

光化学反応の教材化 (5) : 太陽光を活用する抗マラリア活性1,5-ジアリール -6,7-ジオキサビシクロ[3.2.2]ノナン類の合成

Photochemical reaction for experimental teaching material (5): Applications of sunlight-induced triphenylpyrylium salt-sensitized electron transfer photo-oxygenation reactions to the synthesis of antimalarial 1,5-diaryl-6,7-dioxabicyclo[3.2.2]nonanes

早川 潤^a・鎌田正喜^{a,*}・渡辺 輝^a・金 恵淑^b

Jun HAYAKAWA^a・Masaki KAMATA^{a,*}・Hikaru WATANABE^a・Hye-Sook KIM^b

Abstract: The photo-electron transfer oxygenation reaction catalyzed by triphenylpyrylium tetrafluoroborate (TPPBF₄) has been known to be an effective method for the synthesis of antimalarial 1,5-diaryl-6,7-dioxabicyclo[3.2.2]nonanes. In this paper the reaction was modified for teaching material of undergraduate chemical experiments without using expensive equipments. Various 2,6-diarylhepta-1,6-dienes **4a-c**, **4e** were efficiently oxygenated by TPPBF₄-sensitized photo-electron transfer reaction using sunlight to afford the corresponding antimalarial 1,5-diaryl-6,7-dioxabicyclo[3.2.2]nonanes **5a-c**, **5e**.

Key words: photochemical reaction using sunlight, photochemical reaction for experimental teaching material, single-electron transfer, photo-oxygenation, photo-electron transfer reaction, triphenylpyrylium tetrafluoroborate, 2,6-diarylhepta-1,6-dienes, 1,5-diaryl-6,7-dioxabicyclo[3.2.2]-nonanes, antimalarial cyclic peroxides, antimalarials.

1. はじめに

我々は、“2, 4, 6-トリフェニルピリリウム塩や9, 10-ジシアノアントラセンなどの可視光吸収型の光増感剤を用いた新規光化学反応の開発およびその活用”を旨とし、合成化学的に有用な種々の新規反応を開発してきた[1]。例えば、チオアセタールやヒドラゾンからカルボニル化合物への官能基変換(脱保護反応)が、これまで例のない光化学的手法によって達成できることを報告した[1a-b, 2a-d]。すなわち、2, 4, 6-トリフェニルピリリウム塩(TPPC10₄, TPPBF₄など)のような光励起状態で高い電子酸化力を有する電子移動型光増感剤(光触媒)を用いて酸素存在下に光照射を行うことにより、チオアセタールやヒドラゾンを対応するカルボニル化合物に効率よく変換できるというものである(Scheme 1, 2)。チオアセタールやヒドラゾンは、ケトンやアルデヒドなどのカルボニル保護基として合成反応上重要な化合物である。特にチオアセタールはアセタールとは異なり、酸や塩基に対して丈夫なため、その脱保護反応は水銀化合物などの酸化数の高い重金属化合物を使用するのが一般的である[3]。人体や自然環境に好ましくない水銀化合物を使用する従来型の脱保護反応に比べて、我々が開発したチオアセタールやヒドラゾンの光脱保護反応は、化学的側面からだけでなく、自然環境への負荷低減の観点からも安全かつ有用なものである。その理由として、①ピリリウム塩(TPPC10₄, TPPBF₄など)は水銀化合物に比べ毒性が少なく、基質に対して5~10 mol%程度の触媒量の使

2021.10.25 受理

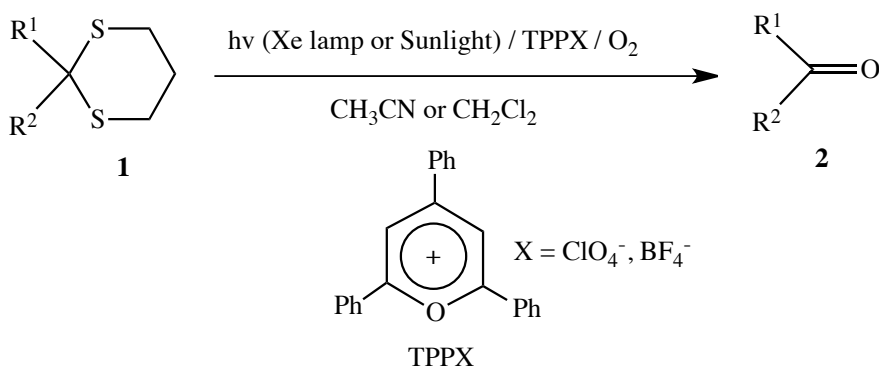
^a 新潟大学教育学部化学教室 : Department of Chemistry, Faculty of Education, Niigata University, Niigata 950-2102, Japan.

^b 岡山大学大学院薬学研究科 : Faculty of Pharmaceutical Sciences, Graduate School of Medicine, Dentistry and Pharmaceutical Sciences, Okayama University, Okayama, 700-8530, Japan.

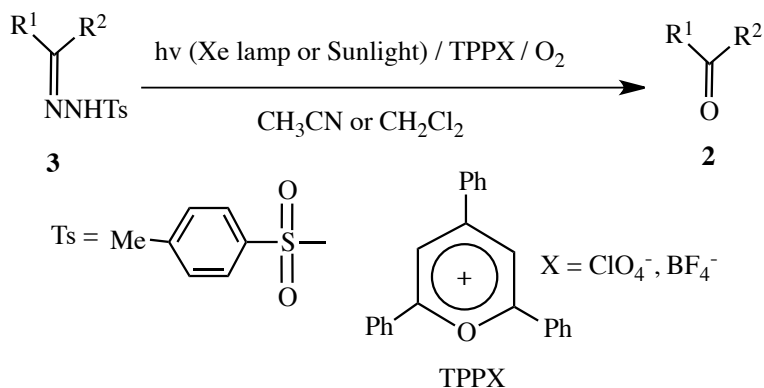
用で済むこと。②水銀化合物（チオアセタールに対して 200 mol%以上が必要）を使用しないため人体にも自然環境にも安全かつグリーンな反応であること。③ピリリウム塩が可視光領域に吸収を持ち（ピリリウム塩の色は黄色）、無尽蔵にある太陽光を光源として利用できるため特殊な光源を必要としないこと、などが挙げられる。

一方、光化学反応として大学の学生実験に利用されているものは、ベンゾピナコールの光化学的合成のみである。ベンゾピナコールの合成は、光エネルギーによって化学反応を推進できるという新たな側面を教授できる教材として重要であるが [4]、これ以外の光化学反応が学生実験の教材として取り上げられることはほとんどなかった [2e]。大学の講義で光化学反応が扱われないことや実験教材化された光化学反応がないことが理由である。また、光化学実験を行うには高価で特殊な光源や光反応装置を必要とすることも敬遠される理由になっている。

(Scheme 1) Sunlight-induced triphenylpyrylium salt-sensitized electron-transfer photo-deprotection of 1,3-dithianes

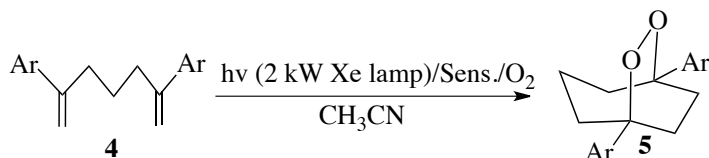


(Scheme 2) Sunlight-induced triphenylpyrylium salt-sensitized electron-transfer photo-deprotection of tosylhydrazones



これまで我々は光化学反応を有機合成反応に活用するという立場から、可視光を吸収する増感剤である 2,4,6-トリフェニルピリリウム塩（TPPClO₄、TPPBF₄など）を触媒に用いた新しい光化学反応の開発を行ってきた [1]。その成果として、チオアセタールやヒドラゾンからカルボニル化合物への官能基変換（脱保護反応）がキセノンランプを光源に用いた光化学的手法により、触媒的に進行することを発見するとともに [1a-b, 2a-d]、キセノンランプの代わりに太陽光を光源として利用することにより、この新規な光化学反応が学生実験の教材として利用できることを提案した (Scheme 1 [2a-b], Scheme 2 [2c-d])。

他方、我々はピリリウム塩 (TPPC10₄, TPPBF₄ など) の高い一電子酸化力を利用して光電子移動酸化反応を実施することにより、2,6-ジアリール-1,6-ヘプタジエン **4** や 2,5-ジアリール-1,5-ヘキサジエン **6** が、それぞれ 1,5-ジアリール-6,7-ジオキサビシクロ[3.2.2]ノナン **5** や 1,4-ジアリール-2,3-ジオキサビシクロ[2.2.2]オクタン **7** へ1段階で変換できることを見出すとともに (Table 1 [1c], Table 2), それらが高い抗マラリア活性を持つことを明らかにした (Table 3 [1c-d])。光電子移動によって発生するジエン (**4**, **6**) のラジカルカチオンが分子内のジエン両末端でC-C結合環化して、さらに三重項酸素と付加環化することにより双環式環状過酸化物がワンポットで合成できるというものである (Scheme 3)。



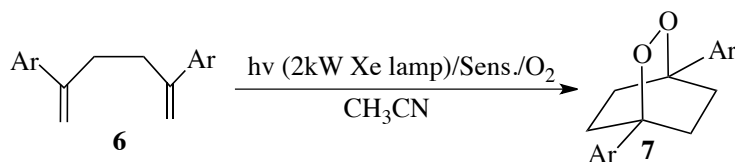
a: Ar = *p*-FC₆H₄, **b:** Ph, **c:** *p*-MeC₆H₄, **d:** *p*-MeOC₆H₄
Sens. = sensitizer: TPPBF₄ or 9,10-dicyanoanthracene (DCA)

Table 1. TPPBF₄-sensitized electron-transfer photo-oxygenation of 2,6-diarylhepta-1,6-dienes **4** using 2 kW Xe lamp^a

Run	4 ^b	Sens. ^c	Irradiation time (min.)	Yield of 5 (%) ^d
1	4a	TPPBF ₄	50	33
2	4b	TPPBF ₄	65	44
3	4c	TPPBF ₄	20	58
4	4d	DCA	15	87

^aReference 1c. ^b**4** = 0.50 mmol, CH₃CN = 50 mL, irradiated by a 2kW Xe lamp ($\lambda > 360$ nm).

^cTPPBF₄ = 0.05 mmol, DCA = 0.0125 mmol. ^dIsolated yield by silica gel TLC.



a: Ar = *p*-FC₆H₄, **b:** Ph, **c:** *p*-MeC₆H₄, **d:** *p*-MeOC₆H₄
Sens. = sensitizer: TPPBF₄ or 9,10-dicyanoanthracene (DCA)

Table 2. TPPBF₄-sensitized electron-transfer photo-oxygenation of 2,5-diarylhexa-1,5-diene **6** using 2kW Xe lamp

Run	6 ^a	Sens. ^b	Irradiation time (min.)	Yield of 7 (%) ^c
1	6a	TPPBF ₄ /biphenyl	17	54
2	6b	TPPBF ₄ /biphenyl	15	60
3	6c	TPPBF ₄	17	61
4	6d	DCA	5	85

^a**6** = 0.50 mmol, CH₃CN = 50 mL, irradiated by a 2kW Xe lamp ($\lambda > 360$ nm).

^bTPPBF₄ = 0.05 mmol, biphenyl (co-sensitizer) = 1.50 mmol, DCA = 0.0125 mmol.

^cIsolated yield by silica gel TLC.

環状過酸化合物 **5**, **7** は、比較的高い抗マラリア活性および選択毒性比を持っており、特に **5b** は、最も効果的なマラリア治療薬として知られるアルテミシニンの1/10の抗マラリア活性と1/4の選択毒性比を持つため、抗マラリア剤開発のためのリード化合物になり得るものである。光化学反応を利用することにより薬理活性のある有機化合物が容易に合成できるため、これを学生実験に導入し、体験させることは光化学反応の有用性を知る上で意義あるものと考えている。

(Scheme 3) Reaction mechanism for the TPPBF₄-sensitized electron-transfer photo-oxygenation of 1,6-dienes **4** and 1,5-dienes **6**

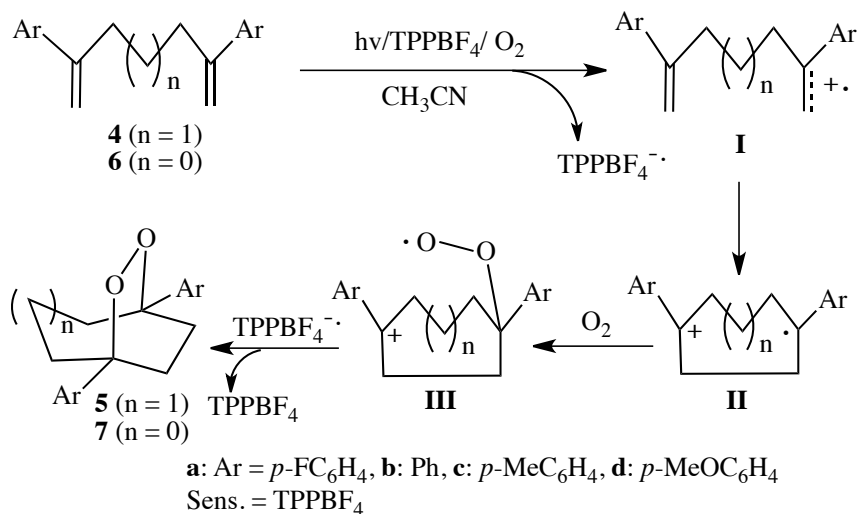


Table 3. *In vitro* antimalarial activity of cyclic peroxides **5** and **7** against *P. falciparum* (FCR-3 strain) and cytotoxicity against FM3A cells

compound	EC ₅₀ (nM)		Selectivity ^c	Reference
	<i>P. falciparum</i> ^a	FM3A ^b		
5a	250	15000	60	[1c]
5b	90	27000 (59%) ^d	>300	[1c]
5c	160	16000 (59%) ^d	>100	[1c]
5d	160	16000 (83%) ^d	>100	[1c]
7a	560	18000 (61%) ^d	>32	[1d]
7b	1000	32000 (60%) ^d	>32	[1d]
7c	500	1700	3.4	[1d]
7d	1200	18000 (88%) ^d	>15	[1d]
Artemisinin	7.8	10000	1280	[1d, 1e]
Chloroquine	18	32000	1780	[1d, 1e]

^aChloroquine-sensitive (FCR-strain). ^bMouse mammary tumor FM3A cells in culture as a control for mammalian cell cytotoxicity. ^cSelectivity = (EC₅₀ value for FM3A)/(EC₅₀ value for *P. falciparum*).

^dGrowth percent at the concentration indicated.

本研究では、化学専攻学生が利用できる光化学反応実験の開発及び機器分析実験の利用を推進する目的で、抗マラリア活性な環状過酸化物である 1,5-ジアリール-6,7-ジオキサビシクロ[3.2.2]ノナン **5** の合成に焦点を絞り、高価で特殊な装置や器具を使用することなく、太陽光を利用して **5** が合成できるよう教材化に取り組むことにした。その結果、ピリリウム塩 (TPPBF₄) を触媒に用いて太陽光を照射する光化学反応 (光電子移動酸化反応) を行うことにより、種々の 2,6-ジアリール-1,6-ヘプタジエン **4a-c**, **4e** を対応する 1,5-ジアリール-6,7-ジオキサビシクロ[3.2.2]ノナン **5a-c**, **5e** に効率良く変換できることを見出すとともに、核磁気共鳴スペクトル (¹H-NMR スペクトル) や赤外吸収スペクトル (IR スペクトル)、さらには紫外可視吸収スペクトル (UV スペクトル) を用いる機器分析実験を併用することにより、この光化学反応をより総合的な実験として教材化することができたので報告する。

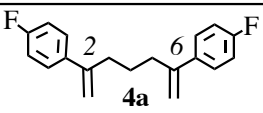
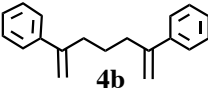
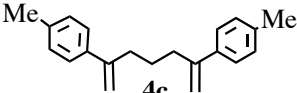
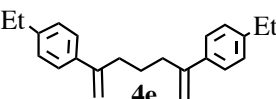
2. 本論

本研究では、太陽光を利用する光電子移動酸化反応によって 2,6-ジアリール-1,6-ヘプタジエン類 **4a-c**, **4e** が、対応する 1,5-ジアリール-6,7-ジオキサビシクロ[3.2.2]ノナン **5a-c**, **5e** へ変換できるかどうか、その可能性や最適条件を探索することにした。最も重要なことは、実験室で使用するキセノンランプ ($\lambda > 290$ nm) やライオネットランプ (350 nm を中心とする光) を光源とする場合と同様に屋外での太陽光の照射によって目的とする光化学反応が進行し、**5a-c**, **5e** が生成するかどうかである。

1,6-ヘプタジエン類 **4a-c** の光電子移動酸化反応については先述したように 2 kW キセノンランプを光源に使用した結果を報告済みであるが (Table 1 [1c]), 本研究では、ジエン **4a-c** 以外に *p*-エチルフェニル基置換ジエン **4e** も含めた基質の検討やスモールスケールの実験を学生実験に導入することを想定して、0.20 mmol のジエン **4a-c**, **4e** をアセトニトリル (20 mL) あるいはジクロロメタン (20 mL) を溶媒にして太陽光による光化学反応を検討することにした。また、太陽光との比較のためライオネット光照射装置 (PRP-3500 ランプ, 2W x 15 本 = 30 W, 350 nm を中心とする 310-420 nm の光を放射) を光源とする実験 (光源以外の基質やピリリウム塩, 補助増感剤および溶液濃度はすべて同一条件) も新たに実施することにした。

一電子移動を経由する光酸化反応を検討するにあたって、合成したジエン **4a-c**, **4e** の酸化電位を測定したところ、1.55~1.81 V (vs. SCE) と比較的低い酸化電位であった (Table 4)。トリフェニルピリリウムテトラフルオロボレート (TPPBF₄) の光励起状態での一電子酸化力が約 2.5 V (vs. SCE in CH₃CN) であることを考慮すると、ジエン **4a-c**, **4e** と光励起状態の TPPBF₄ との電子移動が容易に進行することが確認できた。

Table 4. Oxidation potentials of 2,6-diarylhepta-1,6-dienes **4**

4	E _p ^{ox} / V vs. SCE ^a (scan rate 100 mV/sec.)
	1.81
	1.81
	1.55
	1.65

^aMeasured by cyclic voltammetry at a platinum electrode in CH₃CN with 0.1 M Et₄NClO₄ as a supporting electrolyte.

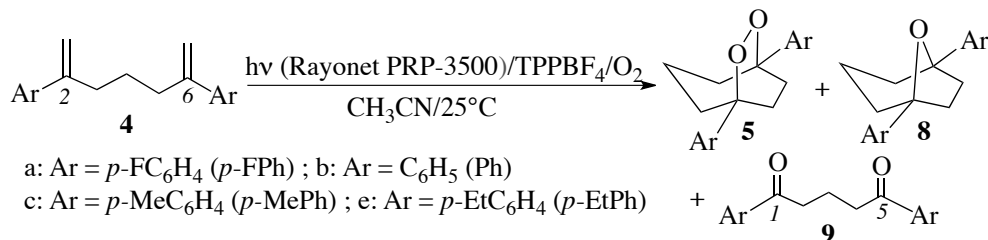


Table 5. TPPBF₄-sensitized electron-transfer photo-oxygenation of 2,6-diarylhepta-1,6-dienes **4** using Rayonet photoreactor

Run ^a	Conditions	Irrad. time (min.)	Conv. (%) ^c	Yield of product (%) ^b		
				5	8	9
1	4a /TPPBF ₄ /Bip	10	98	49	10	2
2	4a /TPPBF ₄	10	26	15	6	1
3	4b /TPPBF ₄ /Bip	10	97	43	8	4
4	4b /TPPBF ₄	10	39	13	6	3
5	4c /TPPBF ₄ /Bip	8	100	71	9	1
6	4c /TPPBF ₄	8	73	41	8	1
7	4e /TPPBF ₄ /Bip	8	100	57	8	2
8	4e /TPPBF ₄	8	80	48	7	1

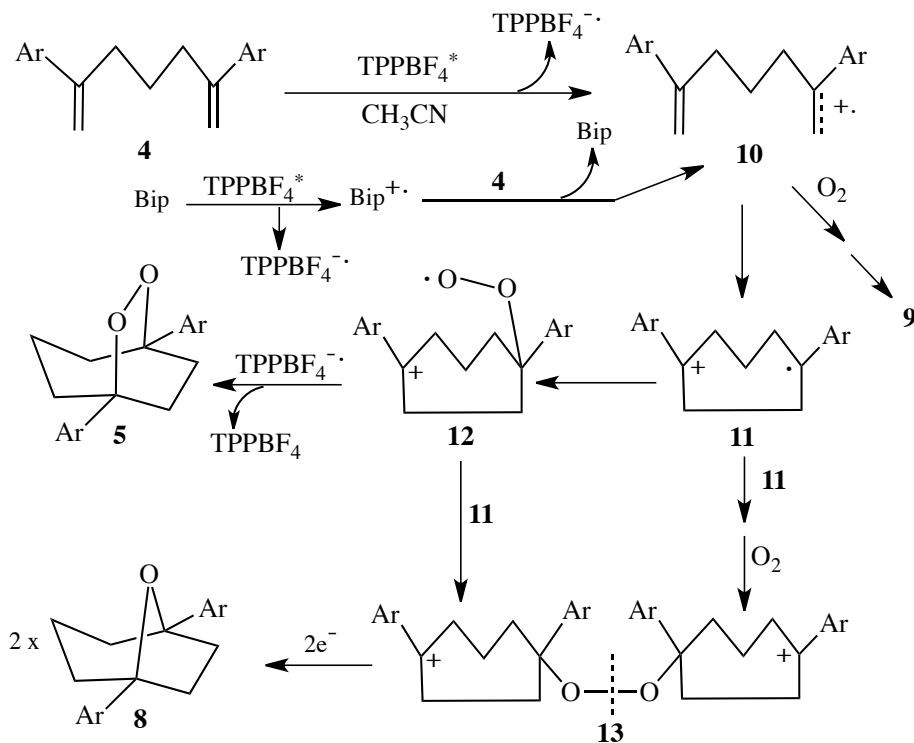
^a**4** = 0.20 mmol, TPPBF₄ = 0.04 mmol, dry CH₃CN = 20 ml, biphenyl (Bip) = 0.60 mmol, 25°C; Rayonet Photoreactor: lamp PRP-3500 (310-420 nm) = 30 W (2W x 15); 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octane (DABCO, 0.04 mmol) was added after the photoreaction. ^bIsolated yield by TLC.

次に、ジエン **4a-c**, **4e** と TPPBF₄ の光電子移動酸素化反応について、まず実験室内で容易に検討できるライオネット光化学反応装置 (PRP-3500 ランプ, 2W x 15 本 = 30 W, 350 nm を中心とする 310-420 nm の光を放射) を利用して光反応を実施することにした。ジエン **4a-c**, **4e** の 0.20 mmol に対して 0.04 mmol (**4** に対して 20 mol%) のピリリウム塩 (TPPBF₄) をアセトニトリル (20 mL) あるいはジクロロメタン (20 mL) に溶解して酸素飽和条件下で光照射を実施した (Table 5)。

ジクロロメタンを溶媒に用いた場合は、一旦生成した環状過酸化物 **5** がピリリウム塩 (TPPBF₄) の光分解で生成する HBF₄ によって一部ではあるが転位反応や分解反応を起こすことが判明したため、以降はすべて乾燥アセトニトリルを溶媒にして光化学反応を実施することにした。Table 5 はアセトニトリルを溶媒にした場合についてまとめたものである。Run 1 および Run 2 の 10 分間の光照射では、補助増感剤としてピフェニルを添加した場合の方が、出発物ジエン **4a** の転化率が圧倒的に高く (Run 1 = 98% > Run 2 = 26%), 目的とする環状過酸化物 **5a** の収率も大幅に向上 (Run 1 = 49% > Run 2 = 15%) することがわかった。ピフェニルの添加によって、**4a** のラジカルカチオンの生成量が増加し、後続の三重項酸素との反応が促進されるためである。ジエン **4b**, **4c**, **4e** に対しても、同様にジエン **4** の転化率の向上と環状過酸化物 **5** の収率向上 (Run 3 = 43% > Run 4 = 13%; Run 5 = 71% > Run 6 = 41%; Run 7 = 57% > Run 8 = 48%) が観測された。環状過酸化物 **5** の収率で比較すると、電子供与性の高いジエン **4c** (*p*-MeC₆H₄), **4e** (*p*-EtC₆H₄) を用いた場合の方がジエン **4a** (*p*-FC₆H₄), **4b** (Ph) を用いた場合に比べ、環状過酸化物 **5c**, **5e** の収率が良い (**5c** > **5e** > **5a** > **5b**) ことがわかった。酸化電位の低いジエン **4** (酸化電位: 低 <**4c**<**4e**<**4b** = **4a**< 高) の方が電子移動反応に有利であり、その結果として生成するジエンラジカルカチオン **10** の生成量 (濃度) が多く (高く) なり、反応が有利に進行したものと考えられる (Scheme 4)。環状過酸化物 **5** 以外の他の生成物は、8-オキサビシクロ

[3.2.1] オクタン **8** であったが、これは三重項酸素 1 分子がラジカルカチオン **2** 分子と反応して **13** を生成し ($11+11+O_2 \rightarrow 13$ あるいは $12+11 \rightarrow 13$)、最終的に **13** が O-O 結合でラジカル開裂して **8** を 2 分子生成する機構で説明できる。ジケトン **9** はオレフィンラジカルカチオン **10** がオレフィン部位で分子内 C-C 環化せずに、**10** のそれぞれのオレフィン部位で単独かつ段階的に三重項酸素と反応してジオキセタンを生成し、引き続きジオキセタンが分解してジケトン **9** を生成することで説明できる。ただし、酸素との分子間反応なのでオレフィン同士の分子内 C-C 環化に比べれば遅い反応である。

(Scheme 4) Reaction mechanism for the TPPBF₄-sensitized electron-transfer photo-oxygenation of 1,6-dienes **4**



次に、太陽光の照射時間の目安を知る目的で、ジエン **4a**, **4c** のそれぞれの基質に対して太陽光による光電子移動酸素化反応の経時変化を追跡することにした。ジエン **4** (0.20 mmol) に対してピリリウム塩 (TPPBF₄ = 0.04 mmol:**4** の 20 mol%) と補助増感剤のピフェニル (Bip = 0.60 mmol:**4** の 300 mol%) をアセトニトリル (20 mL) に溶解し、反応溶液を酸素飽和にして太陽光を照射した。光照射開始から 2 分後、4 分後、6 分後、8 分後、10 分後、12 分後に反応溶液を 1 mL ずつピペットで取り出し、ジアザビシクロオクタン 5 mg を加えて (ピリリウム塩を分解するため) 反応を停止した後、反応溶液を留去、真空乾燥し、得られた粗生成物を NMR スペクトルで測定した (測定の直前に内部標準物質として PH₃CH (0.02 mmol) を添加した)。残存しているジエン **4** と内部標準物質の積分値の比較からジエン **4** の残存量 (および消費量) を算出した。その結果を Fig. 1 に示した。それぞれのジエン **4a**, **4c** がほぼ 100% 消費するのに必要な光照射時間は、それぞれ 10 分間、8 分間であったため、これを環状過酸化物 **5a**, **5c** が収率良く得られる最適照射時間とすることにした。それ以上に光照射を続けると、環状過酸化物 **5** と TPPBF₄ との間での電子移動反応が起こり、**5** の分解につながることを、キセノンランプやライオネットランプを使用した実験から明らかになっている。

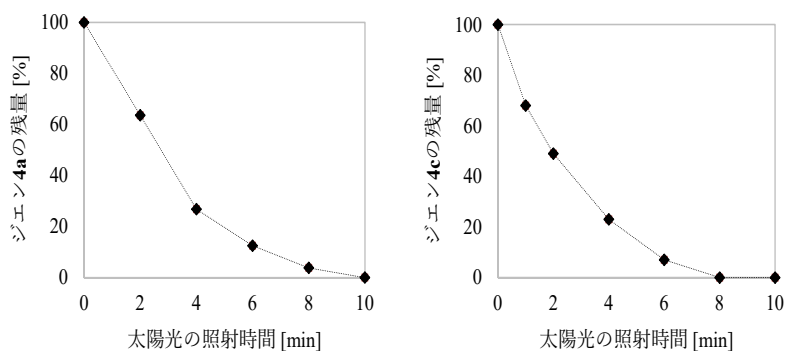


Fig.1 Time dependent conversion of dienes **4a** and **4c** in the TPP-sensitized photo-oxygenation

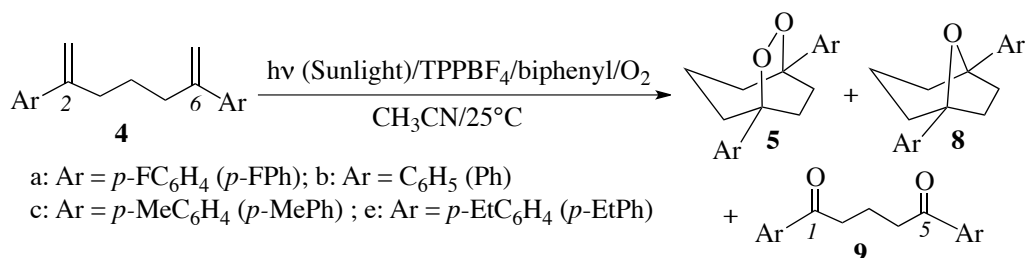


Table 6. TPPBF₄-sensitized electron-transfer photo-oxygenation of 2,6-diarylhepta-1,6-dienes **4** using sunlight

Run ^a	4	Irrad. time (min.)	Conv. (%) ^b	Yield of product (%) ^c		
				5	8	9
1	4a	10	99	53	13	2
2	4b	10	96	45	13	1
3	4c	8	100	74	12	1
4	4e	8	98	49	9	1

^a**4** = 0.20 mmol, TPPBF₄ = 0.04 mmol, dry CH₃CN = 20 ml, biphenyl (Bip) = 0.60 mmol, 25°C; sunlight was used; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO, 0.04 mmol) was added after the photoreaction. ^bDetermined by ¹H-NMR. ^cIsolated yield

Fig. 1 の経時変化の結果を受けて、それぞれのジエン **4** について最適時間の光照射を実施したものが Table 6 である。光照射時間に関しては、ライオネット光化学反応装置を光源に使用した場合とほぼ同じで、ジエン **4a**, **4b** の場合は 10 分間、電子供与性のやや高いジエン **4c**, **4e** の場合は 8 分間の太陽光照射でジエンがほぼ消失して反応が完結し、目的とする環状過酸化物 **5a-c**, **5e** がライオネット光化学反応装置を光源にした場合とほぼ類似した収率 (ライオネット: **5a** (49%), **5b** (43%), **5c** (71%), **5e** (57%) vs. 太陽光: **5a** (53%), **5b** (45%), **5c** (74%), **5e** (49%)) で得られることがわかった。副生成物である **8** やジケトン **9** の生成収率をみても光源の違いによる差がないことがわかった (Table 5, Table 6 の比較から)。同様にメチレン鎖の 1 個短いジエン **6a-c** についてもビフェニル共存下で太陽光照射による光酸化反応を行ってみたところ、8-10 分間の光照射で目的とする環状過酸化物 **7a-c** が良好な収率で得られることがわかった。環状過

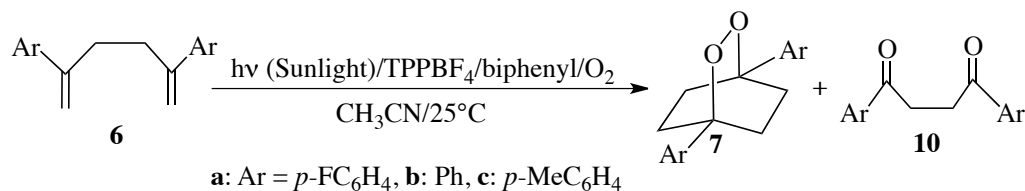


Table 7. TPPBF₄-sensitized electron-transfer photo-oxygenation of 2,5-diarylhexas-1,5-dienes **6** using sunlight

Run ^a	6	Irrad. time (min.)	Conv. (%) ^b	Yield of product (%)	
				7 ^c	10 ^b
1	6a	10	100	71	2
2	6b	10	100	87	2
3	6c	8	100	85	2

^a **6** = 0.20 mmol, TPPBF₄ = 0.04 mmol, biphenyl (Bip) = 0.60 mmol, dry CH₃CN = 20 ml, 25°C; sunlight was used; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO, 0.04 mmol) was added after the photoreaction. ^b Determined by ¹H-NMR. ^c Isolated yield

酸化物 **5** に対してだけでなく、**7** の合成に対しても光反応の一般性があることが判明した。

以上のように、ピリリウム塩のような可視光増感剤を用いる電子移動光酸化反応に対して太陽光が光源としての機能を十分に発揮できるため、学生実験への利用には好都合であることがわかった。

実験の部

本研究では、環状過酸化物 **5a-c**、**5e** の光化学的合成を学生実験に導入する目的で太陽光の活用を中心に反応条件の検討を実施した。**5a-c**、**5e** の前駆体となるジエン **4a-c**、**4e** は、市販されていないためジケトン **9a-c**、**9e** を Wittig 反応でメチレン化して合成することにした。一方、ジケトン **9a-c**、**9e** もフェニル体 **9b** (市販品: 5g, ¥6,200, 融点 66~68°C) を除いては販売されていないので合成する必要があった。以下にジケトン **9a-c**、**9e** の合成からジエン **4a-c**、**4e** の合成、光電子移動酸化反応の最適条件の検討、さらには、環状過酸化物 **5a-c**、**5e** の合成について記載した。また、ジエン **6a-c** の合成については割愛し、ジエン **6a-c** の電子移動光酸化反応について記載するとともに、ジエン **6a-c**、ジケトン **10a-c** および環状過酸化物 **7a-c** の物理データを記載した。

3-1. 1,5-ジアリールペンタ-1,5-ジオン **9a-c** および **9e** の合成

1,5-ジ(*p*-フルオロフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9a** の合成方法を典型例として以下に記載した。他の **9b**、**9c**、**9e** については、**9a** と同様にしてグルタル酸クロリドをそれぞれベンゼン、トルエン、あるいはエチルベンゼン中で塩化アルミニウムを触媒にして Friedel-Crafts 反応を実施することによって合成した。

1,5-ジ(*p*-フルオロフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9a** の合成 (**9** の合成の代表例として記した):

500 mL三ツ口丸底フラスコに滴下ロートおよびジムロート還流冷却器(フラスコ中央口にセット), 塩化水素ガス排気用の塩化カルシウム管を取り付けた後, ジムロート還流冷却器の上部には三方コックを取り付け, 窒素ガスを導入した。500 mL三ツ口丸底フラスコの中央口からジムロート還流冷却器を一旦はずして, 乳鉢で細かく砕いた無水塩化アルミニウム(分子量: 133.34, 富士フィルム和光純薬KK, 98%, 57.125 g, 407.0 mmol) をすばやく入れ, 系内を窒素雰囲気下に戻して攪拌した。滴下ロートのシーラムキャップを介して注射器でフルオロベンゼン(東京化成KK, 200 mL) を丸底フラスコに加え氷冷下で攪拌した。滴下ロートにグルタル酸クロリド(東京化成KK, 95%, 33.0 g, 185.0 mmol) のフルオロベンゼン(10 mL) 溶液を注射器で入れ, 30分間かけてゆっくりとグルタル酸クロリドのフルオロベンゼン溶液を滴下しながら攪拌した。滴下

終了後、室温で3時間攪拌した後、50~60°Cで1時間攪拌し、次に室温になるまで30分間攪拌した。反応中は塩化水素ガスが発生するので塩化カルシウム管を通して排気した。氷 (200 mL) と水 (200 mL) の入ったビーカー (1 L) に反応溶液をガラス棒で攪拌しながら徐々に流し込んで塩化アルミニウムを分解して反応を終結させた後、ジクロロメタン (300 mL) を加え固形物を溶解した。分液ロート (1 L) を用いて抽出操作を行い、水相はさらにジクロロメタン (150 mL x 2回) で抽出した。3回分のジクロロメタン抽出相をまとめ、水 (200 mL x 2回)、飽和食塩水 (200 mL x 1回) で洗浄した後、ジクロロメタン相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した (水酸化アルミニウムのエマルジョンあるいは不溶物が析出してくるのでジクロロメタン抽出液をアルカリ水溶液で洗浄してはいけない!)。溶媒を留去して**9a**の粗結晶が得られた。この粗結晶をメタノール (90 mL) から再結晶して1,5-ジ(*p*-フルオロフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9a**の無色針状結晶 (1次結晶21.8670 g, 収率41%, 融点: 72~74 °C) が得られた。濾液を濃縮してメタノール (20 mL) で再結晶を試みたが、2次結晶は容易に析出してこなかった。**9a**の市販品がないため、市販品のある1,5-ジフェニルペンタ-1,5-ジオン**9b**の¹H-NMRスペクトル、¹³C-NMRおよびIRスペクトルの比較から、この生成物が1,5-ジ(*p*-フルオロフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9a**であることを確認した。

3-2. 2,6-ジアリールヘプタ-1,6-ジエン **4a-c** および **4e** の合成

2,6-ジ(*p*-フルオロフェニル)ヘプタ-1,6-ジエン **4a** の合成方法を典型例として以下に記載した。

200 mL 三ツ口丸底フラスコに磁気攪拌子を入れ、3つの入り口には①ジムロート冷却管 (三方コックを上部に取り付けた)、②滴下ロート、③シーラムキャップをそれぞれセットした。滴下ロートには1,5-ジ(*p*-フルオロフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9a** (分子量 288.2887; 2.8829 g, 10.0 mmol) の結晶を入れてシーラムキャップおよびガラス栓をした。丸底フラスコにメチルトリフェニルホスホニウムブロミド ([Ph₃PMe]Br, 東京化成 KK, 97%, 16.2038 g, 44.0 mmol) とカリウム-*t*-ブトキシド (富士FILM-和光純薬 KK, 85%, 5.2805 g, 40.0 mmol) を入れた。この反応系内を窒素雰囲気下にしてから、丸底フラスコのシーラムキャップ (③) から乾燥テトラヒドロフラン (70 mL) を注射器ですばやく加えた。メチルトリフェニルホスホニウムブロミドとカリウム-*t*-ブトキシドが反応してすぐに鮮やかな黄色のホスホニウムイリドと臭化カリウム (テトラヒドロフランに不溶で白濁) が生成した。10分間室温で攪拌したのち、滴下ロートに乾燥テトラヒドロフラン (30 mL) を加えてジケトン **9a** を溶解し、丸底フラスコのイリド溶液に1分間で滴下した (滴下ロートは10 mL の THF で共洗いしてから滴下した)。滴下後の反応溶液はすぐにオレンジ色になり、わずかに発熱があった。反応溶液は室温のまま30分間攪拌したのち、3時間加熱還流 (THF の沸点=64 °C) しながら攪拌を行った。その後、室温で15時間攪拌して反応を終了した。薄層クロマトグラフィーによる反応後の溶液のチェックにより (ジクロロメタン)、ジケトン **9a** が完全に消失していることがわかったので、反応を処理することにした。ジムロート冷却管と滴下ロート、三方コックなどをはずして、丸底フラスコに水 (150 mL) とジエチルエーテル (100 mL) を加えて数分間攪拌した (1回目の抽出)。この溶液を500 mL の分液ロートに入れて、エーテル相と水相を分液した。水相は分液ロートに戻してジエチルエーテル (50 mL) で抽出した (2回目の抽出)。エーテル相と水相を分液して、水相は再度、分液ロートに戻してジエチルエーテル (50 mL) で抽出した (3回目の抽出)。3回分のエーテル抽出相を分液ロートに入れて、水 (100 mL x 2回) と飽和食塩水 (100 mL x 1回) で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムでエーテル相を乾燥した。抽出溶液を薄層クロマトでチェックしたところ (ジクロロメタン: *n*-ヘキサン=1:10 を溶媒にして展開した場合)、R_f = 0.40 に目的物のジエン **4a** のみのスポットが観察された。他に R_f = 0 (原点) に反応の副生成物であるトリフェニルホスフィンオキシドの大きなスポットが観察された。標品としてスポットした原料ジケトン **9a** のスポットはこの時、R_f = 0 付近にあったが、反応溶液をジクロロメタンだけで薄層クロマトでチェックしても原料ジケトン **9a** のスポットは見られなかった (目的物ジエン **4a** の R_f = 0.90; ジケトン **9a** の R_f = 0.50)。エーテル相を留去し、真空ポンプで乾燥して得られた粗生成物は目的物のジエン **4a** (油状物) とトリフェニルホスフィンオキシドの結晶が混じった状態であった (11.0290 g)。粗生成物の NMR を測定したところ、目的物のジエン **4a** とトリフェニルホスフィンオキシドが確認されたが、原料ジケトン **9a** のピークは全く見られなかった。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (カラム: 長さ 60cm 直径 38mm にワコーゲル C-200 を 35 cm の高さまで充填し、ヘキサンで仕立てたもの) で分離精製した。分離は、ジクロロ

メタン：*n*-ヘキサン = 1 : 10 を溶媒にして溶出した (1 本 = 100 mL のナス型フラスコに 100 mL 程度)。Fr4~11 に目的物の 2, 6-ジ(*p*-フルオロフェニル)ヘプタ-1, 6-ジエン **4a** が無色油状物として得られた (「分子量 284.3430」; 2.7180 g, 収率 96%)。

3-3. 光化学反応

光化学反応実験は 7 月下旬-8 月上旬の太陽光を利用して行った。反応容器 (光照射管) として使用した共栓付試験管 (長さ 180 mm, 外径 16 mm) は太陽光照射のもとで 30 度程度まで容器温度が上昇したが, ガラス栓が吹き飛ぶとか, 試験管が割れるなどの問題はまったく発生しなかった。以下にジエン **4a-c** および **4e** の光電子移動酸素化反応の実験方法を示した。

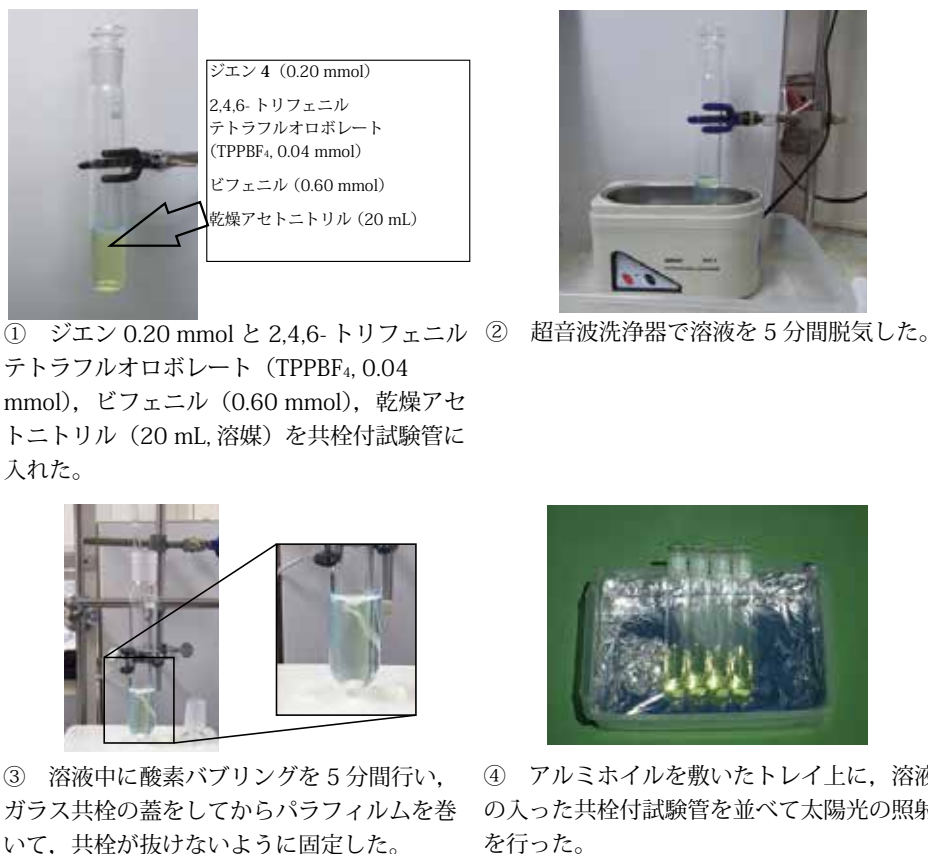


Fig.2 Electron transfer photo-oxygenation reactions of dienes **4** using sunlight

3-3-1. 太陽光を利用する光化学反応

ピリリウムテトラフルオロボレート (TPPBF₄) によるジエン **4a-c**, および **4e** の電子移動光酸素化反応 (太陽光照射) について, ビフェニル共存下における実験を代表例として記した。屋外の実験であるため, 酸素ポンプやスターラーなどの攪拌装置が屋外に持ち込めないことを前提にしているが, これら如果使用できればもっと効率的に太陽光を利用する光化学反応が実施できる。一方, ジエン **6a-c** の電子移動光酸素化反応 (太陽光照射: Table 7) については, ビフェニル共存下における実験のみを実施した。

(1) 太陽光を光源にするジエン **4a** の電子移動光酸化反応 (ビフェニル共存下の実験を典型例として記した : **Table 6**, Run 1) :

パイレックス製の試験管(全長 19 cm, 直径 3.0 cm)に攪拌子(全長 1.5 cm, 直径 0.7 cm), ジエン **4a** (56.9 mg, 0.20 mmol), 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPPBF₄ : 15.84 mg, 0.04 mmol, **4a** に対して 20% mol), ビフェニル (92.52 mg, 0.60 mmol, **4a** に対して 300% mol), および乾燥アセトニトリル (20 mL) を入れ, 5 分間超音波洗浄機で脱気した。次にスターラーで試験管の溶液を攪拌しながら酸素を 5 分間通気した。光反応は試験管を写真 (**Fig. 2**) のようにセットして屋外で太陽光の照射を 10 分間行った。もちろん攪拌装置などないことを前提に実施した。太陽光の照射終了後, 反応溶液を 50 mL ナス型フラスコに移し, 1,4-ジオキサピシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO : 23 mg, 0.20 mmol, 和光, 純度 98 %) を加えて, TPPBF₄ が一部分解したときに生成する HBF₄ を中和した。溶媒を留去後, 真空乾燥して, 粗生成物(褐色油状物, 195.2 mg)を得た。これを分取用シリカゲル薄層クロマトグラフィ (メルク, 60GF₂₅₄, 20 × 20 cm, 4枚) を用いて精製した。ジクロロメタン : *n*-ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒で展開したところ, Fr. 1 にビフェニル(Bip) とジエン **4a** の混合物(Rf = 0.95-0.80, 無色油状物, 78.9 mg, ジエン **4a** の回収率 1 %), Fr. 2 に[3.2.1]フラン **8a**(Rf = 0.77-0.68, 無色油状物, 7.7 mg, 収率 13 %), Fr. 3 に目的物の[3.2.2] 環状過酸化物 **5a** (Rf = 0.55-0.65, 無色油状物, 33.7 mg, 収率 53 %), Fr. 4 にジケトン **9a** (Rf = 0.15-0.09, 他の微量生成物も混入して 9.6 mg, 内部標準 (Ph₃CH 0.02 mmol を使用) による NMR 定量により, **9a** の収率は 2 %)を得た。光反応生成物の **5a**, **8a**, **9a** は, 1H-NMR スペクトルおよび 13C-NMR スペクトルで構造を同定した (**Fig. 3** に **5a** の 1H-NMR を掲載した)。

(2) ピリリウムテトラフルオロボレート (TPPBF₄) によるジエン **4b** の電子移動光酸化反応 (ビフェニル共存下の実験を典型例として記した : **Table 6**, Run 2) :

パイレックス製の試験管(全長 19 cm, 直径 3.0 cm)に攪拌子(全長 1.5 cm, 直径 0.7 cm), ジエン **4b** (49.7 mg, 0.20 mmol), 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPPBF₄ : 15.84 mg, 0.04 mmol, **4b** に対して 20% mol), ビフェニル (92.52 mg, 0.60 mmol, **4b** に対して 300% mol), および乾燥アセトニトリル (20 mL) を入れ, 5 分間超音波洗浄機で脱気した。次にスターラーで試験管の溶液を攪拌しながら酸素を 5 分間通気した。光反応は試験管を写真 (**Fig. 2**) のようにセットして屋外で太陽光の照射を 10 分間を行った。もちろん攪拌装置などないことを前提に実施した。太陽光の照射終了後, 反応溶液を 50 mL ナス型フラスコに移し, 1,4-ジオキサピシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO : 23 mg, 0.20 mmol, 和光, 純度 98 %) を加えて, TPPBF₄ が一部分解したときに生成する HBF₄ を中和した。溶媒を留去後, 真空乾燥して, 粗生成物(褐色油状物, 190.1 mg)を得た。これを分取用シリカゲル薄層クロマトグラフィ (メルク, 60GF₂₅₄, 20 × 20 cm, 4枚) を用いて精製した。ジクロロメタン : *n*-ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒で展開したところ, Fr. 1 にビフェニル(Bip) とジエン **4b** の混合物(Rf = 0.93-0.80, 無色油状物, 78.4 mg, ジエン **4b** の回収率 4 %), Fr. 2 に[3.2.1]フラン **8b** (Rf = 0.68-0.58, 無色油状物, 7.0 mg, 収率 13 %), Fr. 3 に目的物の[3.2.2] 環状過酸化物 **5b** (Rf = 0.56-0.49, 無色油状物, 25.2 mg, 収率 45 %), Fr. 4 にジケトン **9b** (Rf = 0.15-0.08, 他の微量生成物も混入して 13.0 mg, 内部標準 (Ph₃CH 0.02 mmol を使用) による NMR 定量により, **9b** の収率は 0 %)を得た。光反応生成物の **5b**, **8b**, **9b** は, 1H-NMR スペクトルおよび 13C-NMR スペクトルで同定した (**Fig. 3** に **5b** の 1H-NMR を掲載した)。

(3) ピリリウムテトラフルオロボレート (TPPBF₄) によるジエン **4c** の電子移動光酸化反応 (ビフェニル共存下の実験を典型例として記した : **Table 6**, Run 3) :

パイレックス製の試験管(全長 19 cm, 直径 3.0 cm)に攪拌子(全長 1.5 cm, 直径 0.7 cm), ジエン **4c** (55.3 mg, 0.20 mmol), 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPPBF₄ : 15.84 mg, 0.04 mmol, **4c** に対して 20% mol), ビフェニル (92.52 mg, 0.60 mmol, **4c** に対して 300% mol), および乾燥アセトニトリル (20 mL) を入れ, 5 分間超音波洗浄機で脱気した。次にスターラーで試験管の溶液を攪拌しながら酸素を 5 分間通気した。光反応は試験管を写真 (**Fig. 2**) のようにセットして屋外で太陽光の照射を 8 分間行った。もちろん攪拌装置などないことを前提に実施した。太陽光の照射終了後, 反応溶液を 50 mL ナス型フラスコに移し, 1,4-ジオキサピシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO : 23 mg, 0.20 mmol, 和光, 純度 98 %) を加えて, TPPBF₄ が一部分解したときに生成する HBF₄ を中和した。溶媒を留去後, 真空乾燥して, 粗生成物(褐色油状物, 198.0 mg)

を得た。この粗生成物を分取用シリカゲル薄層クロマトグラフィー (メルク, 60GF₂₅₄, 20 × 20 cm, 4枚) を用いて精製した。ジクロロメタン : *n*-ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒で展開したところ, Fr. 1 にビフェニル (Bip) とジエン **4c** の混合物 (Rf = 0.95-0.80, 無色結晶, 73.9 mg, ジエン **4c** の回収率 0%), Fr. 2 に [3.2.1] フラン **8c** (Rf = 0.70-0.65, 無色油状物, 7.0 mg, 収率 12%), Fr. 3 に目的物の [3.2.2] 環状過酸化化物 **5c** (Rf = 0.62-0.45, 無色油状物 45.9 mg, 収率 74%), Fr. 4 にジケトン **9c** (Rf = 0.12-0.08, 他の微量生成物も混入して 3.0 mg, 内部標準による NMR 定量により, **9c** の収率は 1%) を得た。光反応生成物の **5c**, **8c**, **9c** は, 1H-NMR スペクトルおよび 13C-NMR スペクトルで同定した (Fig. 3 に **5c** の 1H-NMR を掲載した)。

(4) ピリリウムテトラフルオロボレート (TPPBF₄) によるジエン **4e** の電子移動光酸化化反応 (ビフェニル共存下の実験を典型例として記した : Table 6, Run 4) :

パイレックス製の試験管 (全長 19 cm, 直径 3.0 cm) に攪拌子 (全長 1.5 cm, 直径 0.7 cm), ジエン **4e** (60.9 mg, 0.20 mmol), 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPPBF₄ : 15.84 mg, 0.04 mmol, **4e** に対して 20% mol), ビフェニル (92.52 mg, 0.60 mmol, **4e** に対して 300% mol), および乾燥アセトニトリル (20 mL) を入れ, 5 分間超音波洗浄機で脱気した。次にスターラーで試験管の溶液を攪拌しながら酸素を 5 分間通気した。光反応は試験管を写真 (Fig. 2) のようにセットして屋外で太陽光の照射を 8 分間行った。もちろん攪拌装置などないことを前提に実施した。太陽光の照射終了後, 反応溶液を 50 mL ナス型フラスコに移し, 1,4-ジオキサビシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO : 23 mg, 0.20 mmol, 和光, 純度 98%) を加えて, TPPBF₄ が一部分分解したときに生成する HBF₄ を中和した。溶媒を留去後, 真空乾燥して, 粗生成物 (褐色油状物, 203.4 mg) を得た。この粗生成物を分取用シリカゲル薄層クロマトグラフィー (メルク, 60GF₂₅₄, 20 × 20 cm, 4枚) を用いて精製した。ジクロロメタン : *n*-ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒で展開したところ, Fr. 1 にビフェニル (Bip) とジエン **4e** の混合物 (Rf = 0.94-0.82, 無色油状物, 77.5 mg, ジエン **4e** の回収率 2%), Fr. 2 に [3.2.1] フラン **8e** (Rf = 0.69-0.62, 無色油状物, 6.2 mg, 収率 9%), Fr. 3 に目的物の [3.2.2] 環状過酸化化物 **5e** (Rf = 0.58-0.45, 無色油状物, 33.1 mg, 収率 49%), Fr. 4 にジケトン **9e** (Rf = 0.14-0.08, 他の微量生成物も混入して 4.1 mg, 内部標準による NMR 定量により, **9e** の収率は 1%) を得た。光反応生成物の **5e**, **8e**, **9e** は, 1H-NMR スペクトルおよび 13C-NMR スペクトルで同定した (Fig. 3 に **5e** の 1H-NMR を掲載した)。

(5) 太陽光を光源にするジエン **6a** の電子移動光酸化化反応 (Table 7, Run 1) :

パイレックス製の試験管 (全長 19 cm, 直径 3.0 cm) に攪拌子 (全長 1.5 cm, 直径 0.7 cm), ジエン **6a** (54.1 mg, 0.20 mmol), 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPPBF₄ : 15.84 mg, 0.04 mmol, **6a** に対して 20% mol), ビフェニル (92.52 mg, 0.60 mmol, **6a** に対して 300% mol), および乾燥アセトニトリル (20 mL) を入れ, 5 分間超音波洗浄機で脱気した。次にスターラーで試験管の溶液を攪拌しながら酸素を 5 分間通気した。光反応は試験管を写真 (Fig. 2) のようにセットして屋外で太陽光の照射を 10 分間行った。もちろん攪拌装置などないことを前提に実施した。太陽光の照射終了後, 反応溶液を 50 mL ナス型フラスコに移し, 1,4-ジオキサビシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO : 23 mg, 0.20 mmol, 和光, 純度 98%) を加えて, TPPBF₄ が一部分分解したときに生成する HBF₄ を中和した。溶媒を留去後, 真空乾燥して, 粗生成物 (褐色油状物, 182.2 mg) を得た。これを分取用シリカゲル薄層クロマトグラフィー (メルク, 60GF₂₅₄, 20 × 20 cm, 4枚) を用いて精製した。ジクロロメタン : *n*-ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒で展開したところ, Fr. 1 にビフェニル (Bip) (Rf = 0.89-0.78, 無色油状物, 79.2 mg), Fr. 2 に目的物の [3.2.2] 環状過酸化化物 **7a** (Rf = 0.64-0.45, 無色油状物, 43.0 mg, 収率 71%), Fr. 3 にジケトン **10a** (Rf = 0.39-0.35, 他の微量生成物も混入して 9.9 mg, 内部標準 (Ph₃CH 0.02 mmol を使用) による NMR 定量により, **10a** の収率は 2%) を得た。光反応生成物の **7a**, **10a** は, 1H-NMR スペクトルおよび 13C-NMR スペクトルで構造を同定した (Fig. 4 に **7a** の 1H-NMR を掲載した)。

(6) 太陽光を光源にするジエン **6b** の電子移動光酸化化反応 (Table 7, Run 2) :

パイレックス製の試験管 (全長 19 cm, 直径 3.0 cm) に攪拌子 (全長 1.5 cm, 直径 0.7 cm), ジエン **6b** (46.9 mg, 0.20 mmol), 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPPBF₄ : 15.84 mg, 0.04 mmol, **6b** に対して 20% mol), ビフェニル (92.52 mg, 0.60 mmol, **6b** に対して 300% mol), および乾燥アセトニトリル (20 mL) を入れ, 5 分間超音波洗浄機で脱気した。次にスターラーで試験管の溶液を攪拌しながら酸素を 5 分間通気した。光反応は試験管を写真 (Fig. 2) のようにセットして屋外で太陽光の照射を 10 分間行った。太陽光の

照射終了後、反応溶液を 50 mL ナス型フラスコに移し、1,4-ジオキサビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO : 23 mg, 0.20 mmol, 和光, 純度 98 %) を加えて、TPPBF₄ が一部分解したときに生成する HBF₄ を中和した。溶媒を留去後、真空乾燥して、粗生成物(褐色油状物, 180.3 mg)を得た。これを分取用シリカゲル薄層クロマトグラフィー (メルク, 60GF₂₅₄, 20 × 20 cm, 4 枚) を用いて精製した。ジクロロメタン : *n*-ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒で展開したところ, Fr. 1 にビフェニル(Bip) (Rf = 0.89-0.78, 無色油状物, 84.1 mg), Fr. 2 に目的物の[3.2.2]環状過酸化化物 **7b** (Rf = 0.56-0.40, 無色油状物, 46.1 mg, 収率 87 %), Fr. 3 にジケトン **10b** (Rf = 0.31-0.25, 他の微量生成物も混入して 7.5 mg, 内部標準 (Ph₃CH 0.02 mmol を使用) による NMR 定量により, **10b** の収率は 2 %) を得た。光反応生成物の **7b**, **10b** は, ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルで構造を同定した (Fig. 4 に **7b** の ¹H-NMR を掲載した)。

(7) 太陽光を光源にするジエン **6c** の電子移動光酸化反応 (Table 7, Run 3) :

パイレックス製の試験管(全長 19 cm, 直径 3.0 cm)に攪拌子(全長 1.5 cm, 直径 0.7 cm), ジエン **6c** (52.5 mg, 0.20 mmol), 2,4,6-トリフェニルテトラフルオロボレート (TPPBF₄ : 15.84 mg, 0.04 mmol, **6c** に対して 20% mol), ビフェニル (92.52 mg, 0.60 mmol, **6c** に対して 300% mol), および乾燥アセトニトリル (20 mL) を入れ, 5 分間超音波洗浄機で脱気した。次にスターラーで試験管の溶液を攪拌しながら酸素を 5 分間通気した。光反応は試験管を写真 (Fig. 2) のようにセットして屋外で太陽光の照射を 10 分間行った。太陽光の照射終了後、反応溶液を 50 mL ナス型フラスコに移し、1,4-ジオキサビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO : 23 mg, 0.20 mmol, 和光, 純度 98 %) を加えて、TPPBF₄ が一部分解したときに生成する HBF₄ を中和した。溶媒を留去後、真空乾燥して、粗生成物(褐色油状物, 190.2 mg)を得た。これを分取用シリカゲル薄層クロマトグラフィー (メルク, 60GF₂₅₄, 20 × 20 cm, 4 枚) を用いて精製した。ジクロロメタン : *n*-ヘキサン = 1 : 1 の混合溶媒で展開したところ, Fr. 1 にビフェニル(Bip) (Rf = 0.86-0.75, 無色油状物, 92.8 mg), Fr. 2 に目的物の[3.2.2]環状過酸化化物 **7c** (Rf = 0.56-0.45, 無色油状物, 50.2 mg, 収率 85 %), Fr. 3 にジケトン **10c** (Rf = 0.25-0.20, 他の微量生成物も混入して 6.0 mg, 内部標準 (Ph₃CH 0.02 mmol を使用) による NMR 定量により, **10c** の収率は 2 %) を得た。光反応生成物の **7c**, **10c** は, ¹H-NMR スペクトルおよび ¹³C-NMR スペクトルで構造を同定した (Fig. 4 に **7c** の ¹H-NMR を掲載した)。

3-3-2. ピリリウム塩の合成

2,4,6-トリフェニルピリリウムテトラフルオロボレート (TPPBF₄) あるいは 2,4,6-トリフェニルピリリウムパークロレート (TPPClO₄) のいずれかを用いてもよい [1a-e]。ピリリウム塩は文献既知の方法で合成できるが[6], SIGMA-ALDRICH 社や富士フィルム和光純薬株式会社から市販品を購入することも可能である。

3-4. 化合物の物理データ

<2,6-ジ(*p*-フルオロフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9a**: C₁₇H₁₄F₂O₂ [M.W. 288.29], colorless needles, m.p.: 72-74°C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.19 (quintet, 2H, J = 7.2 Hz), 3.09 (t, 4H, J = 7.2 Hz), 7.10-7.17 (m, 4H), 7.98-8.05 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 18.644 (t, 1C), 37.418 (t, 2C), 115.675 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 22.0 Hz), 130.667 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 9.1 Hz), 133.239 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 3.0 Hz), 165.741 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 253.4 Hz), 198.137 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3075, 3053, 2996, 2927, 2902, 2868, 2798, 1679 (C=O), 1598, 1505, 1444, 1410.

<2,6-ジフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9b**: C₁₇H₁₆O₂ [M.W. 252.31], colorless needles, m.p.: 64-65°C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.21 (quintet, 2H, J = 7.2 Hz), 3.13 (t, 4H, J = 7.2 Hz), 7.43-7.50 (m, 4H), 7.53-7.59 (m, 2H), 7.96-8.01 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 18.727 (t, 1C), 37.592 (t, 2C), 128.056 (d, 4C), 128.595 (d, 4C), 133.049 (d, 2C), 136.859 (s, 2C), 199.852 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3092, 3063, 3030, 2970, 2936, 2918, 2908, 2890, 1680 (C=O), 1598, 1579, 1492, 1446.

<2,6-ジ(*p*-メチルフェニル)ペンタ-1,5-ジオン **9c**: C₁₉H₂₀O₂ [M.W. 280.36], colorless needles, m.p.: 110-111°C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.18 (quintet, 2H, J = 7.2 Hz), 2.40 (s, 6H), 3.08 (t, 4H, J = 7.2 Hz), 7.22-7.28 (m, 4H), 7.85-7.90 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 18.940 (t, 1C), 21.603 (q, 2C), 37.539 (t, 2C), 128.185 (d, 4C), 129.248 (d, 4C), 134.423 (s, 2C), 143.780 (s, 2C), 199.579 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3063, 3036, 3003, 2965, 2918, 2888, 1681 (C=O), 1606, 1574, 1506, 1446, 1410.

<2, 6-ジ(*p*-エチルフェニル)ペンタ-1, 5-ジオン **9e**: C₂₁H₂₄O₂ [M.W. 308.41], colorless needles, m.p.: 48-49°C >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.25 (t, 6H, J = 7.2 Hz), 2.18 (quintet, 2H, J = 7.2 Hz), 2.70 (quartet, 4H, J = 7.2 Hz), 3.09 (t, 4H, J = 7.2 Hz), 7.25-7.30 (m, 4H), 7.88-7.93 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 15.168 (quartet, 2C), 18.962 (t, 1C), 28.911 (t, 2C), 37.554 (t, 2C), 128.064 (d, 4C), 128.291 (d, 4C), 134.628 (s, 2C), 149.957 (s, 2C), 199.594 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3058, 3029, 2964, 2932, 2892, 1682 (C=O), 1606, 1570, 1450, 1413.

<2, 6-ジ(*p*-フルオロフェニル)ヘプタ-1, 6-ジオン **4a**: C₁₉H₁₈F₂ [M.W. 284.34], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.57 (quintet, 2H, J = 7.6 Hz), 2.49 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 5.02 (dt, 2H, J = 1.6 Hz, 1.2 Hz), 5.21 (d, 2H, J = 1.6 Hz), 6.94-7.01 (m, 4H), 7.27-7.33 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 26.369 (t, 1C), 34.785 (t, 2C), 112.485 (t, 2C), 115.034 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 21.2 Hz), 127.628 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 8.3 Hz), 137.048 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 3.1 Hz), 147.058 (s, 2C), 162.197 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 244.4 Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 3083, 3049, 2942, 2866, 1602, 1509, 1449, 1400.

<2, 6-ジフェニルヘプタ-1, 6-ジオン **4b**: C₁₉H₂₀ [M.W. 248.36], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.62 (quintet, 2H, J = 7.6 Hz), 2.53 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 5.04 (dt, 2H, J = 1.6 Hz, 1.2 Hz), 5.27 (d, 2H, J = 1.6 Hz), 7.22-7.32 (m, 6H), 7.33-7.38 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 26.551 (t, 1C), 34.739 (t, 2C), 112.454 (t, 2C), 126.076 (d, 4C), 127.267 (d, 2C), 128.223 (d, 4C), 141.101 (s, 2C), 148.158 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3080, 3055, 3028, 2981, 2940, 2865, 1600, 1574, 1495, 1443.

<2, 6-ジ(*p*-メチルフェニル)ヘプタ-1, 6-ジオン **4c**: C₂₁H₂₄ [M.W. 276.42], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.61 (quintet, 2H, J = 7.2 Hz), 2.34 (s, 6H), 2.51 (t, 4H, J = 7.2 Hz), 4.99 (dt, 2H, J = 1.6 Hz, 1.2 Hz), 5.24 (d, 2H, J = 1.6 Hz), 7.07-7.13 (m, 4H), 7.23-7.28 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 21.072 (q, 2C), 26.642 (t, 1C), 34.769 (t, 2C), 111.634 (t, 2C), 125.954 (d, 4C), 128.906 (d, 4C), 136.958 (s, 2C), 138.210 (s, 2C), 147.976 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3082, 3048, 3024, 2989, 2941, 2865, 1605, 1566, 1513, 1447.

<2, 6-ジ(*p*-エチルフェニル)ヘプタ-1, 6-ジオン **4e**: C₂₃H₂₈ [M.W. 304.47], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.24 (t, 6H, J = 7.6 Hz), 1.62 (quintet, 2H, J = 7.6 Hz), 2.52 (td, 4H, J = 7.6 Hz, 0.8 Hz), 2.64 (quartet, 4H, J = 7.6 Hz), 5.00 (dt, 2H, J = 1.6 Hz, 0.8 Hz), 5.25 (d, 2H, J = 1.6 Hz), 7.10-7.15 (m, 4H), 7.26-7.31 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 15.502 (q, 2C), 26.650 (t, 1C), 28.463 (t, 2C), 34.769 (t, 2C), 111.650 (t, 2C), 125.992 (d, 4C), 127.692 (d, 4C), 138.415 (s, 2C), 143.324 (s, 2C), 147.976 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3082, 3048, 3023, 2964, 2931, 2871, 1605, 1562, 1512, 1459.

<1, 5-ジ(*p*-フルオロフェニル)-6, 7-ジオキサビシクロ[3.2.2]ノナン **5a**: C₁₉H₁₈F₂O₂ [M.W. 316.34], colorless prisms, m.p.: 167-168 °C >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.87-1.96 (m, 1H), 1.97-2.10 (m, 1H), 2.12-2.20 (m, 2H), 2.24-2.44 (m, 6H), 6.99-7.06 (m, 4H), 7.37-7.43 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 21.133 (t, 1C), 29.328 (t, 2C), 40.377 (t, 2C), 82.517 (s, 2C), 115.065 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 21.3 Hz), 126.205 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 7.5 Hz), 141.985 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 3.8 Hz), 161.830 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 245.1 Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 3063, 2973, 2952, 2930, 2902, 1604, 1557, 1507, 1456.

<1, 5-ジフェニル-6, 7-ジオキサビシクロ[3.2.2]ノナン **5b**: C₁₉H₂₀O₂ [M.W. 280.36], colorless needles, m.p.: 175-176 °C >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.88-1.97 (m, 1H), 2.01-2.15 (m, 1H), 2.16-2.24 (m, 2H), 2.28-2.47 (m, 6H), 7.23-

7.29 (m, 2H), 7.31-7.38 (m, 4H), 7.41-7.47 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 21.254 (t, 1C), 29.344 (t, 2C), 40.453 (t, 2C), 82.790 (s, 2C), 124.368 (d, 4C), 127.123 (d, 2C), 128.284 (d, 4C), 146.375 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3085, 3059, 3024, 2972, 2924, 2872, 2829, 1604, 1492, 1474, 1445.

<1, 5-ジ(*p*-メチルフェニル)-6, 7-ジオキサビシクロ [3. 2. 2] ノナン **5c**: C₂₁H₂₄O₂ [M.W. 308.41], colorless plates, m.p.: 198-199 °C >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.85-1.94 (m, 1H), 1.98-2.11 (m, 1H), 2.14-2.21 (m, 2H), 2.25-2.42 (m, 6H), 2.33 (s, 6H), 7.12-7.17 (m, 4H), 7.30-7.35 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 21.004 (q, 2C), 21.269 (t, 1C), 29.359 (t, 2C), 40.476 (t, 2C), 82.654 (s, 2C), 124.315 (d, 4C), 128.914 (d, 4C), 136.730 (s, 2C), 143.507 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3052, 3022, 2999, 2970, 2918, 2860, 1604, 1513, 1477, 1448.

<1, 5-ジ(*p*-エチルフェニル)-6, 7-ジオキサビシクロ [3. 2. 2] ノナン **5e**: C₂₃H₂₈O₂ [M.W. 336.47], colorless plates, m.p.: 177-178 °C >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.23 (t, 6H, J = 7.6 Hz), 1.85-1.95 (m, 1H), 1.97-2.12 (m, 1H), 2.15-2.22 (m, 2H), 2.26-2.43 (m, 6H), 2.63 (quartet, 4H, J = 7.6 Hz), 7.15-7.20 (m, 4H), 7.33-7.37 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 15.464 (q, 2C), 21.284 (t, 1C), 28.387 (t, 2C), 29.351 (t, 2C), 40.468 (t, 2C), 82.661 (s, 2C), 124.383 (d, 4C), 127.707 (d, 4C), 143.051 (s, 2C), 143.704 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3088, 3053, 3023, 3003, 2966, 2926, 2869, 1603, 1513, 1474, 1455.

<1, 5-ジ(*p*-フルオロフェニル)-8-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン **8a**: C₁₉H₁₈F₂O [M.W. 300.34], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.68-1.79 (m, 2H), 1.81-1.92 (m, 3H), 1.96-2.12 (m, 3H), 2.29-2.43 (m, 2H), 6.99-7.07 (m, 4H), 7.41-7.48 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 19.228 (t, 1C), 37.000 (t, 2C), 37.782 (t, 2C), 83.951 (s, 2C), 114.784 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 21.3 Hz), 126.129 (d, 4C, J_{C-F(d)} = 7.6 Hz), 143.036 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 3.0 Hz), 161.564 (s, 2C, J_{C-F(d)} = 243.6 Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 3044, 2945, 2871, 2844, 1608, 1600, 1474, 1454.

<1, 5-ジフェニル-8-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン **8b**: C₁₉H₂₀O [M.W. 264.36], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.72-1.83 (m, 2H), 1.84-1.94 (m, 3H), 1.99-2.14 (m, 3H), 2.32-2.44 (m, 2H), 7.22-7.28 (m, 2H), 7.32-7.39 (m, 4H), 7.48-7.54 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 19.327 (t, 1C), 36.932 (t, 2C), 37.782 (t, 2C), 84.133 (s, 2C), 124.497 (d, 4C), 126.440 (d, 2C), 128.041 (d, 4C), 147.392 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3085, 3058, 3026, 2941, 2927, 2868, 2843, 1603, 1493, 1472, 1447.

<1, 5-ジ(*p*-メチルフェニル)-8-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン **8c**: C₂₁H₂₄O [M.W. 292.41], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.69-1.80 (m, 2H), 1.81-1.90 (m, 3H), 1.95-2.07 (m, 3H), 2.29-2.39 (m, 2H), 2.34 (s, 6H), 7.13-7.18 (m, 4H), 7.36-7.41 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 19.344 (t, 1C), 21.049 (q, 2C), 37.054 (t, 2C), 37.744 (t, 2C), 83.966 (s, 2C), 124.421 (d, 4C), 128.671 (d, 4C), 135.865 (s, 2C), 144.577 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3092, 3051, 3025, 3001, 2942, 2869, 2843, 2730, 1613, 1577, 1515, 1473.

<1, 5-ジ(*p*-エチルフェニル)-8-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン **8e**: C₂₃H₂₈O [M.W. 320.47], colorless oil >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 1.24 (t, 6H, J = 7.6 Hz), 1.71-1.81 (m, 2H), 1.82-1.92 (m, 3H), 1.96-2.08 (m, 3H), 2.31-2.37 (m, 2H), 2.64 (quartet, 4H, J = 7.6 Hz), 7.15-7.20 (m, 4H), 7.39-7.44 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 15.608 (q, 2C), 19.357 (t, 1C), 28.471 (t, 2C), 37.092 (t, 2C), 37.714 (t, 2C), 83.997 (s, 2C), 124.505 (d, 4C), 127.479 (d, 4C), 142.277 (s, 2C), 144.797 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3091, 3051, 3023, 3005, 2962, 2930, 2870, 1613, 1577, 1515, 1473.

<2, 5-ジ(*p*-フルオロフェニル)ヘキサ-1, 5-ジエン **6a**: C₁₈H₁₆F₂ [M.W. 270.32], colorless prisms, m.p.: 50-51 °C >

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.59 (s, 4H), 5.00 (d, 2H, J = 1.2 Hz), 5.21 (d, 2H, J = 1.2 Hz), 6.96-7.04 (m, 4H),

7.29-7.36 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 34.238 (t, 2C), 112.659 (t, 2C), 115.088 (d, 4C, J_{C-F} = 21.3 Hz), 127.700 (d, 4C, J_{C-F} = 7.6 Hz), 137.053 (s, 2C, J_{C-F} = 3.8 Hz), 146.854 (s, 2C), 162.263 (s, 2C, J_{C-F} = 245.1 Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 3100, 3050, 2960, 1630, 1604, 1512, 1460, 1440, 1402, 1320, 1302, 1238, 1202, 1162, 1102, 1020, 905.
<2, 5-ジフェニルヘキサ-1, 5-ジエン **6b**: C₁₈H₁₈ [M.W. 234.34], colorless plates, m.p.: 45-47 °C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.65 (s, 4H), 5.04 (d, 2H, J = 1.2 Hz), 5.28 (d, 2H, J = 1.2 Hz), 7.24-7.29 (m, 2H), 7.29-7.35 (m, 4H), 7.36-7.41 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 34.230 (t, 2C), 112.545 (t, 2C), 126.137 (d, 4C), 127.366 (d, 2C), 128.277 (d, 4C), 141.094 (s, 2C), 148.023 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3100, 3055, 2930, 1625, 1600, 1575, 1492, 1443, 1408, 1323, 1305, 1232, 1198, 1150, 1070, 1025, 890.
<2, 5-ジ(*p*-メチルフェニル)ヘキサ-1, 5-ジエン **6c**: C₂₀H₂₂ [M.W. 262.39], colorless prisms, m.p.: 73-74 °C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.34 (s, 6H), 2.62 (s, 4H), 4.99 (d, 2H, J = 1.2 Hz), 5.25 (d, 2H, J = 1.2 Hz), 7.10-7.15 (m, 4H), 7.26-7.31 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 21.079 (q, 2C), 34.291 (t, 2C), 111.688 (t, 2C), 125.985 (d, 4C), 128.960 (d, 4C), 137.072 (s, 2C), 138.150 (s, 2C), 147.856 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3055, 3030, 2930, 2900, 1620, 1602, 1504, 1445, 1310, 1295, 1175, 1105, 1075, 1030, 1015, 899, 815.

<1, 4-ジ(*p*-フルオロフェニル)-2, 3-ジオキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン **7a**: C₁₈H₁₆F₂O₂ [M.W. 302.32], colorless prisms, m.p.: 219-220 °C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.16-2.30 (m, 4H), 2.40-2.54 (m, 4H), 7.01-7.09 (m, 4H), 7.38-7.45 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 31.491 (t, 4C), 77.903 (s, 2C), 115.278 (d, 4C, J_{C-F} = 21.3 Hz), 127.059 (d, 4C, J_{C-F} = 8.4 Hz), 137.839 (s, 2C, J_{C-F} = 3.1 Hz), 162.385 (s, 2C, J_{C-F} = 245.1 Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 3045, 2950, 2920, 2860, 1600, 1590, 1499, 1425, 1401, 1348, 1338, 1300, 1291, 1210, 1152, 1110, 1090.
<1, 4-ジフェニル-2, 3-ジオキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン **7b**: C₁₈H₁₈O₂ [M.W. 266.33], colorless plates, m.p.: 207-209 °C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.18-2.33 (m, 4H), 2.41-2.56 (m, 4H), 7.27-7.33 (m, 2H), 7.33-7.40 (m, 4H), 7.41-7.48 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 31.506 (t, 4C), 78.229 (s, 2C), 125.097 (d, 4C), 127.867 (d, 2C), 128.360 (d, 4C), 142.255 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3100, 3025, 2990, 2950, 2900, 1602, 1498, 1450, 1430, 1355, 1342, 1300, 1255, 1225, 1150, 1010, 965.

<1, 4-ジ(*p*-メチルフェニル)-2, 3-ジオキサビシクロ [2. 2. 2] オクタン **7c**: C₂₀H₂₂O₂ [M.W. 294.39], colorless prisms, m.p.: 194-196 °C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 2.17-2.29 (m, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.40-2.54 (m, 4H), 7.15-7.20 (m, 4H), 7.30-7.36 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 21.079 (q, 2C), 31.475 (d, 4C), 77.994 (s, 2C), 125.105 (d, 4C), 129.028 (d, 4C), 137.619 (s, 2C), 139.265 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3070, 3030, 2990, 2950, 1615, 1518, 1460, 1448, 1408, 1370, 1350, 1338, 1250, 1220, 1182, 1110, 1008.
<1, 4-ジ(*p*-フルオロフェニル)ブタ-1, 4-ジオン **10a**: C₁₆H₁₂F₂O₂ [M.W. 274.26], colorless prisms, m.p.: 130-132 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 3.43 (s, 4H), 7.12-7.19 (m, 4H), 8.04-8.10 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 32.409 (t, 2C), 115.703 (d, 4C, J_{C-F} = 21.3 Hz), 130.736 (d, 4C, J_{C-F} = 9.1 Hz), 133.126 (s, 2C, J_{C-F} = 3.0 Hz), 165.818 (s, 2C, J_{C-F} = 253.4 Hz), 196.985 (s, 2C).

IR (KBr) cm⁻¹: 3070, 3060, 2930, 1678, 1600, 1508, 1418, 1330, 1302, 1245, 1192, 1160, 1102, 1010, 980, 855, 795.

<1, 4-ジフェニルブタ-1, 4-ジオン **10b**: C₁₆H₁₄O₂ [M.W. 238.28], colorless prisms, m.p.: 146-148 °C>

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 3.47 (s, 4H), 7.45-7.51 (m, 4H), 7.55-7.61 (m, 2H), 8.02-8.07 (m, 4H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ_{ppm}: 32.553 (t, 2C), 128.095 (d, 4C), 128.573 (d, 4C), 133.134 (d, 2C), 136.738 (s, 2C), 198.654 (s, 2C).

IR (KBr) cm^{-1} : 3065, 3050, 2990, 2930, 1680, 1600, 1582, 1455, 1401, 1378, 1360, 1318, 1303, 1260, 1225, 1182, 996.
 <1, 4-ジ(*p*-メチルフェニル)ブタ-1, 4-ジオン **10c**: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ [M.W. 266.33], colorless prisms, m.p.: 161-163 °C
 >

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 2.42 (s, 6H), 3.43 (s, 4H), 7.25-7.30 (d, 4H), 7.92-7.97 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ_{ppm} : 21.640 (q, 2C), 32.500 (t, 2C), 128.224 (d, 4C), 129.241 (d, 4C), 134.317 (s, 2C), 143.872 (s, 2C), 198.419 (s, 2C).

IR (KBr) cm^{-1} : 3050, 2880, 1665, 1600, 1565, 1440, 1402, 1319, 1299, 1180, 1165, 1003, 830, 766.

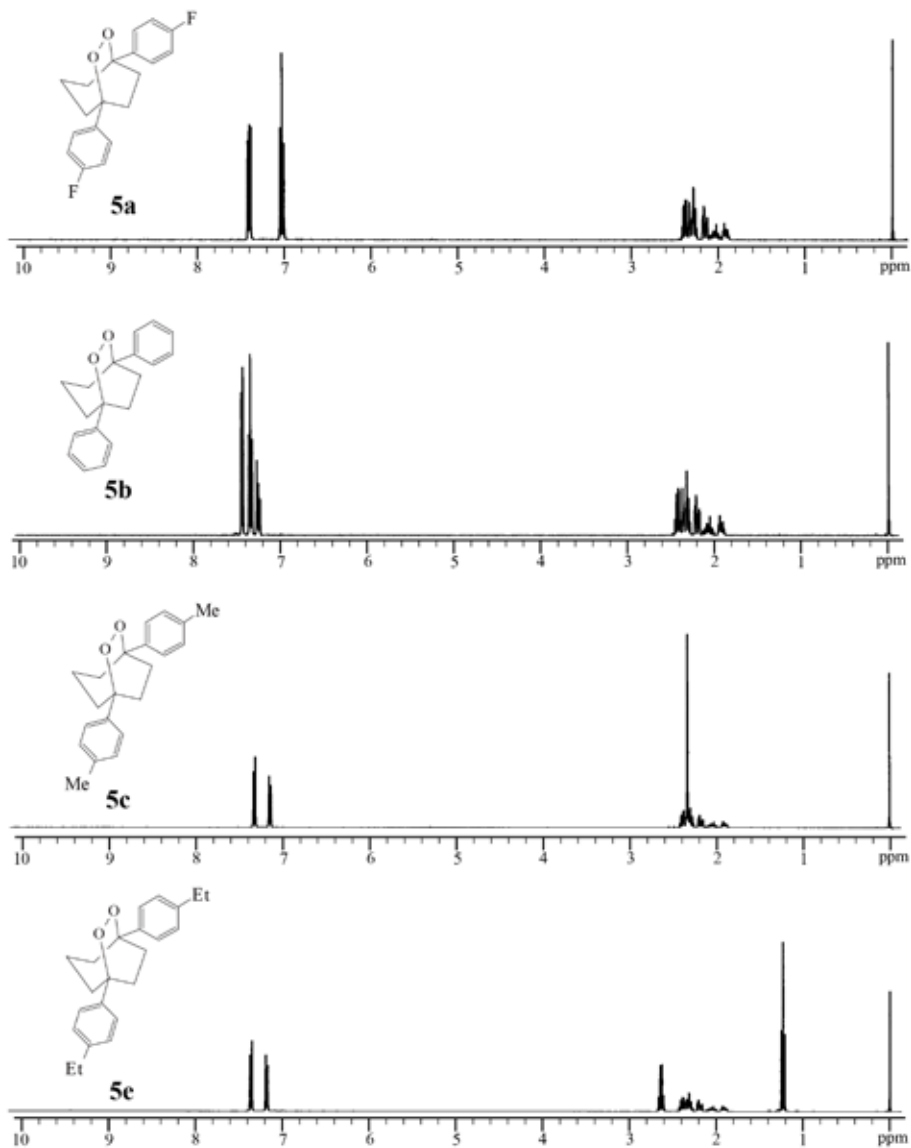


Fig.3 $^1\text{H-NMR}$ of **5a-c**, **5e**

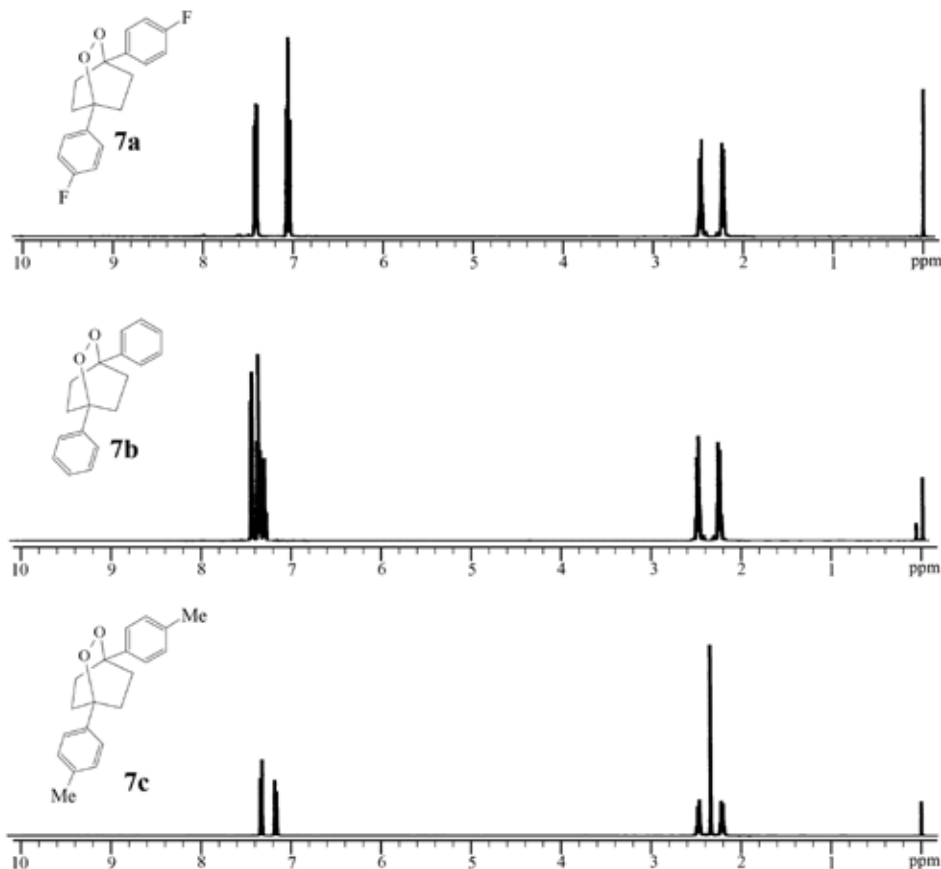


Fig.4 1H-NMR of 7a-c

4. まとめ

本研究では、ジケトン **9** とジエン **4** の合成から始まってジエン **4** の太陽光を利用する光電子移動酸素化反応，[3.2.2]環状過酸化物 **5**，[3.2.1]フラン **8** の分取用薄層クロマトグラフィー（シリカゲル：20 cm x 20 cm）による分離精製，そして **4, 5, 8, 9** の $^1\text{H-NMR}$ や $^{13}\text{C-NMR}$ ，IR スペクトル測定およびその解析など，一連の総合的な実験として教材化できることを示した。さらに，ジエン **6** についても太陽光を利用する光電子移動酸素化反応によって抗マラリア活性な[2.2.2]環状過酸化物 **7** が合成できることを示した。

[3.2.2]環状過酸化物 **5** は，アルテミシニンやインザウス A などの天然有機化合物と同様に分子内に環状過酸化物構造を持ち，高い抗マラリア活性を示す。OZ277 やフェノザンなど研究室で合成された環状過酸化物の O-O 結合導入方法は，オゾン酸化や過酸化水素などの非光化学的方法によって実施するのに対して，本研究で合成した[3.2.2]環状過酸化物 **5** は，光電子移動酸素化反応を活用することによって C-C 結合環化と酸素分子の導入によりワンポット合成が可能である。本研究は，薬理活性な化合物の合成に光化学反応が利用できることを示す実験教材として独創的であるとともに，光化学反応の有用性をアピールすることにもつながるものである。我々の開発した太陽光を活用する抗マラリア活性化合物の合成方法は，触媒量（ジエン **4** および **6** 対して 20 mol% 以下で十分であるが，5 mol%程度まではピリリウム塩の使用量を減らすことができる）のトリフェニルピリリウム塩（TPPBF₄ など）と無尽蔵にある太陽光と空気（酸素），そしてリサイクルできる溶媒以外は化学薬品を使用しないため，資源の有効利用，人間や自然環境への負荷低減という側面からも有用かつグリーンな反応である。本研究では，ピリリウム塩が可視光領域に光吸収帯を有する特長（す

なわち、パイレックス製の試験管やフラスコなどの通常のガラス器具を透過する光を利用できるということ)を最大限に活用して、太陽光を利用するグリーンな光酸素化反応によって薬理活性化化合物が短経路で合成可能であることを示すとともに、これがスペクトル測定などの機器分析実験を含んだ総合的な学生実験教材として活用できることを提案するものである。

5. 謝辞

本研究は、2021年度(令和3年度)内田エネルギー科学振興財団(試験研究)の支援によって行われたものである。深く感謝申し上げます。

6. 参考文献

- [1] (a) M. Kamata, Y. Kato, E. Hasegawa, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4349-4352, **1991**. (b) M. Kamata, Y. Murakami, Y. Tamagawa, M. Kato, *Tetrahedron*, **50**, 12821-12828, **1994**. (c) M. Kamata, M. Ohta, K. Komatsu, H.-S. Kim, and Y. Wataya, *Tetrahedron Letters*, **43**, 2063-2067, **2002**. (d) M. Kamata, T. Kudoh, J. Kaneko, H.-S. Kim, and Y. Wataya, *Tetrahedron Letters*, **43**, pp.617-620, **2002**. (e) M. Kamata, J. Hagiwara, T. Hokari, C. Suzuki, R. Fujino, S. Kobayashi, H.-S Kim, Y. Wataya, *Research on Chemical Intermediate*, **39**, 127-137, **2013**.
- [2] (a) “光化学反応実験の教材化:環状チオアセタールの光脱保護反応”, 鎌田正喜, 加藤光昭, 永井哲, 長谷川英悦, 新潟大学教育学部研究紀要, 自然科学編 (*Bulletin of the Faculty of Education, Natural Sciences, NIIGATA UNIVERSITY*), Vol.38, No.1, pp7-12, **1999**. (b) “光化学実験の教材化(4):ピリリウム塩増感電子移動光酸素化による1,3-ジチアン類のグリーンな脱保護反応”, 鎌田正喜, 早川潤, 新潟大学教育学部研究紀要, 自然科学編 (*Bulletin of the Faculty of Education, Natural Sciences, NIIGATA UNIVERSITY*), Vol.11, No.1, pp.37-55, **2018**. (c) “ピリリウム塩増感電子移動光酸素化反応を利用するトシルヒドラゾン類の脱保護反応の開発”, 鎌田正喜, 宇津木麻紀, 早川潤, 新潟大学教育学部研究紀要, 自然科学編 (*Bulletin of the Faculty of Education, Natural Sciences, NIIGATA UNIVERSITY*), Vol.8, No.2, pp123-136, **2016**. (d) “光化学実験の教材化(3)~太陽光を利用するピリリウム塩増感電子移動光酸素化反応:トシルヒドラゾン類の脱保護反応~”, 鎌田正喜, 早川潤, 新潟大学教育学部研究紀要, 自然科学編 (*Bulletin of the Faculty of Education, Natural Sciences, NIIGATA UNIVERSITY*), Vol.9, No.2, pp91-106, **2017**. (e) “光化学反応実験の教材化(2):スチルベン類の光異性化反応”, 鎌田正喜, 加藤光昭, 早川潤, 新潟大学教育学部研究紀要, 自然科学編 (*Bulletin of the Faculty of Education, Natural Sciences, NIIGATA UNIVERSITY*), Vol.3, No.1, pp17-29, **2010**.
- [3] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*: Wiley: New York, **1991**.
- [4] フィーザー/ウィリアムソン有機化学実験, 後藤俊夫訳, 丸善.
- [5] H. K. Patney, *Tetrahedron Lett.*, **32**, pp2259-2260, **1991**.
- [6] J. A. VanAllan, G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.*, **33**, 1102, **1967**.