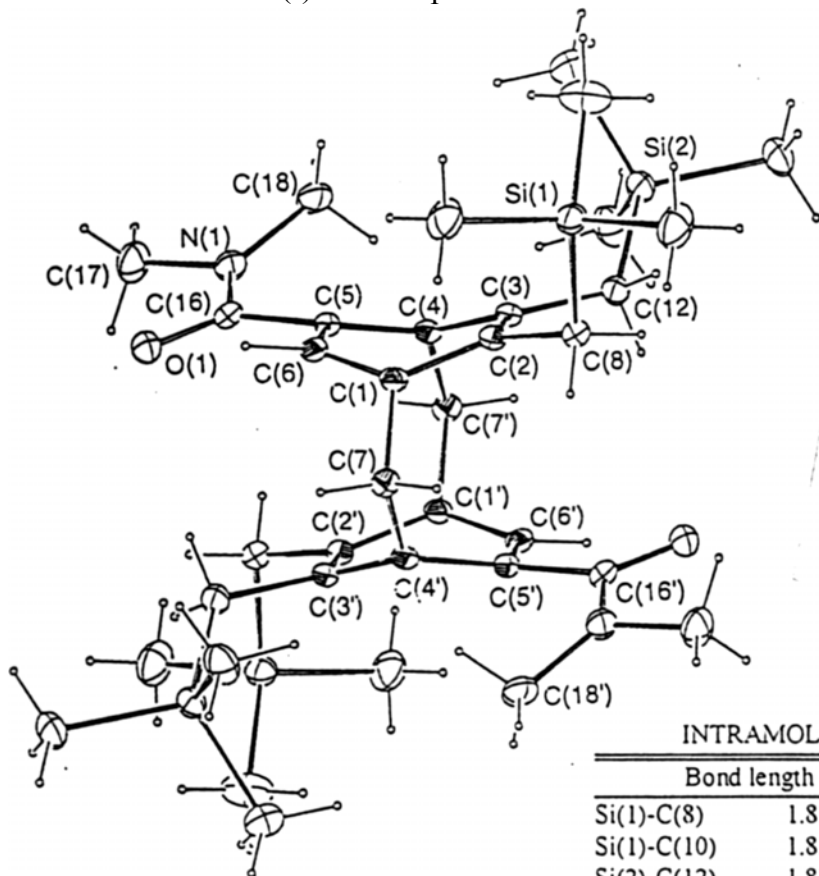
同様の操作は **3g** の ether / hexane 溶液に対しても行い、この場合は溶媒を含まない monoclinic, P2₁/n の結晶が得られたが、きれいな単結晶とはいえず、X 線構造解析には不適であった。

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: C₃₆H₆₂N₂O₂Si₄·C₆H₆, M 745.36, 0.40 x 0.40 x 0.10 mm³, triclinic P_1 bar, a = 9.564(3) \AA , b = 10.156(5) \AA , c = 12.299(5) \AA , α = 98.86(4)°, β = 108.85(3)°, γ = 98.51°, V = 1092(1) \AA^3 , ρ_{calcd} (Z = 1) = 1.134 g cm⁻³. A total of 3640 unique data ($2\theta_{\max}$ = 52°) was measured at T = 203 K with ω - 2θ scan mode (Mo-K α radiation, λ = 0.71073 \AA). 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

reflections with $I > 3\sigma(I)$ and 260 parameters. Residual electron density is $0.37 \text{ e } \text{Å}^{-3}$;



INTRAMOLECULAR BOND LENGTHS

Bond length limits based on covalent radii

Si(1)-C(8)	1.870(4)	Si(1)-C(9)	1.875(7)
Si(1)-C(10)	1.859(7)	Si(1)-C(11)	1.877(7)
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)	1.396(6)
C(2)-C(8)	1.516(6)	C(3)-C(4)	1.422(6)
C(3)-C(12)	1.525(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(8)-H(8A)	0.960(4)
C(8)-H(8B)	0.960(4)	C(9)-H(9A)	0.960(6)
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(14)-H(14A)	0.960(6)
C(14)-H(14B)	0.960(6)	C(14)-H(14C)	0.960(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)

FRACTIONAL ATOMIC COORDINATES & U(iso)

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(3)
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(4)	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(2)
C(21)	0.3682(8)	-0.5856(7)	0.4924(7)	0.079(2)
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	0.05(2)
H(8A)	0.51270	-0.06453	0.71782	0.03(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	0.13(6)
H(11C)	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)
H(13B)	-0.00528	-0.43030	0.71499	0.03(3)
H(13C)	0.00582	-0.34830	0.83709	0.13(4)
H(14A)	0.14605	-0.69644	0.77992	0.23(8)
H(14B)	0.32055	-0.64424	0.80952	0.8(6)
H(14C)	0.20425	-0.61824	0.69642	0.10(3)
H(15A)	0.15922	-0.56427	1.01994	0.13(6)

H(15B)	0.23462	-0.40977	1.06474	0.09(2)
H(15C)	0.33182	-0.51657	1.04734	0.29(9)
H(17A)	0.04410	-0.01310	1.26995	0.3(1)
H(17B)	0.03750	0.10530	1.20385	0.13(4)
H(17C)	0.18840	0.09840	1.30025	0.19(6)
H(18A)	0.02625	-0.22346	1.13025	0.27(9)
H(18B)	0.16445	-0.20696	1.09325	0.11(3)
H(18C)	0.01475	-0.17016	1.01895	0.23(7)
H(19)	0.67638	-0.38360	0.68438	0.11(3)
H(20)	0.45942	-0.52498	0.67275	0.5(3)
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)	0.034(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)

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

INTRAMOLECULAR BOND ANGLES

Bond length limits based 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)	110.4(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)	119.3(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)	117.9(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)	119.4(4)	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)	119.2(4)	C(5)-C(6)-H(6)	119.2(4)
C(1)-C(7)-H(7A)	112.1(4)	C(1)-C(7)-H(7B)	112.0(4)
C(4)-C(7)-H(7A)	112.1(4)	C(4)-C(7)-H(7B)	111.9(4)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.0(4)	Si(1)-C(8)-H(8A)	108.6(3)
Si(1)-C(8)-H(8B)	108.5(3)	C(2)-C(8)-H(8A)	108.7(4)
C(2)-C(8)-H(8B)	108.3(4)	H(8A)-C(8)-H(8B)	109.0(4)
Si(1)-C(9)-H(9A)	108.1(5)	Si(1)-C(9)-H(9B)	109.8(5)
Si(1)-C(9)-H(9C)	110.0(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	109.9(6)
H(9A)-C(9)-H(9C)	110.0(7)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.0(6)
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(6)
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(6)
Si(1)-C(11)-H(11C)	109.3(5)	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.3(7)
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.3(7)	H(11B)-C(11)-H(11C)	109.0(7)
Si(2)-C(12)-H(12A)	106.5(3)	Si(2)-C(12)-H(12B)	106.6(3)
C(3)-C(12)-H(12A)	106.4(4)	C(3)-C(12)-H(12B)	106.4(4)
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.0(5)	Si(2)-C(13)-H(13A)	111.3(5)
Si(2)-C(13)-H(13B)	109.1(4)	Si(2)-C(13)-H(13C)	109.0(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)	110.5(4)
H(14A)-C(14)-H(14B)	110.4(5)	H(14A)-C(14)-H(14C)	110.4(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)	119.3(8)	C(19)-C(21)-H(21)	120.9(8)
C(20)-C(21)-H(21)	120.8(8)		

INTRAMOLECULAR TORSION ANGLES

Bond length limits based on covalent radii

C(9) - Si(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)	28.2(4)
C(6) - C(1) - C(2) - C(8)	158.7(5)	C(7) - C(1) - C(2) - C(3)	124.9(5)
C(7) - C(1) - C(2) - C(8)	-48.0(4)	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)	28.9(4)	C(2) - C(3) - C(12) - Si(2)	-140.2(5)
C(4) - C(3) - C(12) - Si(2)	51.1(4)	C(12) - C(3) - C(4) - C(5)	-162.4(5)
C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	-29.5(4)	C(3) - C(4) - C(5) - C(16)	165.3(6)
C(7) - C(4) - C(3) - C(2)	-120.2(5)	C(7) - C(4) - C(3) - C(12)	48.6(4)
C(7) - C(4) - C(5) - C(6)	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)	0.9(8)
C(9) - Si(1) - C(8) - H(8A)	-60.9(4)	C(9) - Si(1) - C(8) - H(8B)	-179.3(4)
C(8) - Si(1) - C(9) - H(9A)	179.9(6)	C(8) - 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(9A)	61.8(5)
C(10) - Si(1) - C(9) - H(9B)	-58.1(5)	C(10) - Si(1) - C(9) - H(9C)	-178.1(6)
C(9) - Si(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) - Si(1) - C(10) - H(10C)	178.7(7)
C(10) - Si(1) - C(11) - H(11A)	-59.7(6)	C(10) - Si(1) - C(11) - H(11B)	180.0(7)
C(10) - Si(1) - C(11) - H(11C)	60.7(6)	C(13) - Si(2) - C(12) - H(12A)	-76.7(4)
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)	C(12) - Si(2) - C(15) - H(15A)	180.0(6)
C(12) - Si(2) - C(15) - H(15B)	59.1(4)	C(12) - Si(2) - C(15) - H(15C)	-59.1(4)
C(14) - Si(2) - C(13) - H(13A)	63.5(5)	C(14) - Si(2) - C(13) - H(13B)	-57.0(5)
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) - Si(2) - C(15) - H(15C)	175.3(5)
C(15) - Si(2) - C(14) - H(14A)	58.1(4)	C(15) - Si(2) - C(14) - H(14B)	-61.6(5)
C(15) - Si(2) - C(14) - H(14C)	177.8(5)	C(14) - Si(2) - C(15) - H(15A)	-63.1(5)
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)	12.6(5)	C(18) - N(1) - C(17) - H(17B)	-108.8(6)
C(18) - N(1) - C(17) - H(17C)	133.9(6)	C(17) - N(1) - C(18) - H(18A)	-13.8(5)
C(17) - N(1) - C(18) - H(18B)	-136.0(6)	C(17) - N(1) - C(18) - H(18C)	108.7(6)
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)	154.9(5)
C(3) - C(2) - C(8) - H(8A)	-135.8(6)	C(3) - C(2) - C(8) - H(8B)	-17.5(4)
C(2) - C(3) - C(12) - H(12A)	-18.4(4)	C(2) - C(3) - C(12) - H(12B)	97.7(5)
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(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)	-179.7(12)

Δ 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		
10	600	0.0553	15.17%	84.83%	0.1645382		
20	1200	0.0998	27.38%	72.62%	0.3199294		
30	1800	0.1421	38.98%	61.02%	0.494049		
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(-ln(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					

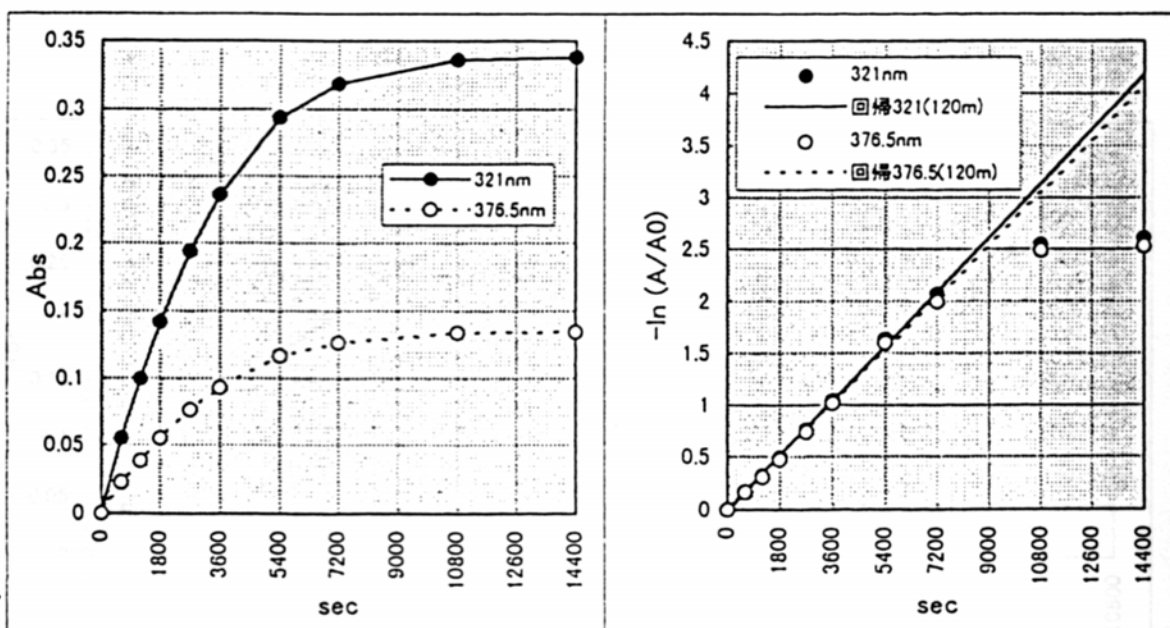
T = 55 °C
328 K

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln(kh/k_bT) = 24.594 \pm 0.017 \text{ kcal/mol (319nm)}$$

$$24.614 \pm 0.021 \text{ kcal/mol (376.5nm)}$$

$$t_{1/2} = 2381.91 \text{ sec} = 39.699 \pm 1.05 \text{ min (319nm)}$$

$$2457.19 \text{ sec} = 40.953 \pm 1.31 \text{ min (376.5nm)}$$

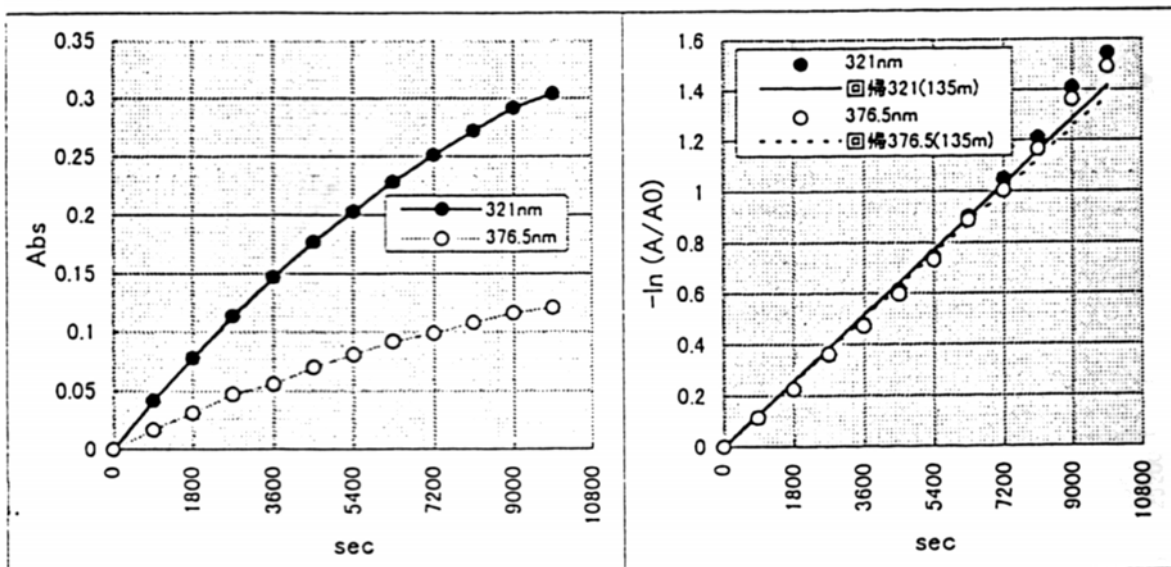


ΔG(48°C)

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		
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
 $\Delta G^\ddagger = -RT \ln(kh/k_bT) = 24.508 \pm 0.020$ kcal/mol (319nm)
 $ = 24.527 \pm 0.016$ kcal/mol (376.5nm)
 $t_{1/2} = 4843.12$ sec = 80.719 ± 2.56 min (319nm)
 $\phantom{t_{1/2}} = 4988.23$ sec = 83.137 ± 2.07 min (376.5nm)

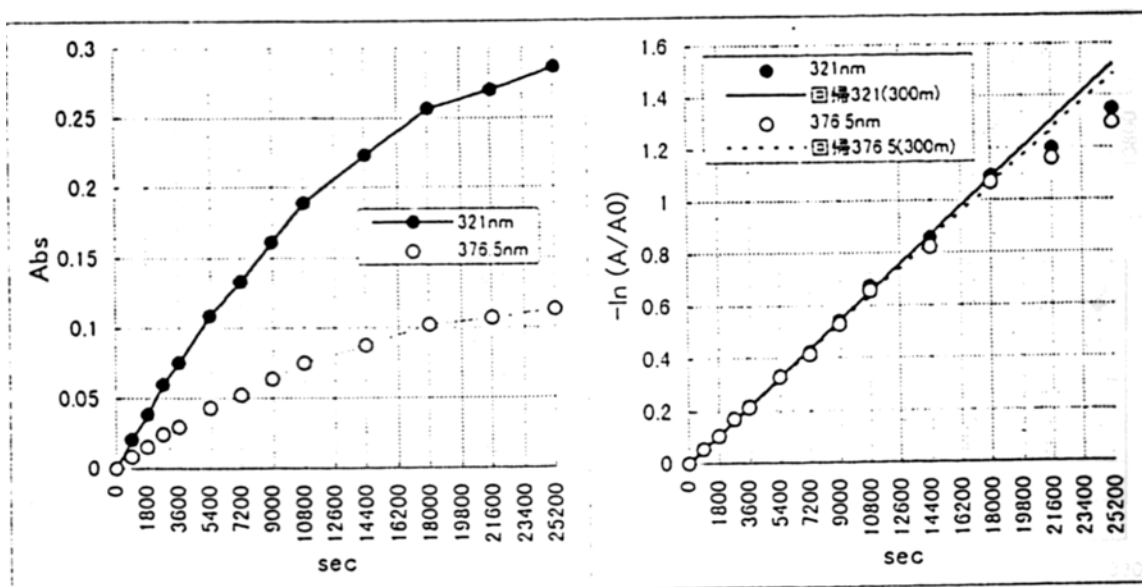


$\Delta G(40^\circ\text{C})$

x(min)	x(sec)	321nm	[1.1]	渡環	$(-\ln(A/A_0))$	k	重相関 R
0	0	0	0.00%	100.00%	0		
15	900	0.0207	5.36%	94.64%	0.055045		
30	1800	0.0388	10.04%	89.96%	0.105792		
45	2700	0.0598	15.47%	84.53%	0.16809		
60	3600	0.0751	19.43%	80.57%	0.216054		
90	5400	0.1088	28.15%	71.85%	0.33059		
120	7200	0.1329	34.39%	65.61%	0.421374		
150	9000	0.1613	41.73%	58.27%	0.540143		
180	10800	0.1892	48.95%	51.05%	0.672406		
240	14400	0.2228	57.65%	42.35%	0.859096	6.03E-05	0.999471
300	18000	0.2565	66.36%	33.64%	1.089597	6.04E-05	0.999688
360	21600	0.2698	69.81%	30.19%	1.197525	5.86E-05	0.99775
420	25200	0.2862	74.05%	25.95%	1.348966		
max		0.3865					

x(h)	x(sec)	376.5nm	[1.1]	渡環	$(-\ln(A/A_0))$	回帰直線	重相関 R
0	0	0	0.00%	100.00%	0		
15	900	0.0082	5.27%	94.73%	0.054174		
30	1800	0.0154	9.90%	90.10%	0.104289		
45	2700	0.0243	15.63%	84.37%	0.169923		
60	3600	0.0297	19.10%	80.90%	0.211952		
90	5400	0.0434	27.91%	72.09%	0.327254		
120	7200	0.0524	33.70%	66.30%	0.410946		
150	9000	0.0636	40.90%	59.10%	0.525945		
180	10800	0.0748	48.10%	51.90%	0.655907		
240	14400	0.0872	56.08%	43.92%	0.822736	5.85E-05	0.998991
300	18000	0.102	65.59%	34.41%	1.066964	5.88E-05	0.999368
360	21600	0.1066	68.55%	31.45%	1.156868	5.69E-05	0.997143
420	25200	0.1129	72.60%	27.40%	1.294791		
max		0.1555					

$T = 40^\circ\text{C} \quad 313 \text{ K}$
 $\Delta G^\ddagger = -RT \ln(k_f/k_bT) = 24.418 \pm 0.007 \text{ kcal/mol} \quad (319\text{nm})$
 $24.435 \pm 0.010 \text{ kcal/mol} \quad (376.5\text{nm})$
 $t_{1/2} = 11472.1 \text{ sec} = 191.2 \pm 2.15 \text{ min} \quad (319\text{nm})$
 $11786.3 \text{ sec} = 196.44 \pm 3.13 \text{ min} \quad (376.5\text{nm})$



ΔG(30°C)

x(min)	x(sec)	321nm	[1.1]	濃環	(-ln(A/A0))	k	重相関R
0	0	0	0.00%	100.00%	0		
30	1800	0.0129	3.34%	96.66%	0.0339462		
60	3600	0.0249	6.44%	93.56%	0.0665932		
90	5400	0.0376	9.73%	90.27%	0.1023465		
120	7200	0.0471	12.19%	87.81%	0.1299525		
180	10800	0.0704	18.21%	81.79%	0.2010732	1.84E-05	0.99925
240	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]	濃環	(-ln(A/A0))	回帰直線	重相関R
0	0	0	0.00%	100.00%	0		
30	1800	0.0042	2.70%	97.30%	0.0273811		
60	3600	0.0088	5.66%	94.34%	0.058256		
90	5400	0.0142	9.13%	90.87%	0.0957604		
120	7200	0.0181	11.64%	88.36%	0.1237494		
180	10800	0.0282	18.14%	81.86%	0.2000992	1.72E-05	0.99828
240	14400	0.033	21.22%	78.78%	0.2385347	1.79E-05	0.99742
max		0.1555					

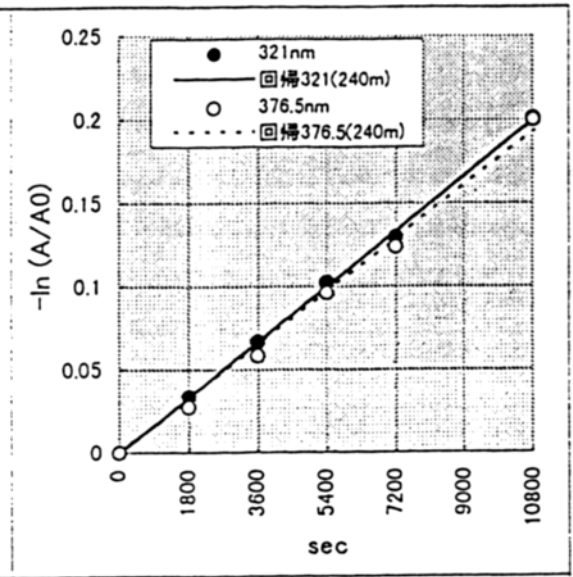
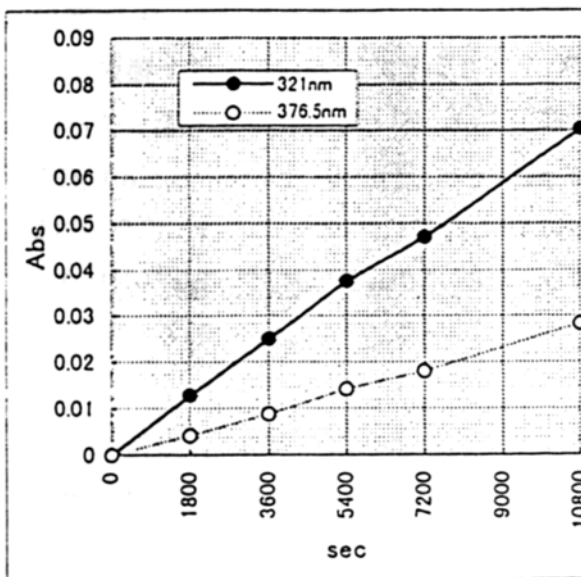
T = 30 °C 303 K

ΔG[‡] = -RT ln(kh/k_bT) = 24.331 ± 0.011 kcal/mol (319nm)

24.352 ± 0.031 kcal/mol (376.5nm)

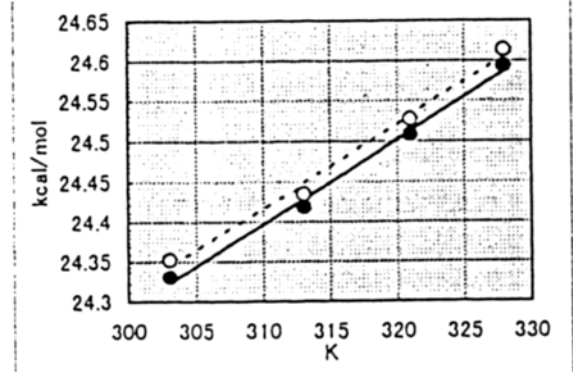
t_{1/2} = 37414.8 sec = 623.58 ± 11.38 min (319nm)

38710.6 sec = 645.18 ± 32.97 min (376.5nm)



K	321nm	376.5nm
328	24.59	24.614
321	24.51	24.527
313	24.42	24.435
303	24.33	24.352

傾き	0.011 ± 0.0026	0.0105 ± 0.0030
切片	21.14 ± 0.818	21.1622 ± 0.963
R	0.997	0.99549



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°C 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, 21 μ mol) の C₆D₆ 溶液(0.5ml) 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。10°C 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°C で 40 分および 40°C 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収率は 50% まで落ちていた。3h: ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 1.62 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.76 (dq, *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): δ = 0.81 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H), 1.10 (t, *J* = 7.3 Hz, 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, 4.6 Hz, 2H); IR (KBr) : 3440, 2940, 1478, 1424, 1304, 1234,

1050cm⁻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)、P₂O₅ (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°C 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 HCl_{aq.} (1.0L)に注いだ。CHCl₃ 抽出(x3)の後、有機層を 0.1N HCl_{aq.}, 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) : δ = 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 : δ = 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 HCl_{aq.} (350ml)に注いだ。CHCl₃ 抽出(x3)の後、有機層を 0.1N HCl_{aq.}, 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.

68 の合成

Mg (1.12g, 46.2mmol)、MeI (6.55g, 46.2mmol)より調整した MeMgI の ether (17.5ml)溶液へ **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 HCl_{aq.} (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% 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(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°C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°C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% NaHSO₃_{aq.} (x2), 5% NaHCO₃_{aq.} (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%)。 $^1\text{H NMR}$: δ = 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); $^{13}\text{C NMR}$: δ = 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 (CH_2Cl_2) : λ_{max} (ϵ) = 266 (11000), 275 (13000), 359(140); MS (FD) : m/z (%) : 306 (38) [$\text{M}^+ + 2$], 305 (100) [$\text{M}^+ + 1$], 304 (37) [M^+], 245 (43), 244 (33), 184 (35); HR-MS (FD) : calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6$ (MH) : 305.1025; found : 305.1046.

96 の合成

Pyrex ドーナツ型容器に **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 acetone 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。 $^1\text{H NMR}$: 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) [$\text{M}^+ + 1$], 500 (100) [M^+]; HR-MS (FD) : calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_2$: 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, \sim 5% H_2O , 2.77mmol) を加えた。室温で 30 分攪拌後、濃縮し、EtOAc、 H_2O 希釈したのち分液した。抽出 (EtOAc) 後、 H_2O , brine で洗い、 MgSO_4 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。 $^1\text{H NMR}$: **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); $^{13}\text{C NMR}$ (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 (NaCl): 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 C₂₀H₂₀O₆ : 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)へ **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 溶出により、**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%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(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%NaHCO₃aq., 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 C₃₂H₅₂O₆Si₂ : 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% 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(30% ether / hexane)により、**104b** (64mg, 87%)を無色油状物として得た。¹H NMR : (23°C) : δ = 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) : δ = 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°C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°C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% 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 (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, $J = 3.0\text{Hz}$, 1H), 6.35 (d, $J = 3.0\text{Hz}$, 1H), 6.37 (d, $J = 3.0\text{Hz}$, 1H), 6.53 (d, $J = 3.0\text{Hz}$, 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%)をとともに無色油状物として得た。**109b**(*out,out*) : ¹H NMR : $\delta = 0.00$ (s, 6H), 0.04 (s, 6H), 0.90 (s, 18H), 1.68 (dd, $J = 12.4, 8.3\text{Hz}$, 2H), 2.73 (dd, $J = 12.4, 7.4\text{Hz}$, 2H), 2.96 (dd, $J = 8.3, 7.4\text{Hz}$, 2H), 3.66 (s, 6H), 4.38 (s, 2H), 6.10 (d, $J = 2.7\text{Hz}$, 2H), 6.44 (d, $J = 2.7\text{Hz}$, 2H); **109b**(*in,out*) : ¹H NMR : $\delta = -0.01$ (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, $J = 9.9, 5.5\text{Hz}$, 1H), 1.80 (dd, $J = 12.9, 5.5\text{Hz}$, 1H), 2.30 (dd, $J = 12.9, 9.9\text{Hz}$, 1H), 2.83 (dd, $J = 9.9, 5.5\text{Hz}$, 1H), 2.89 – 2.99 (m, 2H), 3.64 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 3.98 (s, 1H), 4.34 (s, 1H), 6.09 (d, $J = 2.5\text{Hz}$, 1H), 6.33(d, $J = 2.5\text{Hz}$, 1H), 6.37 (d, $J = 2.5\text{Hz}$, 1H), 6.54 (d, $J = 2.5\text{Hz}$, 1H); **110b** : ¹H NMR $\delta = 0.02$ (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, $J = 1\text{Hz}$), 2.60 (dd, $J = 16.8, 2.5\text{Hz}$, 1H), 2.63 (dd, $J = 12.7, 7.4\text{Hz}$, 1H), 2.85 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 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, $J = 5.8\text{Hz}$, 1H), 6.22 (d, $J = 2.8\text{Hz}$, 1H), 6.40 (d, $J = 2.8\text{Hz}$, 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°C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°Cに冷却し、調整したばかりの PhSeNMe₂ (70 μ l)を加えた。−78°Cで1 時間攪拌後、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 : $\delta = 0.10$ (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, $J = 2.5\text{Hz}$, 2H), 6.59 (s, 2H), 6.76 (d, $J = 2.5\text{Hz}$, 2H); MS (FD) : m/z (%) : 582 (79) [M⁺], 525 (100).

trans-**46b** の光反応による **6b** の発生(UV/Vis スペクトル測定)

trans-**46b** の ether / isopentane(1:1, ca. 0.1M)溶液を石英セルに加え、freeze-pump-thaw cycle(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) : δ = 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); (CD₂Cl₂) : δ = 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. Rudziński, and E. Ōsawa, *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. Baldrige, 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_1 bar, $a = 9.564(3) \text{ \AA}$, $b = 10.156(5) \text{ \AA}$, $c = 12.299(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 98.86(4)^\circ$, $\beta = 108.85(3)^\circ$, $\gamma = 98.51^\circ$, $V = 1092(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{calcd}} (Z = 1) = 1.134 \text{ g cm}^{-3}$. A total of 3640 unique data ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$) was measured at $T = 203 \text{ K}$ with $\omega - 2\theta$ scan mode (Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). No absorption correction was applied ($\mu = 1.097 \text{ cm}^{-1}$). 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 $I > 3\sigma(I)$ and 260 parameters. Residual electron density is 0.37 e \AA^{-3} ;
- (b) Crystal data for **3g**: $C_{36}H_{62}N_2O_2Si_4$, M 667.24, 0.40 x 0.40 x 0.25 mm³, monoclinic $P2_1/n$, $a = 17.239(5) \text{ \AA}$, $b = 10.365(3) \text{ \AA}$, $c = 11.275(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.30(3)^\circ$, $V = 2006(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{calcd}} (Z = 2) = 1.105 \text{ g cm}^{-3}$. A total of 4358 unique data ($2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$) was measured at $T = 233 \text{ K}$ with $\omega - 2\theta$ scan mode (Mo-K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). No absorption correction was applied ($\mu = 1.734 \text{ cm}^{-1}$). 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 $I > 3\sigma(I)$ and 323 parameters. Residual electron density is 0.71 e \AA^{-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 data

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@chemcrs.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0.004-0.011 Å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 $(\alpha + \beta) = 44.6^\circ$ 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. Baldrige, 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 references 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, *Recueil 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¹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¹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¹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。