

# 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

## Photochemical Reaction for Experimental Teaching Material : Photochemical Deprotection of Cyclic Thioacetals

鎌田正喜\*, 加藤光昭\*, 永井 哲\*, 長谷川英悦\*\*

Masaki KAMATA\*, Mitsuaki KATO\*,  
Satoshi NAGAI\*, and Eietsu HASEGAWA\*\*

### Abstract

The photo-electron transfer (PET) reaction catalyzed by triphenylpyrylium (TPP) salt was found to be an effective and safe method for the deprotection of thioacetals compared with the common method using heavy metal compounds.

In this paper the above mentioned reaction was modified for the teaching material of undergraduate experiments without using expensive equipments. 2,2-Di-(*p*-methylphenyl)-1,3-dithiane was efficiently deprotected to afford the corresponding ketone using sunlight.

**Key words** ; experimental teaching material, photo-reaction, photo-catalyst, single electron transfer, triphenylpyrylium salt, triphenylpyrylium tetrafluoroborate, deprotection, thioacetals, sunlight.

### 1 はじめに

ルミノールの化学発光やベンゾピナコールの光化学合成は、現象的に面白いだけでなく学部学生の化学実験教材として利用できる点や光化学反応の一般性を教授できる点で価値がある<sup>1)</sup>。しかしながら、これら以外の光化学反応が学生実験教材として取り上げられることはほとんどない。その理由としては、大学の講義で光化学反応がほとんど取り扱われない

ことや実験教材化された光化学反応の少ないことが考えられる。また、光化学反応を行うには高価で特殊な装置を必要としたり、反応が比較的長時間におよぶことも理由として上げられる。

我々はこれまで、可視光を吸収する光増感剤を用いた新しい光化学反応の開発を行ってきた。最近、我々は、従来にない光化学的方法によってチオアセタール類からカルボニル化合物への官能基変換（脱保護反応）が、触媒的に進行することを見い出している（図1）<sup>2)</sup>。我々の研究室では、この光脱保護

1996. 7. 1 受理

\*新潟大学教育学部化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Education, Niigata University, Niigata 950-21, Japan

\*\*新潟大学理学部化学教室 Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Niigata 950-21, Japan

反応のために可視光を吸収する増感剤を使用し、キセノンランプを光源として実験を行っている。しかし、器具や反応条件の工夫ができれば、太陽光を光源に用いて反応を行うことも十分可能であり、この光化学反応を学生実験へ導入することができると考えられる。今回我々は、独自に開発した光脱保護反応を太陽光を用いる簡便な方法に改良することにより、大学の学生化学実験で利用できる実験教材を開発したので報告する。

## 2 実験

### 2-1. 環状チオアセタールの合成<sup>3), 4)</sup>

学生実験教材としては、複雑な官能基あるいは置換基を有するチオアセタールをあえて使用する必要はないので、本実験では取り扱いが容易な2,2-ジ(*p*-メチルフェニル)-1,3-ジチアン1を用いることにして、その合成を行った(図2)。

- (1) 100cm<sup>3</sup>のナス型フラスコに1,3-プロパンジオールを4.059 g (37.5mmol)と4,4'-ジメチルベンゾフェノン2を5.257 g (30.0mmol)秤りとり、ジクロロメタン(40cm<sup>3</sup>)を加え、ゴム栓(または塩化カルシウム管)をして、氷冷下マグネチックスターラーで攪拌する。
- (2) 数分後、この溶液に、別に調製しておいた塩化鉄(III)-シリカゲル試薬<sup>5)</sup> 12.5 g (FeCl<sub>3</sub>含量12.5 mmol)を数分間かけて加えた後、ゴム栓(または塩化カルシウム管)をして氷冷下4時間攪拌する。
- (3) 反応溶液を室温まで戻し、固形物を除くためにブフナーロートで吸引濾過する。ロート上の固形物は50cm<sup>3</sup>のジクロロメタンでよく洗浄する。
- (4) ろ液および洗液を分液ロートに入れ、5%水酸化ナトリウム水溶液(60cm<sup>3</sup>)で3回、水で3回(70cm<sup>3</sup>)洗浄し、得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥(60分)する。
- (5) 有機層からジクロロメタンを減圧留去して得られた粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(長さ50cm, 外径35mmのカラム管に30cmの高さまでワコーゲルC-200を充填; ジクロロメタン: *n*-ヘキサン=1:3の混合溶媒800cm<sup>3</sup>を使用)を用いて精製し、得られた結晶をエタノール(150cm<sup>3</sup>)で再結晶して、目的の2,2-ジ(*p*-メチルフェニル)-1,3-ジチアン1を得る(収率90%, 融点133~134℃)。再結晶の際、難溶性の無色ゴム状物質が生成することがあるが、適宜除く。

### 2-2. 光化学反応(環状チオアセタールの脱保護反応)

研究室での光化学反応実験は、キセノンランプあるいは水銀灯を用いて行われるのがごく一般的である。しかし、このような光源は高価であり、多人数の学生が同時に使用する学生実験では、時間的にも問題がある。そこで、本実験では太陽光を光源に利用して反応を行えるよう器具や条件を改良した(図3)。

- (1) 100cm<sup>3</sup>の丸底フラスコに2,2-ジ(*p*-メチルフェニル)-1,3-ジチアン1を300.5mg(1.0mmol)とトリフェニルピリリウムテトラフルオロボレート3を19.8mg(0.05mmol)秤りとり、アセトニトリル(50cm<sup>3</sup>)を加えて十分溶解する。マグネチックスターラーで溶液を攪拌しながら、10分間酸素を通じたのち、ゴム栓でかるく蓋をする。
- (2) 日当たりの良い場所に置いた適当な台座(シャーレでもよい)の上に、15cm角のアルミホイルを敷き、丸底フラスコを置く(寝かせてもよい)。反応の進行状況はシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で確認するが<sup>6)</sup>、通常、約60~90分間の太陽光照射で反応は完結する。
- (3) 反応溶液は、100cm<sup>3</sup>のナス型フラスコに移し、溶媒をロータリーエバポレーターで減圧留去する。得られた油状物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(長さ30cm, 外径25mmのカラム管に20cmの高さまでワコーゲルC-200を充填; ジクロロメタン: *n*-ヘキサン=2:1の混合溶媒300cm<sup>3</sup>を使用)を用いて精製し、得られた結晶を*n*-ヘキサン(2cm<sup>3</sup>)から再結晶することにより、4,4'-ジメチルベンゾフェノン2を無色針状結晶として得る。収率91%, 融点94~95℃(表1, 実験1)。
- (4) 得られた4,4'-ジメチルベンゾフェノン2および反応原料である2,2-ジ(*p*-メチルフェニル)-1,3-ジチアン1は、NMR, IR, UVなどの各吸収スペクトルを測定し、標品との比較により構造の確認を行う。

## 3 結果と考察

この光化学反応について、溶媒、増感剤、および光照射時間の観点から検討した結果を表1に示す。溶媒は、基質と増感剤の両方を溶かすことのできるアセトニトリルまたはジクロロメタンのいずれを使用してもよいが(実験1, 2)、メタノールやエタノールなどのアルコール類は増感剤の分解を引き起こすので使用しないほうがよい。また、ベンゼンや

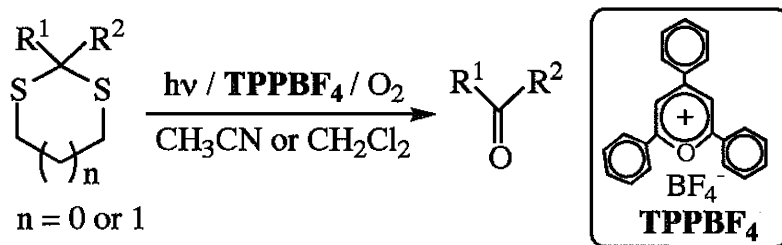


図1 ピリリウム塩による環状チオアセタールの光脱保護反応

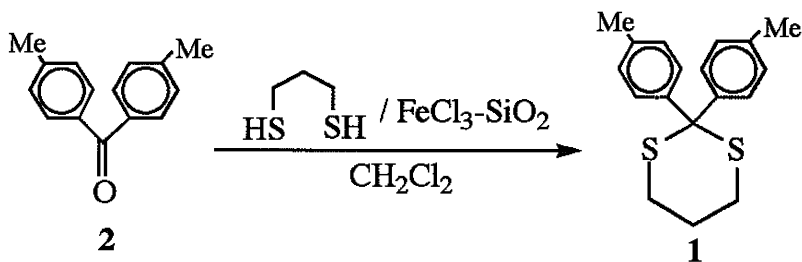


図2 1, 3-ジチアン1の合成

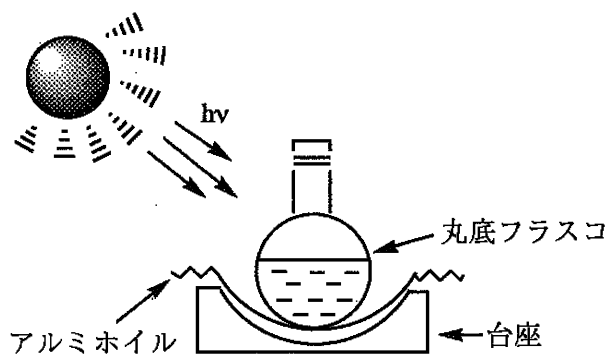


図3 光化学反応装置図

ヘキサンなどの非極性溶媒は基質と増感剤が難溶のため不向きである。増感剤のピリリウム塩としては、テトラフルオロほう酸トリフェニルピリリウム(TPBF<sub>4</sub>)と過塩素酸トリフェニルピリリウム(TPPClO<sub>4</sub>)のいずれを用いてもよいが(実験1~4), テトラフルオロほう酸塩が市販(Aldrich社)されているので利用しやすい。しかし, どちらのピリリウム塩も文献既知の方法で容易に合成できる<sup>7)</sup>。一方, 増感剤を加えずに光反応を行った場合は, 光照射時間を2倍にしても原料の転化率が低く, 反応が遅いことがわかる(実験5~6)。本反応条件下では, フラスコを透過した太陽光は増感剤だけでなく原料にも吸収されるため, 増感剤がなくても反応が幾分進行する。短波長をカットする適当なフィルターを用いて増感剤の選択的な光励起を行えば, 実験5, 6のような基質の直接的な反応や副反応は制御できるが, 増感反応の方が圧倒的に速いので, 特にフィルターを使用しなくとも問題はない。光照射時間に関しては, 本実験で用いた溶媒, 増感剤の種類にほとんど関係なく60~90分で十分である。基質が消失してからの過度の光照射は, 生成したケトンの2次反応を引き起こすので注意を要する。また, 一日のうちでは午前中の方が午後よりも光照射時間は短くてよい。季節的には春, 秋に比べて日差しの強い夏場の方が光照射時間は短くてよい。ちなみに表1の実験は8月の初旬, 午後2時~4時に行ったものであるが, 春, 秋の同時刻では, さらに30分程度の照射時間の延長が必要である。基質に関しては, 必ずしも1,3-ジチアン1でなくても, 五員環状の1,3-ジチオラン誘導体を用いても同様に反応が進行する。これらチオアセタール類の原料となるカルボニル化合物については, 反応後の処理や精製, スペクトル分析まで含めて考えると結晶性の化合物が学生実験には好ましい。本実験の光化学反応はかなり広範なチオアセタール類の脱保護に適用可能であるが, 学生実験のための簡便さを考えると*o*-置換ベンゾフェノン類から誘導された環状チオアセタールが基質としては適当である。

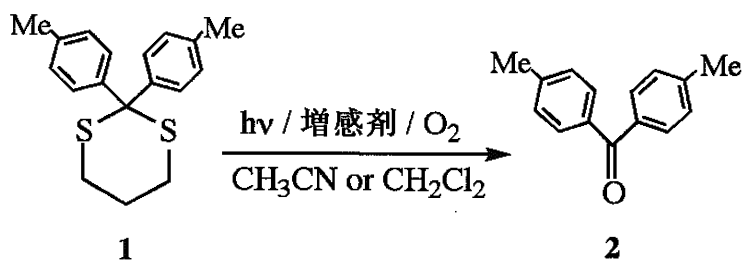
一方, この反応の機構としては, 酸素がないと反応がまったく進行しないことや一電子移動反応の阻害剤を加えると反応が抑制されることなどから, 図4のような機構を提唱している<sup>2)</sup>。すなわち, 光照射によって基質からピリリウム塩への一電子移動が起こり, 基質のカチオンラジカル中間体が生成し, それが炭素-硫黄結合の開裂を起し構造変化したカチオンラジカル中間体となる。これが酸素と反応

し, 最終的にケトンを生成する。従来の重金属を使用する反応は, このような一電子移動を経由する反応ではなく, カルボニル化合物の酸素源も水に由来するものであった。本反応は水を必要としないことから, 反応機構的にも従来のものとは明らかに異なるタイプの反応と言える。

チオアセタールやアセタール類は, アルデヒドやケトンの保護基として合成反応上重要な化合物である。特に, チオアセタール類は酸やアルカリには反応性が低く, その脱保護に関しては, 水銀化合物などの重金属化合物を使用するのが一般的である<sup>8)</sup>。我々の開発した光脱保護反応は, 従来の人体や自然環境には好ましくない水銀化合物を使用する脱保護反応に比較して化学的側面からだけでなく, 環境的側面からも有用なものである。その理由として①ピリリウム塩は水銀に比べ低毒性であり, 基質に対して5モル%以下の触媒量でよいこと。②水銀化合物(基質に対して2倍等量必要)を使用しないため自然環境にやさしいこと。③太陽光を利用できるエコロジカルな反応であることがあげられる。

#### 4 おわりに

化学反応を誘起するエネルギーとして熱と光の両エネルギーがあるにもかかわらず, 光エネルギーによって化学反応が誘起されることを理解している学生は以外と少ない。一方, 学部段階での教科書には光化学の領域を積極的に扱ったものは見当たらない。このような現状を考えると光化学反応が熱化学反応と同様に特殊なものではないという認識を持たせるためには, 化学実験で光化学反応に関するテーマを取り上げて行く方法がより現実的で教育効果も高いと考えられる。本論文が提案する光化学反応の教材化は, 光化学分野の底辺を拡大するものと期待されるが, 資源やエネルギー, 環境問題等を化学教育の視点から考える教材としても利用できる点で価値の高いものと考えている。最近, 化学分野でも, 光エネルギーを利用したり, 有害な試薬に替えてより安全性の高い試薬を用いる, 自然環境に配慮した”エコロジカルな反応開発”をしようという動きが出始めているが, 化学が自然環境と調和していくために, このような要請は今後ますます高まるものと考えられる。

表1 種々の条件下における2, 2-ジ(p-メチルフェニル)-1, 3-ジチアン1の光化学反応<sup>a)</sup>

実験	増感剤	溶媒	照射時間/分	1の転化率/%	2の収率/%
1	TPPBF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	60	100	91
2	TPPBF <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	100	91
3	TPPClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	60	100	93
4	TPPClO <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	100	92
5	なし	CH <sub>3</sub> CN	120	17	17
6	なし	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	120	36	34

a) 1 = 1.0 mmol, 増感剤 = 0.05 mmol, 溶媒 = 50 ml.

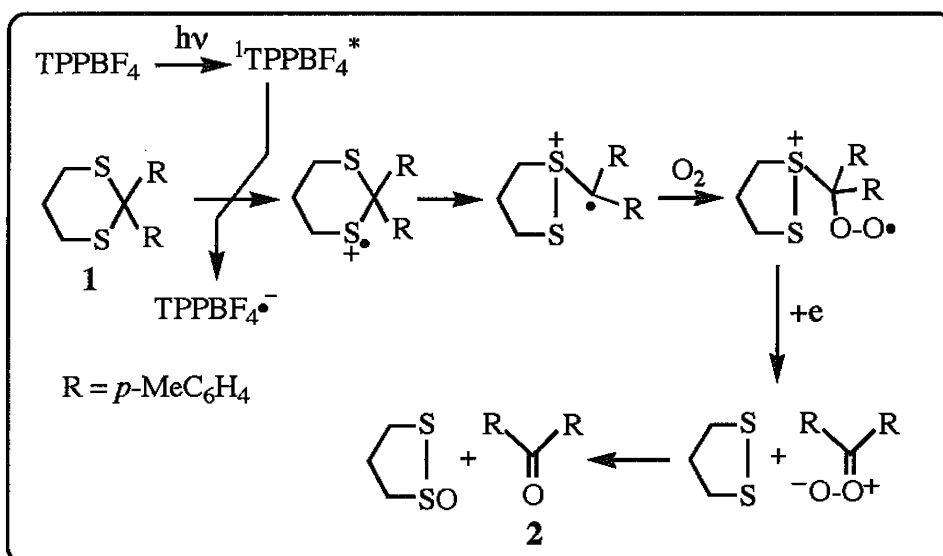


図4 反応機構

## 文献と註

- 1) 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.
- 2) M. Kamata, Y. Kato, E. Hasegawa, *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4349 (1991); M. Kamata, Y. Murakami, Y. Tamagawa, M. Kato, E. Hasegawa, *Tetrahedron*, **50**, 12821 (1994).
- 3) B. S. Ong, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4225 (1980).
- 4) 1の合成は教員が事前に行い, 実際の実験は光化学反応から始めてもよい。他の置換ベンゾフェノンを用いても同様に1,3-ジチアンを収率よく合成できる。また, 1,3-プロパンジチオールは不快臭がするので, 1の合成実験を行う時はドラフト内で行う。また, 1,3-プロパンジチオールかわりに1,2-エタンジチオールを用いれば五員環状の1,3-ジチオランを合成することができる。
- 5) 無水塩化鉄(III)-シリカゲル試薬は, ワコーゲルC-200 (16.76 g) と無水塩化鉄(III) (3.24 g, 20mmol) を200cm<sup>3</sup>ナス型フラスコに入れ密栓し, それを24時間攪拌混合したものを使用した。この試薬はデンケーター中に保存すると長期間使用できる。
- 6) シリカゲルTLCを用いる。反応開始から30分後と60分後, 90分後に, 原料と反応溶液をTLC上にスポットし, ジクロロメタン:n-ヘキサン=1:1の混合溶媒で展開後, UVランプでスポットの確認をする。原料スポットがなくなれば光照射を終了してもよい。長時間の光照射は, 2次反応が起こるので注意する。
- 7) J. A. VanAllan, G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.*, **33**, 1102 (1967).
- 8) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*: Wiley: New York, 1991.