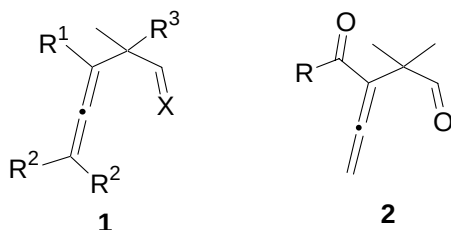


# 電子吸引性基を有するアレンとビニルのホモ共役系 化合物の光化学反応および関連反応

日大生産工(院) ○高橋 裕樹      日大生産工 津野 孝  
日大生産工 杉山 邦夫

【序】 演者らは、アレンとビニル基がホモ共役構造をとるアレニル(ビニル)メタン誘導体に関する光化学反応について検討を行っている<sup>1,2)</sup>。アレニル(ビニル)メタンの基本骨格上に種々の置換基を導入することにより、アレンとビニルの多重度に基づく励起準位が変化し、これら励起状態と基底状態の相関から多様な分子内環化付加反応、分子内転位反応が進行することが認められている。この内、アレン上にフェニル基を有した化合物(**1a,b**)では、三重項エネルギーレベルの高い増感剤を用いた場合、個々のクロモフォアの競争的な光化学反応が進行するが、あるエネルギー準位の範囲内にある増感剤を用いることで、競争的に進行した反応を化学選択的に制御できることを見出した<sup>1a,2c)</sup>。このように、三重項エネルギーレベル高い増感剤を用いた場合、隣接したクロモフォアが存在しながら、最低励起状態からの光化学反応が進行せず、競争反応となり、ある特定のエネルギー準位を持つ増感剤により制御できることは極めて興味深い。このような背景に基づき、



**a:**  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{Me}$ ,  
 $X = \text{C}(\text{COOMe})_2$

**b:**  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{Me}$ ,  
 $X = \text{C}(\text{CN})_2$

**c:**  $R^1 = \text{COOEt}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  
 $R^3 = \text{Me}$ ,  $X = \text{C}(\text{COOMe})_2$

**d:**  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ,  $R^3 = \text{trans-CH=CHMe}$ ,  $X = \text{C}(\text{COOMe})_2$

**a:**  $R = \text{Me}$   
**b:**  $R = \text{Ph}$

Scheme 1.

昨年度の学術講演会において、アレン部位を電子不足性にし励起準位と電荷密度との相関を調べる目的でアレン上に電子吸引性置換基であるエトキシカルボニル基を導入したアレニル(ビニル)メタン化合物(**1c**)の合成と一部のその光反応結果について報告した<sup>3)</sup>。今回、**1c**の増感反応の結果とともに、第3の $\pi$ 電子系導入することで、新たなエネルギー準位を発生させ3つの $\pi$ 電子系の相関を調べる目的でトリ- $\pi$ -メタン化合物(**1d**)の光化学反応の結果について報告する。また、新たに合成したアシル置換アレンアルデヒド(**2**)と塩基との反応について見出された反応についても合わせて報告する。

【実験】 **1c,d** は、既報に基づき合成した<sup>3)</sup>。

アシル置換アレンアルデヒドの合成(**2a,b**) : 6-Methyl-4-oxahepta-5-en-1-yne の THF 溶液に EtMgBr 滴下し Grignard 試薬を調製した。次いで無水酢酸の THF 溶液を  $-30^\circ\text{C}$  で 30 分かけて滴下し、室温に戻して更に 1 時間攪拌した。1M-NaOH 水溶液を加え、エーテル抽出した。濃縮残分を *o*-キシレンに溶解させ 5 時間加熱還流し、反応溶液を濃縮留去することで、**2a** (92%), **2b** (59%) を得た。

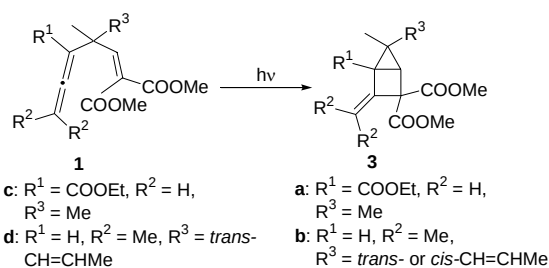
**1c,d** の光反応 : 直接照射では、石英ジャケット付 6-W 低圧水銀灯を用い、増感反応では、アセトン溶液中で 100-W 高圧水銀灯を用い照射した。生成物は TLC を用い単離した。

**2a** と NaOH との反応 : **2a** のアセトン溶液に 10% NaOH 水溶液を加え加熱還流した。反応溶液を塩酸で中和した後、エーテル抽出した。濃縮残分を真空蒸留し、更に、蒸留成分を TLC にかける生成物を単離した。

【結果・考察】 **1c,d** は、直接照射ならびに増感反応共に分子内[2+2]付加反応が進行し **3a,b** を与えた(Scheme 2)。直接照射より得た **3b** にはシクロプロパン環上で発生する *endo* と *exo* の二つ

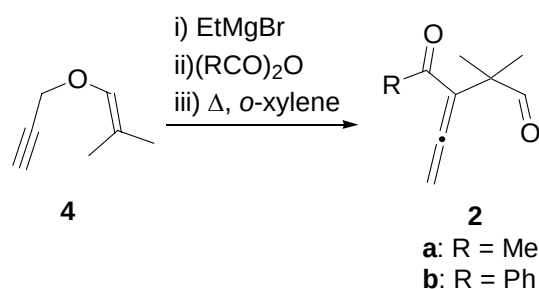
Photochemistry and Related Reactions of Homoconjugated Compounds between Vinyl and Allenyl Groups Substituted by Electron-withdrawing Groups

Hiroki TAKAHASHI, Takashi TSUNO and Kunio SUGIYAMA



Scheme 2.

の異性体が認められ、5位のプロペニル基は何れも**1d**の立体化学が保たれた *trans* 構造であった。これら異性体は、TLCにより単離できた(*exo* 体 5%, *endo* 体 16%)。一方、増感反応より得た**3b**は、4つの異性体が認められ、内二つは直接照射より得たものであった。残る化合物は、 $^1\text{H}$  NMRの解析より、プロペニル基が *cis* 型となる *endo* と *exo* 化合物であることが明らかとなった。これは、プロペニル基がアセトン増感を受けて異性化したものと考えられる。アレニル(ビニル)メタン化合物の分子内[2+2]付加反応は、電子不足ビニル部位の HOMO とアレンの HOMO の相関により進行するものと考えられている。**1c,d** 中の典型的なクロモフォアに関して PM3 分子軌道計算を行ったところ、前述の相関が起こることが可能であることが明らかとなったが、**1d** では、プロペニル基の方がアレンよりも低い準位にあり、プロペニル基と電子不足ビニル間での相関がより有利であることが示唆された(Figure 1)。しかし反応結果は、何れもアレンとの相関による付加反応であった。これは、アレン中央炭素が  $\text{sp}$  混成軌道をとるため、電子密度が高くなり、励起電子不足ビニルへの電子移動が起こりやすくなり、環化付加反応が進行したのと考えられる。



Scheme 3.

これまで検討を行ってきた、アレニル(ビニル)メタン化合物は、光吸収部位はビニル部位であった。そこでアレン部位の励起状態から起こる光反応について検討を行うため、アレン基上にアシル置換させた化合物の合成に向け検討を行った。前駆物質となるアシル置換アレンアルデヒド(**2**)は、エーテル(**4**)を  $\text{EtMgBr}$  で処理し、アルキニル Grignard 試薬とし、酸無水物と反応させることでアシル化させ、更に熱転位を起こ

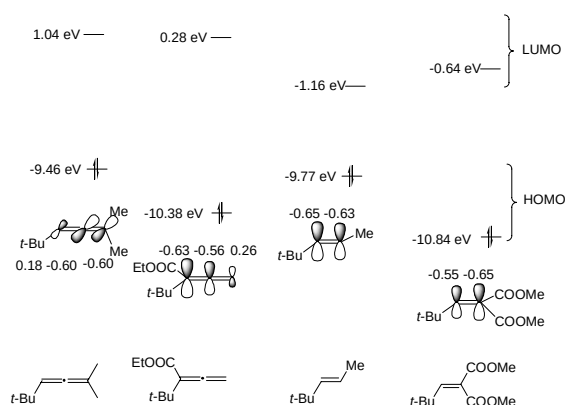
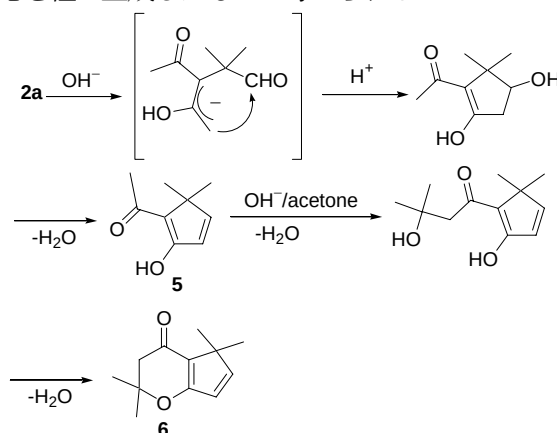


Figure 1. Molecular orbital correlation diagrams of model chromophores.

させることにより合成することができた (Scheme 3)。酸無水物の代わりに対応する酸塩化物との反応を行ったが、収率は前者の方法がより優れていた。四塩化チタン触媒を用いた**2a**とマロン酸エステルとの縮合反応を試みたが、原料回収であった。次に、**2a**とアセトンとの aldol 縮合について検討を行った。**2a**のアセトン溶液に 10%NaOH を加え縮合を試みたところ、目的とするエノン化合物は得られず、シクロペンタジエン(**5,6**)を得た(Scheme 4)。これは、水酸化物イオンのアレン中央炭素の Michael 付加反応を経て生成したものと考えられる。



Scheme 4.

#### 【参考文献】

- For reviews, see: a) Tsuno, T.; Sugiyama, K. In *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology 2<sup>nd</sup> Edition*, Horspool, W.; Lenci, F., Eds.; CRC Press: New York, 2004; Chap. 30, pp 30-1-30-15; b) Tsuno, T.; Sugiyama, K. In *Recent Research Developments in Organic Chemistry*, Pandalai, S. G., Ed.; Transworld Research Network: Trivandrum, 1999; Vol. 3, pp 435-453.
- a) Tsuno, T.; Sugiyama, K. *Heterocycles*, **2002**, 57, 2129-2135; b) Tsuno, T.; Yoshida, M.; Iwata, T.; Sugiyama, K. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 7681-7689; c) Tsuno, T.; Hoshino, H.; Okuda, R.; Sugiyama, K. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 4831-4840.
- 高橋, 津野, 杉山, 第36回日本大学生産工学部学術講演会講演概要, 107, 2003.