

高配位化有機ケイ素反応剤を用いた  
電子移動型光化学的反応に関する研究

*Studies on the photochemical reactions via electron transfer  
using hypercoordinate organosilicon reagents*

平成 27 年 3 月

松岡 大介

島根大学大学院総合理工学研究科

# 目次

I. 緒言	1
II. 結果と考察	
第一章 高配位型アリルケイ素反応剤の配位子が及ぼすカルボニル化合物の 光アリル化反応への影響	
1.1 芳香族ジオールを配位子に用いた高配位型アリルケイ素反応剤の 光アリル化反応	12
1.2 高配位型アリルケイ素反応剤のアンモニウムイオンによる 光アリル化反応への影響	16
1.3 芳香族ジオール以外のジオール配位子を用いた 高配位型アリルケイ素反応剤の光アリル化反応	18
1.4 配位子が及ぼす光アリル化反応への影響の一般性の検討	24
1.5 2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いた高配位型 $\gamma$ 置換アリルケイ素 反応剤を用いた光化学反応	35
1.6 第一章のまとめ	39
第二章 高配位型アリルケイ素反応剤を用いたジシアノアレーン類の 光アリル化反応	
2.1 最適条件の検討	41
2.2 最適条件による4配位アリルケイ素反応剤を用いた対照実験	43
2.3 ジシアノベンゼンの光置換における反応機構	44
2.4 種々のジシアノアレーン類との光反応	46
2.5 ケイ素反応剤 <b>4a</b> を用いたジシアノアレーン類との光反応における 最適化	50
2.6 ケイ素反応剤 <b>4a</b> を用いたジシアノアレーン類との光反応	53
2.7 第二章のまとめ	57
第三章 高配位型有機ケイ素反応剤の光励起に基づくジシアノアレーン類の 光化学反応	
3.1 光化学的な分析からのアプローチ	60

3.2	種々の高配位型有機ケイ素反応剤の光反応	66
3.3	反応機構の考察におけるさらなる追求	75
3.4	第三章のまとめ	80
III. 結論		82
IV. 実験の部		
1	実験装置・器具・溶媒	
1.1	測定装置	83
1.2	実験装置・器具	84
1.3	溶媒	85
2	試薬	
2.1	カルボニル化合物およびシアノアレン類	86
2.2	高配位型有機ケイ素反応剤の合成	86
3	反応操作	96
4	生成物のスペクトルデータ	97
V. 参考文献		118
VI. 謝辞		121
VII. 関連論文		122

## I. 緒言

産業革命以後、人類は新しいエネルギー源として化石燃料である石炭や石油を使用し、今日まで発展を繰り返してきた。近年、その化石燃料が数十年後には枯渇する恐れがあると報告され、また、それらを燃やすことで生じる二酸化炭素が地球温暖化の原因の1つとなっているため、これらの代わりとなるエネルギー源を探す必要がある。近年ではその代替エネルギーとして自然エネルギーが注目されており、風力、潮力、太陽光などが取り上げられている。また、我々の運動エネルギーを振動に変え、別のエネルギーとして利用するなどの技術開発も進んでおり、化石燃料に依然しない社会がそう遠くない未来にあると思われる。

自然エネルギーの中でも、特に太陽光は、太陽が消滅しない限り半永久的に供給されるエネルギーであり、そのエネルギー量は年間  $5.5 \times 10^{24}$  J である。これは人類が年間に消費するエネルギーの約 2 万倍に相当し<sup>1)</sup>、近年これを利用する技術が大幅に開発されてきている。例えば、火力や原子力に変わる発電方法としての太陽光発電、太陽光をエネルギー源として走るソーラーカーなどである。

また、光化学反応の歴史は、1900年に Ciamician と Silber がベンゾフェノンを経プロピルアルコール中で太陽光にさらすことで、二量化したベンズピナコールが得られることを報告したことからはじまったといわれている<sup>2)</sup>。

このように光は近代から注目されており、現代、そして未来へも光化学反応や光技術は躍進すると予見されており、21世紀は光の世紀になるだろうといわれている<sup>1)</sup>。

光化学反応は、物質が光のエネルギーによって引き起こされる反応である。物質が光を吸収すると、高いエネルギーの励起状態となる。一般的に、励起状態は基底状態の状態よりも反応性が高く、様々な反応がこの状態から進行していく。この励起状態の物質が引き起こす反応の1つに光電子移動 (photo-induced electron transfer : **PET**) がある。光電子移動は、電子供与性分子 (Donor : **D**) と電子受容性分子 (Acceptor : **A**) とを組み合わせ、光を照射することで起こる。この反応は、**D** が励起して (**D\***) 進行するもの (Figure 1) と、**A** が励起して (**A\***) 進行するもの (Figure 2) の主に2種類がある。

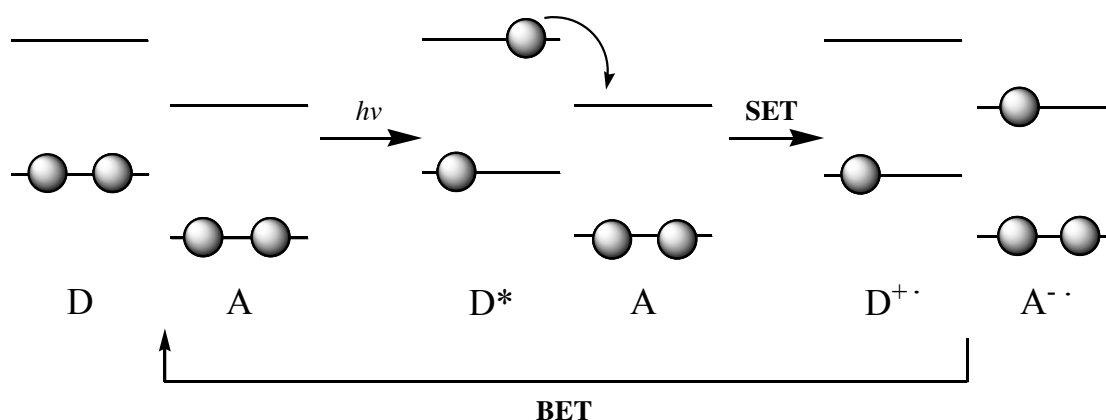


Figure 1. Photo-induced electron transfer with excited donor.

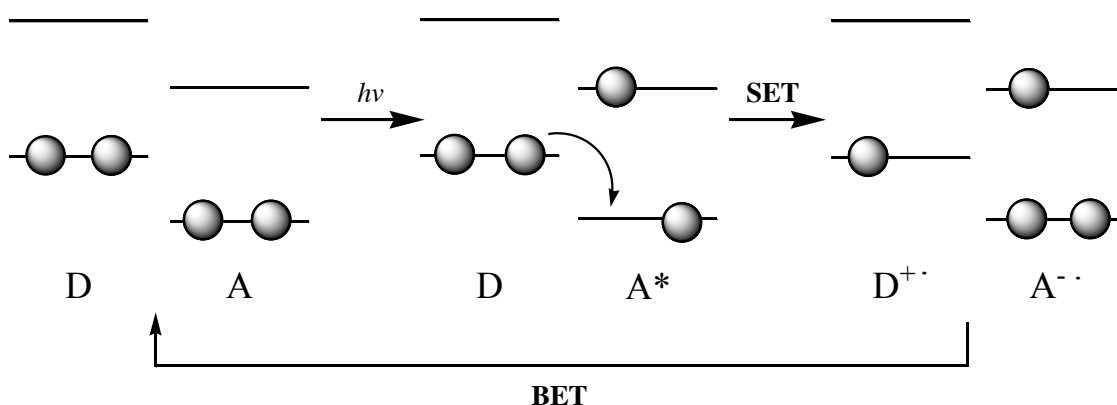


Figure 2. Photo-induced electron transfer with excited acceptor.

この光電子移動を、**A** が光によって励起することを例に示して説明する (Figure 2)。基底状態において、光照射をすると **A** が光を吸収し HOMO から LUMO へ電子が励起される。その後、**A** の空軌道へ **D** の HOMO から一電子移動 (single electron transfer: **SET**) が起こり、**A** のラジカルアニオンと **D** のラジカルカチオンのラジカルイオン対が生じ、これらがラジカルカップリングなどの反応を引き起こす。しかし、このラジカルイオン対は、基底状態へ戻る逆電子移動 (back electron transfer: **BET**) も同時に起こるため、光電子移動は必ずしも効率のよい反応とは言えない。このため、近年の光電子移動の研究では、逆電子移動の抑制や、ラジカルイオン対の寿命の長期化や収率の増加に焦点を置いている<sup>3)</sup>。

この逆電子移動を抑制する方法の 1 つに、14 族の有機金属反応剤を用いる方法がある<sup>4)</sup>。14 族の有機金属反応剤である有機ケイ素、有機ゲルマニウム、有機スズ反応剤は、有機リチウムや有機マグネシウム反応剤に比べ反応性が乏しいが、熱やルイス酸、光などの外部からのプロモーター (促進剤) を加えることで反応が進行し、また、プロ

モーターを使い分けることで位置選択性や立体選択性の制御を行うことができる。しかし、ゲルマニウムは地球上の存在量が少なく、合成的に取り扱われることは滅多にない<sup>5)</sup>。このため、有機ケイ素および有機スズ反応剤は、精密有機合成において重要な反応剤として利用されている。また、空気中において比較的安定に存在でき、単離精製を行うことも容易であるため、化学量論的に用いることが可能である。光電子移動反応において、14族金属は嫌電子性基 (electrofugal group: **E**) として働くため、それをもつ電子供与体を用いることにより逆電子移動が抑えられる (Figure 3)<sup>4)</sup>。

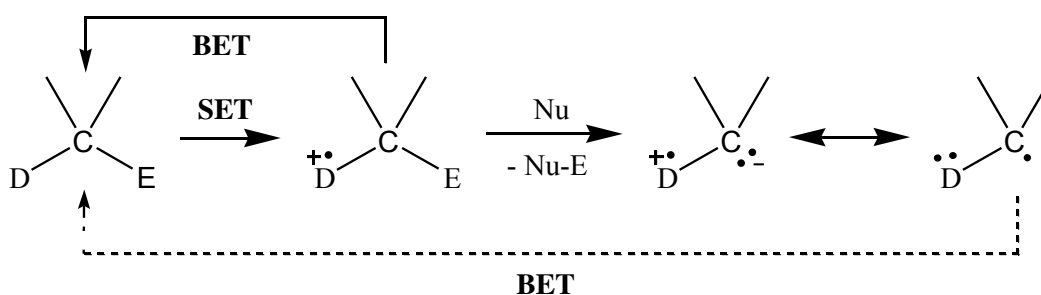


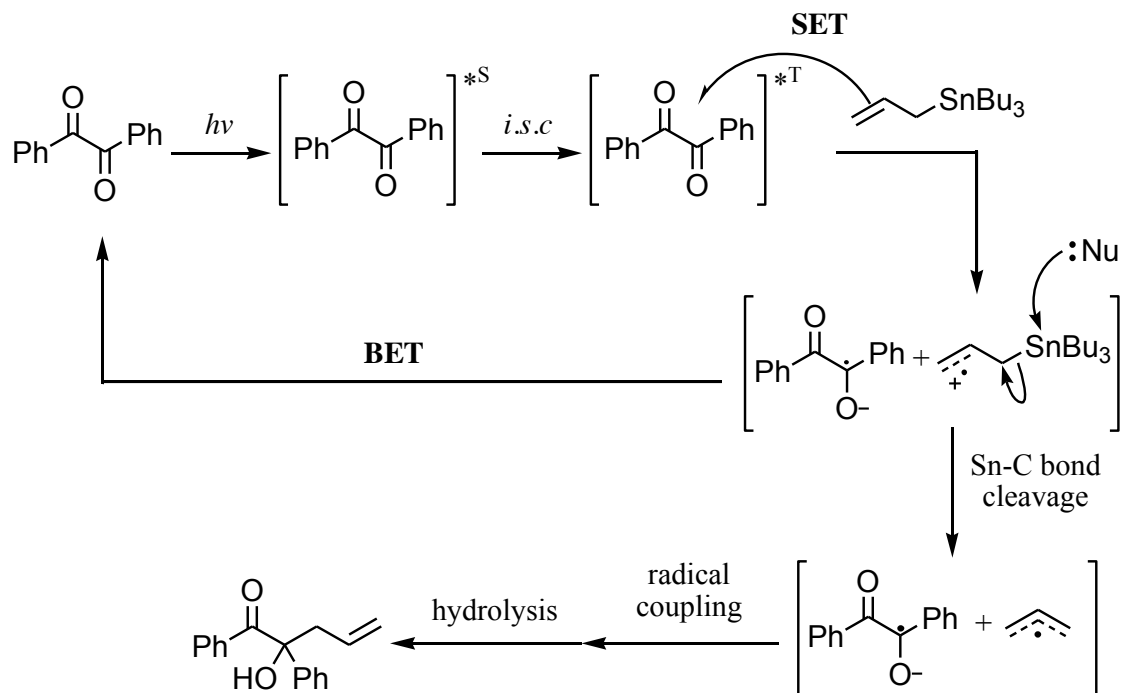
Figure 3. Photo-induced electron transfer with excited donor including electronegative group.

この方法は次のように説明できる。嫌電子性基を有する電子供与体が一電子移動を起こし、ラジカルカチオンが生成する。しかし、このラジカルカチオンは安定性に欠け、逆電子移動により失活する。ここに反応系中に存在する求核種 (**Nu**) が嫌電子性基 (**E**) を攻撃し、ラジカルカチオンから嫌電子性基を脱離させる。このようにすることで逆電子移動を抑制することができる。

宅和、西垣内らは、このような性質を有する有機スズ反応剤に着目し、その中でもアリルスズ (**1**) を用いたカルボニル化合物との光誘起アリル化反応を検討している。**1** は上記の性質を有し、酸化電位が低く ( $E_{\text{ox}} = +1.01 \text{ V vs SCE in MeCN}$ )、電子供与性に優れていることから、光電子移動反応において有用な反応剤となる。ベンジル (**BZ**) などのカルボニル化合物を電子受容体、**1** を電子供与体とし、光照射を行うことで反応が進行し、アリル付加体であるホモアリルアルコール **9a** を高収率で与えることが見出されている (Scheme 1)<sup>6)</sup>。



Scheme 2. photoinduced single electron transfer mechanism



まず、カルボニル化合物であるベンジル (**BZ**) が光を吸収することで励起一重項状態になり、その後項間交差 (intersystem crossing: *i. s. c.*) を経て励起三重項状態となる。この励起三重項状態となった **BZ** が電子受容体となり、そこにアリルスズ **1** からの一電子移動 (**SET**) が起こりセミジオンラジカルアニオンとアリルスズラジカルカチオンが生成する。ここで系中に存在する求核種がスズ部位を攻撃し、アリルスズラジカルカチオンのスズ-炭素結合開裂が起こり、スズカチオンが脱離し、アリルラジカルが生成する。このアリルラジカルとセミジオンラジカルアニオンがラジカルカップリングをし、さらに加水分解を受けることでホモアリルアルコールが得られる。もし、スズ-炭素結合開裂が速やかに起こらない場合、セミジオンラジカルアニオンからアリルスズラジカルカチオンへの逆電子移動 (**BET**) が進行し、反応性の低下を招く。

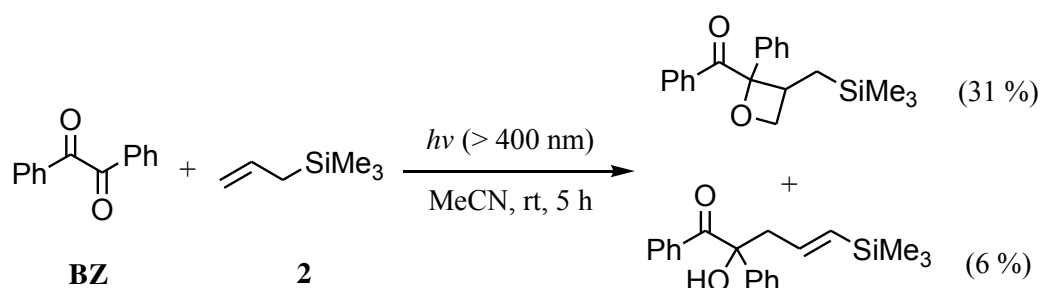
有機スズ化合物は有用な電子供与体である一方で、環境中で長期間分解されることなく、また毒性を有することからフジツボなど付着による船底の腐食を防ぐ目的として、船舶などの塗料として広く用いられてきた。しかし、近年その性質が環境問題として大きく問題視されている。これは、環境中に溶け出したトリアルキルスズ類が貝類の雌の雄化などに作用し、環境ホルモンとして生態系に悪影響を及ぼすことが報告されている<sup>10)</sup>。また、グリーンケミストリーの観点からも環境に負荷をかけない代替反応剤の開発が求められている。そこで期待されるものとして、スズと同族元素である有機ケイ素反応剤があげられる。有機ケイ素反応剤は、スズと同族であることから同様の反応性が期



待でき、一般的に毒性が低く、電子供与体としてこれまで Mariano<sup>4b)</sup>、水野<sup>11)</sup>、久保<sup>12)</sup>らによってイミニウム塩やニトリル化合物、イミド化合物などの光電子移動反応が報告されており、スズ反応剤の代替反応剤として期待されている。

宅和、西垣内らによって、代表的な有機ケイ素反応剤であるアリルシラン **2** と **BZ** との光反応が検討されている。しかし、**1** とは反応性が異なり、**2** からの電子移動経路によるホモアリルアルコールの生成が確認されず、**2** が電子豊富オレフィンとして働いた  $[2\pi + 2\pi]$  付加物であるオキセタンや、水素引き抜きに由来するビニルシラン誘導体を与えることが明らかとなっている<sup>13)</sup>。

Scheme 3. Photoreaction of benzil with allylsilane **2**



この反応性が異なる理由の1つとして、両反応剤の酸化電位 ( $E_{ox}$ ) の違いが考えられる。**1** の酸化電位が +1.01 V であるのに対して、**2** の酸化電位は +1.64 V である (vs SCE in MeCN)。この酸化電位の違いは  $\sigma - \pi$  相互作用の違いによって理解することができる<sup>14)</sup>。アリルシランの場合、 $\sigma_{Si-C}$  軌道と  $\pi$  軌道との重なりにより、一電子移動後のラジカルカチオンの安定化を受けており、電子供与体として働くことができる。アリルスズの場合も同様な  $\sigma_{Sn-C}$  と  $\pi$  軌道との相互作用があり、スズはケイ素より共有結合半径が大きく ( $Si = 1.18 \text{ \AA}$ ,  $Sn = 1.40 \text{ \AA}$ )、ケイ素よりも軌道が重なりやすくなるためにその効果がより反映され、アリルスズのほうがラジカルカチオンの安定性が高くなる。したがって、**1** の酸化電位が **2** よりも小さな値をとる (Figure 4)。

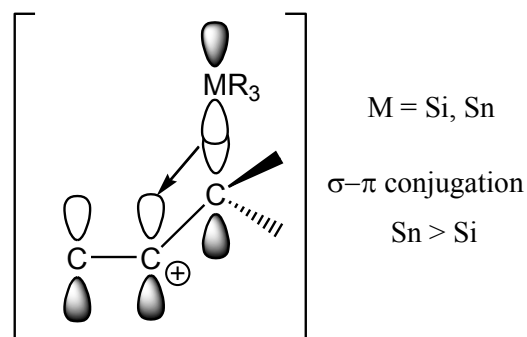


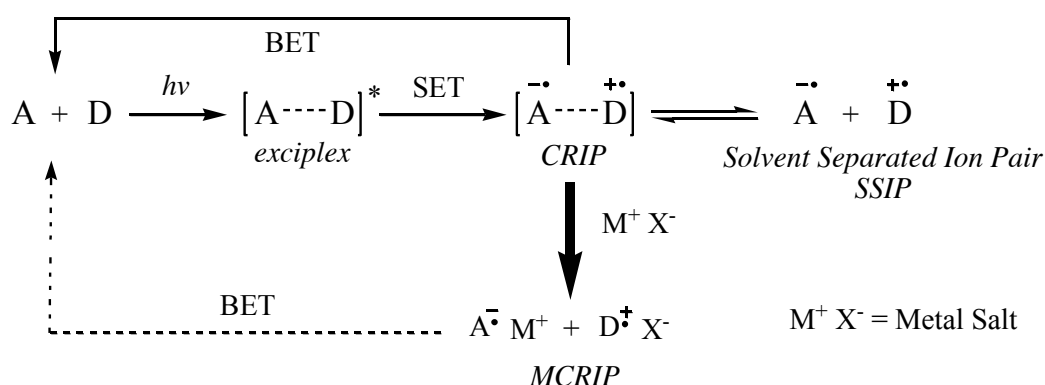
Figure 4,  $\sigma - \pi$  Orbital interaction

また、炭素 - 金属間結合エネルギーの違いも理由の1つと考えられる。**1** の炭素 - スズの結合エネルギーは 56 kcal/mol と小さく<sup>14)</sup>、スズラジカルカチオンからのスズカチオンの脱離が求核剤の有無に関係なく容易に起こりやすい。一方、**2** の炭素 - ケイ素の結合エネルギーは 79 kcal/mol とスズの場合よりも大きく<sup>14)</sup>、ケイ素ラジカルカチ

オンからのシリルカチオンの脱離が起こりにくい。これにより、**2**では一電子移動が起こったとしても、炭素 - 金属間の結合が強いために逆電子移動 (**BET**) が起こりやすくなり、その後の反応が進行しにくいものと考えられる。

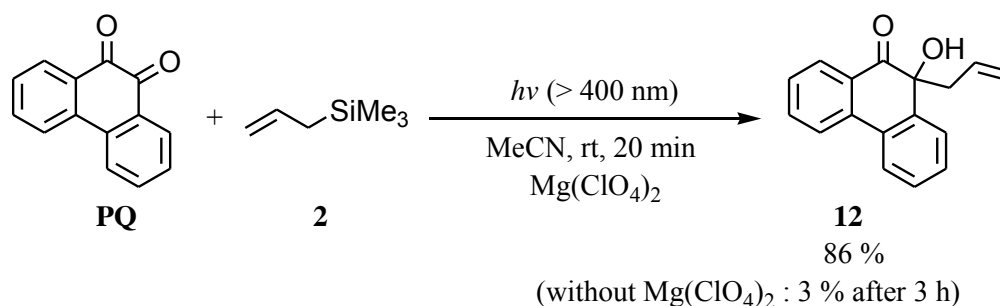
このように、反応性の低い有機ケイ素反応剤を用いた光電子移動反応を効率よく行うためには、ケイ素反応剤からの一電子移動が容易に起こり、かつ一電子移動後に生じる活性種の接触ラジカルイオン対 (**Contact Radical Ion Pair : CRIP**) の逆電子移動を抑制する必要がある。この方法の一例として、系中への金属塩の添加がある。これは、添加した金属塩が **CRIP** へ配位による割り込みを起こし、金属接触ラジカルイオン対 (**Metal Contact Radical Ion Pair : MCRIP**) を形成することで、**CRIP** からの逆電子移動が抑制されることが報告されている (Scheme 4)<sup>15)</sup>。

Scheme 4. Effect of metal salt



また、金属塩添加の効果は **MCRIP** の形成だけでなく、アルデヒドやモノケトンとケイ素反応剤との光反応において、金属イオンがカルボニル基の酸素に配位することでより活性化され、光一電子移動反応が可能になることを福住らが報告している<sup>16)</sup>。当研究室においても、ベンジルよりも還元されやすく ( $E_{\text{red}} = -1.16 \text{ V}$ )、良い電子受容体となる 9,10-フェナントレンキノン (**PQ**,  $E_{\text{red}} = -0.65 \text{ V}$ ) をカルボニル化合物として用い、**2** との光反応において、系中に金属塩として過塩素酸マグネシウムを過剰量添加することで **PQ** はより還元されやすくなり ( $E_{\text{red}} = -0.06 \text{ V}$ )、アリル付加体を高収率で与えることが報告されている (Scheme 5)<sup>17)</sup>。

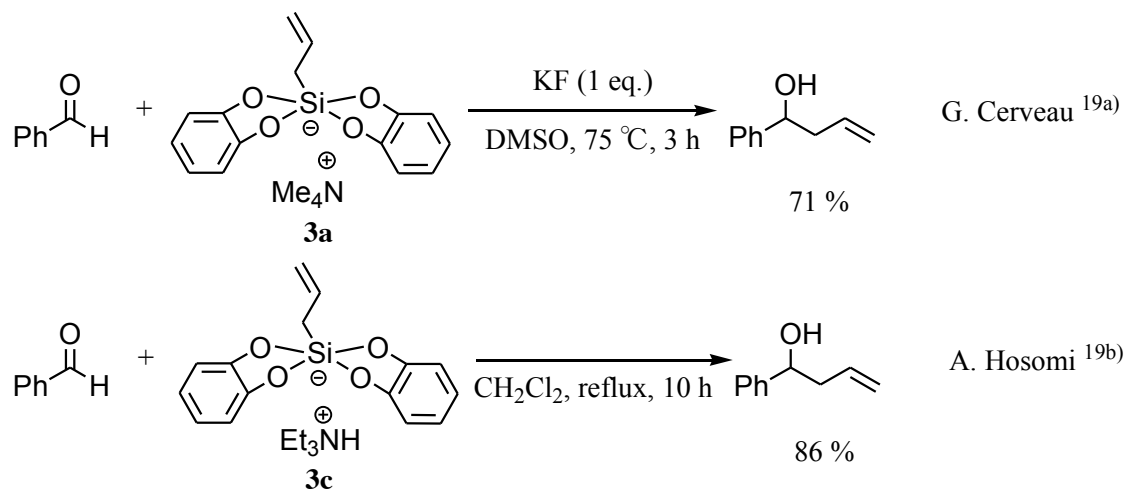
Scheme 5. Photoreaction of 9,10-phenanthrenequinone (**PQ**) with **2** <sup>a,b</sup>



a) Reaction conditions : a mixture of **PQ** (0.2 mmol), **2** (2.0 mmol) and  $\text{Mg(ClO}_4)_2$  (4.0 mmol) in MeCN (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 5 h under  $\text{N}_2$ . b) Isolated yield.

金属塩添加による活性化の方法のほかに、ケイ素反応剤そのものを活性化させる方法もある。ケイ素は最外殻に空の d 軌道を有する陽性原子であり、配位子を用いることで 5 配位や 6 配位といった高配位型の錯体を形成することができる<sup>18)</sup>。例えば、カテコールを配位子に用いてケイ素を高配位化させたアリルケイ素反応剤 **3a** や **3c** がすでに知られており、アルデヒドとの反応において効率よく熱的なアリル化反応が進行することが既に報告されている (Scheme 6)<sup>19)</sup>。

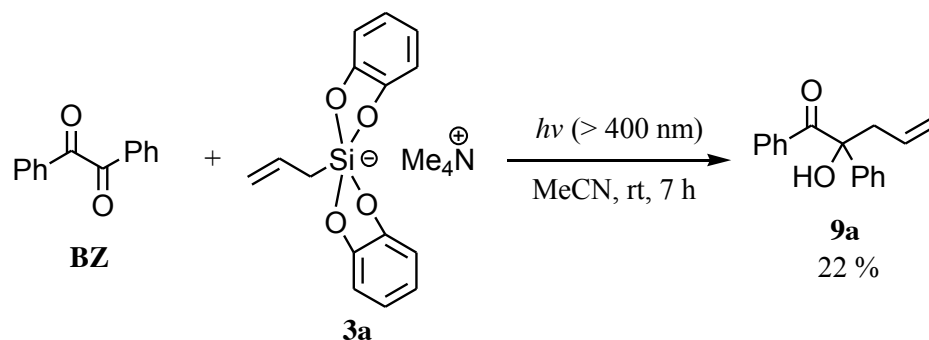
Scheme 6. Allylation of aldehyde with hypervalent allylsilicon reagents



また、西垣内らは **3a** を電子供与体として用いた光電子移動反応について検討し、報告している<sup>20)</sup>。これはケイ素が高配位化したことにより、ケイ素原子の電子密度が増加したため、アリルシラン **2** よりも電子供与能が高まっていると考えられる。酸化電位

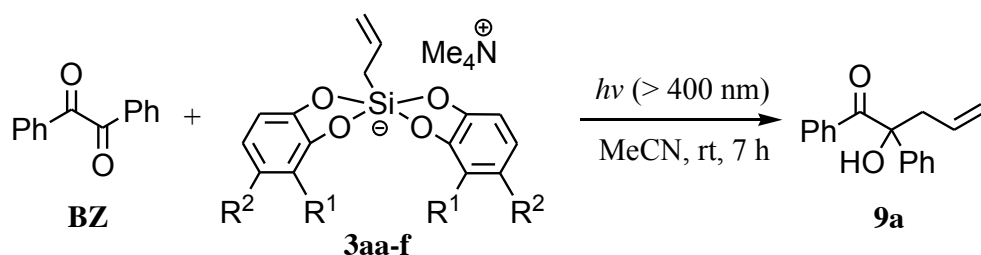
を測定すると、**2**が+1.64 Vであるのに対し、**3a**は+1.12 であることから支持される。これにより、**BZ**との光反応によってホモアリルアルコール**9a**を与えるようになる (Scheme 7)。

Scheme 7. Photoreaction of benzil (**BZ**) with **3a**



本研究では、高配位型アリルケイ素反応剤を形成する際に用いるカテコールが 1,2-ジオール配位子であることに着目し、初めに既知のカルボニル化合物の光反応を利用して配位子の最適化のための検討を行うこととした。カテコール自体に電子供与基、電子吸引基のいずれを導入しても、この光反応の大きな改善は見られなかったことが報告されていることから (Table 1)<sup>21a</sup>、カテコールの構造そのものを変え、他の芳香族ジオールやアルカンジオールなどを配位子に用いた高配位型アリルケイ素反応剤の合成を試み、配位子の最適化の検討を行った (Scheme 8)。

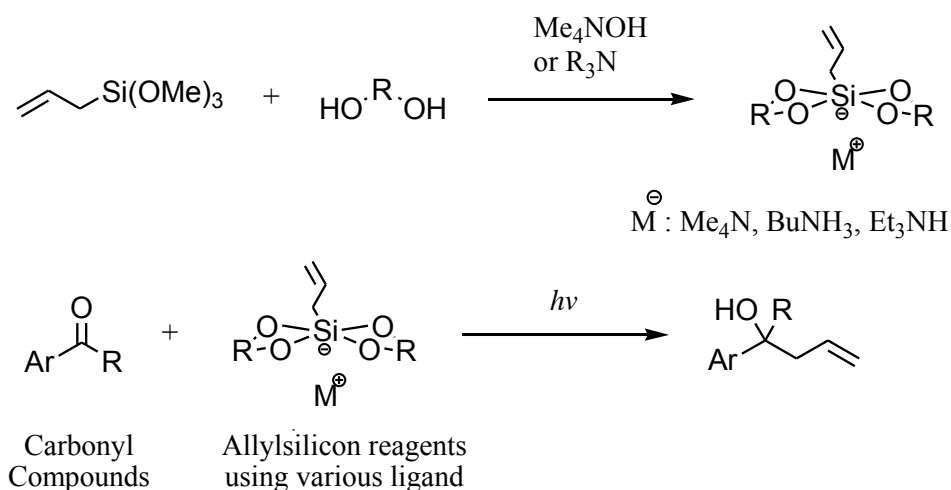
Table 1. Photoreaction of **BZ** with bis(substituted-catecholato) allylsilicon reagents <sup>a</sup>



Entry	<b>3a</b>		$E_{\text{ox}} / \text{V}^{\text{b}}$	Yield / % <sup>c</sup>		
	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$		<b>9a</b>	Recov.	
1	<b>a</b>	H	H	1.12	22	64
2	<b>b</b>	H	$\text{CO}_2\text{Me}$	1.08	28	72
3	<b>c</b>	H	Cl	1.13	7	91
4	<b>d</b>	H	Me	1.06	0	95
5	<b>e</b>	Me	H	1.12	12	87
6 <sup>d</sup>	<b>f</b>	OMe	H	1.06	0	100

a) Reaction conditions : a mixture of **BZ** (0.2 mmol) and **3a** (0.3 mmol) in MeCN (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under  $\text{N}_2$ . b) vs SCE in MeCN. c) Isolated yield. d) Reaction time was 5 h.

Scheme 8. Present works (1)

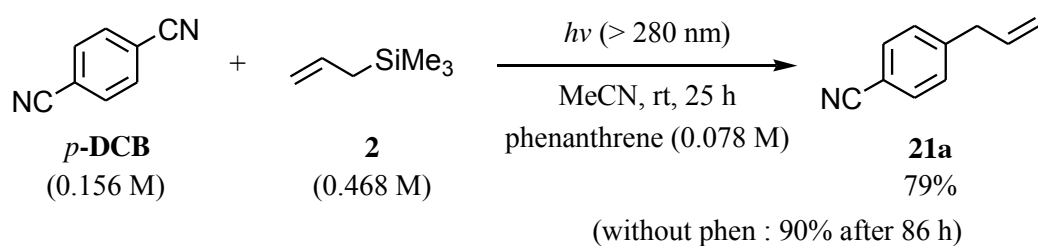


次に、高配位型有機ケイ素反応剤の応用として芳香族ニトリル化合物の光アリル化反応について検討を行うこととした。これまでに、芳香族ニトリル化合物であるジシアノベンゼン類とアリルシラン **2** との光反応において、増感剤としてフェナントレンを用い、アセトニトリル中で紫外光である 280 nm 以上の波長の光を 25 時間照射することで、

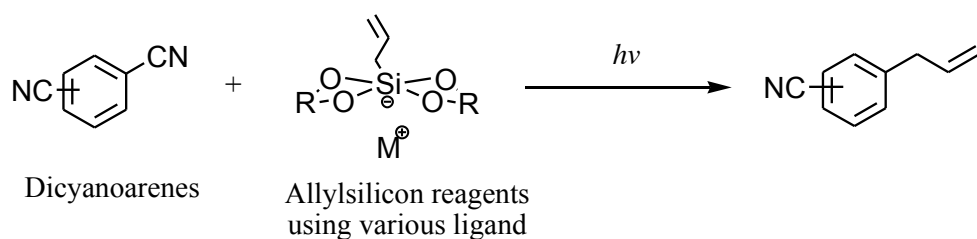
シアノ基が 1 つ置換された生成物を良好な収率で与えることを水野らが報告している (Scheme 9)<sup>11d</sup>。また、増感剤を用いないと 86 時間と長時間の照射が必要となる。さらにジシアノベンゼンに対して、**2** が 3 倍量必要なことから、より少ない反応剤、より効率の良い反応が求められると考えられる。これらの点に関して、高配位型有機ケイ素反応剤を用いることで解決できると考え、ジシアノアレーン類との光反応の検討を計画した (Scheme 10)。

以下に、これらの検討結果および考察について順次示す。

Scheme 9. Reaction of *p*-dicyanobenzene with allyltrimethylsilane



Scheme 10. Present works (2)



## II. 結果と考察

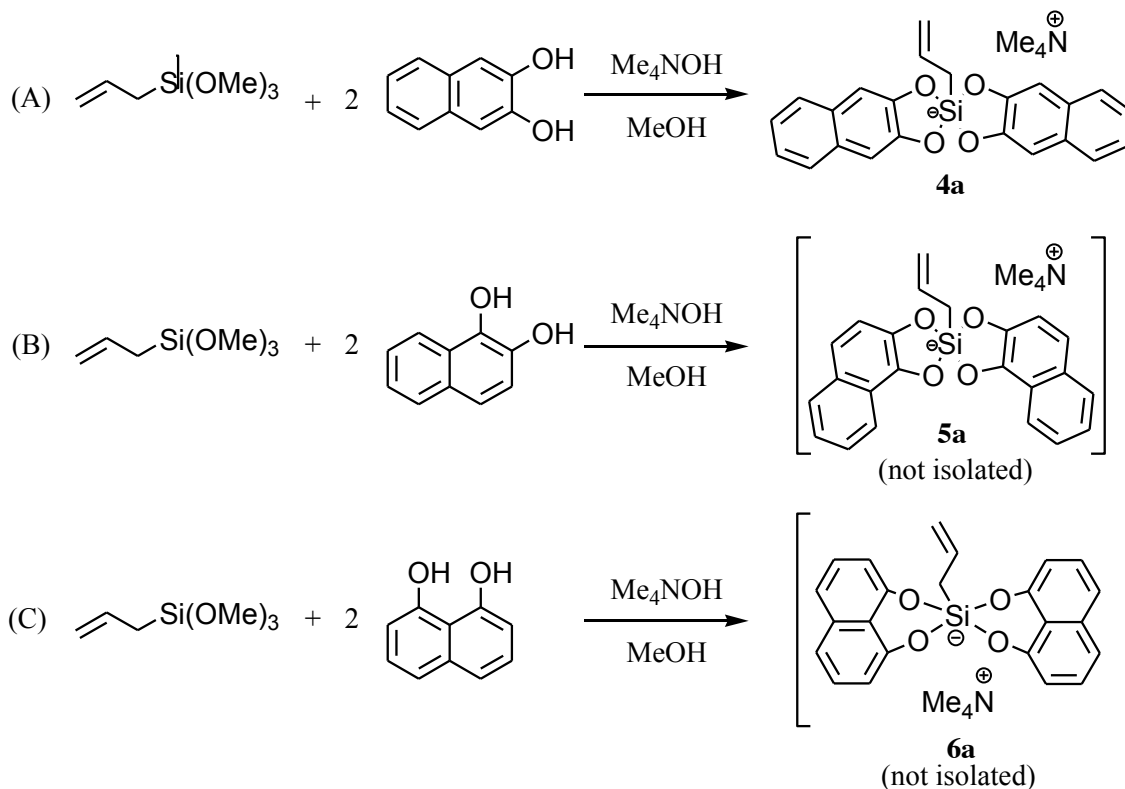
### 第一章 高配位型アリルケイ素反応剤の配位子が及ぼすカルボニル化合物の光アリル化反応への影響

#### 1.1 芳香族ジオールを配位子に用いた高配位型アリルケイ素反応剤の光アリル化反応

緒言で述べたように、配位子にカテコールを用いた高配位型アリルケイ素反応剤 (**3a**) とベンジル (**BZ**) との光化学反応により、ホモアリルアルコール **9a** が生成する<sup>20)</sup>。この反応におけるカテコールへの置換基の導入によっては、反応の促進効果がみられなかったことから<sup>21a)</sup>、カテコールそのものの構造を変化させることによる配位子の光アリル化反応への影響について検討を行った。

まず、カテコール以外の芳香族ジオールとしてジヒドロキシナフタレンを配位子に用いることとした。キレート配位子として利用可能な 2,3-、1,2-、1,8-の 3 種のジヒドロキシナフタレンを用い、それぞれのアリルシリコネートの調製を試みた (Scheme 1)。

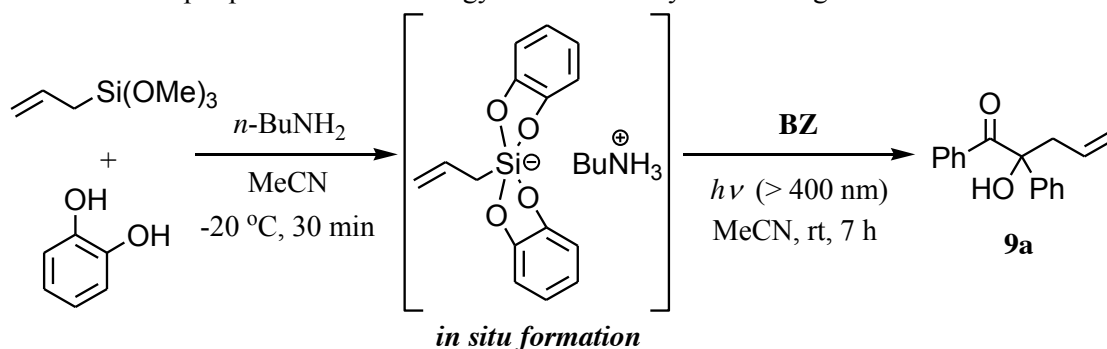
Scheme 1. Preparation of hypercoordinate allylsilicon reagents



2,3-ジヒドロキシナフタレンを用いた場合、高純度かつ高収率で **4a** が得られた (A)。しかし、1,2-ジヒドロキシナフタレンにおいては **5a** を単離することができなかった (B)。1,2-ジヒドロキシナフタレンは、1,2-ナフトキノンへ酸化されやすく、**5a** は空気中での安定性が低いものと考えられる。**5a** の調製中にもキノンとヒドロキノンの錯体であるキンヒドロンと思われる黒色物質の生成が見られた<sup>22, 23)</sup>。次に、1,8-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いて **6a** の合成を試みたが、**6a** を得ることができなかった (C)。これは、ケイ素原子とジオール配位子との間にできる環の大きさが **3a**、**4a** では五員環であるのに対し、**6a** では六員環になっていることが要因であると考えられる。六員環キレートをもつ五配位型ケイ素反応剤の例は少ないことから<sup>24)</sup>、ケイ素原子とジオール配位子の間での六員環形成は歪みエネルギーが大きくなるため、調製ができなかったものと考えられる。

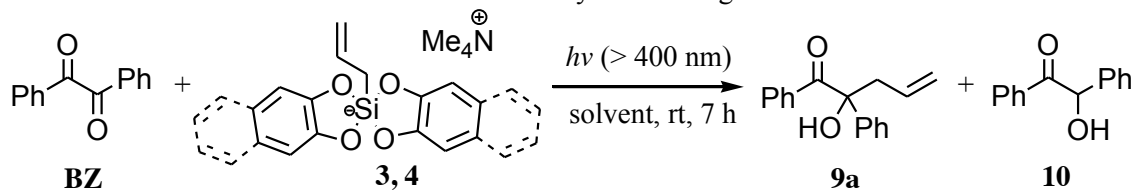
以前に、西垣内らはアリルケイ素反応剤を系中で調製し、単離することなくカルボニル化合物との光反応に用いる One-pot 法を達成していることから (Scheme 2)<sup>25)</sup>、**5a**、**6a** を用いた光反応については、この方法を応用することで検討することとした。

Scheme 2. One-pot photoreaction strategy of **BZ** with allylsilicon reagent



様々な芳香族ジオールを配位子に用いたアリルケイ素反応剤と **BZ** との光反応を極性溶媒中で検討した。まず、単離が可能であった **3a**、**4a** を用いた結果を Table 1 に示す。



Table 1. Photoreaction of benzil with isolated allylsilicon reagents <sup>a</sup>

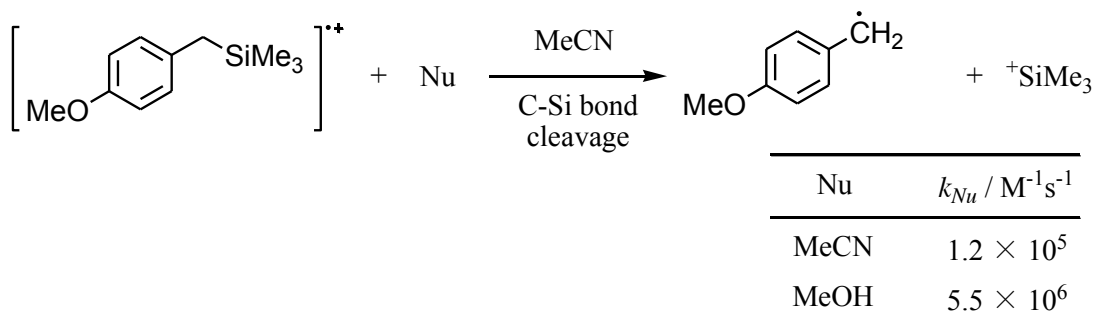
Entry	Silicon reagent	$E_{\text{ox}} / \text{V}^{\text{b}}$	Solvent	Yield / % <sup>c</sup>		
				<b>9a</b>	<b>10</b>	Recovd. <b>BZ</b>
1 <sup>d</sup>	<b>3a</b>	1.12	MeCN	22	0	64
2 <sup>e</sup>			MeCN	0	0	100
3 <sup>d</sup>			MeOH	80	0	6
4 <sup>d,f</sup>			DMF	99	0	0
5			DMSO	62	38	trace
6	<b>4a</b>	0.99	MeCN	26	8	47
7 <sup>e</sup>			MeCN	0	0	100.
8			MeOH	88	trace	4
9 <sup>e</sup>			MeOH	0	0	100
10 <sup>f</sup>			DMF	97	0	3
11			DMSO	91	trace	9
12 <sup>g</sup>	allyltributyltin ( <b>1</b> )	1.01	MeCN	93	0	0

a) Reaction conditions : a mixture of **BZ** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under  $\text{N}_2$ . b) vs SCE in MeCN. c) Isolated yield. d) Ref 21b. e) Reaction in the dark. f) Reaction time was 3 h. g) Ref 6.

アセトニトリル中では、アリル付加体 **9a** は **3a**、**4a** の両方において低収率ではあるが得られており、**3a** よりも **4a** のほうが効率の良い反応であった (entries 1 and 6)。これは、配位子の  $\pi$  共役が延びたことによってケイ素反応剤の電子密度が豊富になったものと考えられ、酸化電位が大幅に低下していることから支持される。しかし、**4a** は **1** と同程度の酸化電位にまで低下したにもかかわらず、アリル付加体 **9a** の収率は **1** との反応に比べ低収率であった (entries 6 vs 12)。緒言でも述べたように、炭素 - ケイ素結合エネルギーは炭素 - スズ結合エネルギーに比べ大きく、一電子移動後にケイ素原子への求核攻撃がなければ、炭素 - ケイ素結合開裂が起こりにくいため逆電子移動が優先し、電子移動を経由する生成物が生成しにくいと考えられる。そこで、アセトニトリルより求核性の高いメタノールを溶媒に用いて検討を行った (entries 2 and 8) <sup>26</sup>。予想したように、メタノール中での反応では **9a** を高収率で与え、アセトニトリル溶媒と同様に **4a** のほうが効率の良い反応であった。これは、Dockery らにより、*p*-メトキシベ

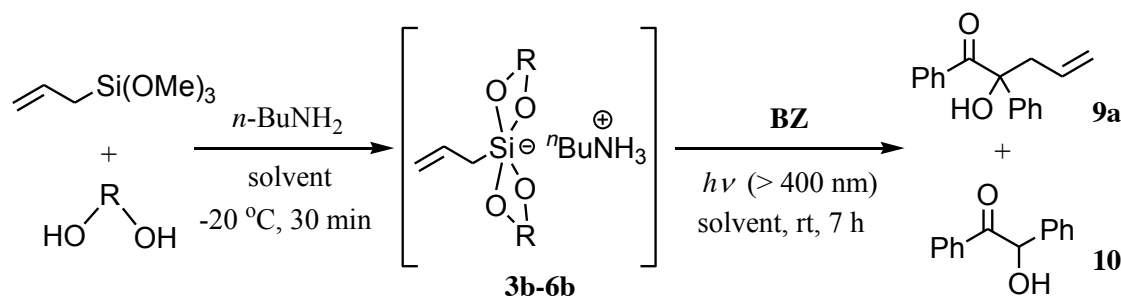
ンジルシランを用いた光電子移動反応において、系中にメタノールが存在することでラジカルカチオン種の炭素 - ケイ素結合開裂の反応速度が約 46 倍大きくなることが報告されており (Scheme 3)<sup>27)</sup>、このことから支持される。また、**3a** および **4a** の両方も暗反応での進行が見られなかったことから、光が反応を促進していることがわかる (entries 2, 7, 9)。さらに求核性のある溶媒として、DMF や DMSO を用いて検討を行った結果、DMF 中では 3 時間で **3a** および **4a** の両方の場合において定量的にアリル付加体 **9a** を与え (entries 4 and 10)、DMSO 中では **3a** を用いた場合には中程度の収率で、**4a** を用いた場合には良好な収率で付加体 **9a** を与えた (entries 5 and 11)。これらの結果からも、求核性のある極性溶媒が効果的であることが明らかとなり、特に DMF を溶媒に用いたときに最も効率が良いことがわかった。

Scheme 3. Rate constants ( $k_{Nu}$ ) for the reaction of benzylsilane cation radicals with MeOH and with MeCN as nucleophiles<sup>27)</sup>



次に、単離が達成されなかった **5a** および **6a** の光反応を One-pot 法を用いて検討した。また、比較のために **3a** および **4a** についても同様の検討を行った (Table 2)。

Table 2. One-pot photoreaction of **BZ** with various ligands <sup>a</sup>



Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Silicon reagent	Solvent	Yield / % <sup>b</sup>		
				<b>9a</b>	<b>10</b>	Recovd. <b>BZ</b>
1	catechol	<b>3b</b>	MeCN	71	4	10
2			MeOH	79	trace	16
3	2,3-dihydroxynaphthalene	<b>4b</b>	MeCN	83	3	14
4			MeOH	60	trace	36
5	1,2-dihydroxynaphthalene	<b>5b</b>	MeOH	5	0	83
6 <sup>c</sup>	1,8-dihydroxynaphthalene	<b>6b</b>	MeOH	0	0	93

a) Reaction conditions : a mixture of allylsilicon reagent, which prepared by allyltrimethoxysilane (0.3 mmol), ligand (0.6 mmol) and *n*-BuNH<sub>2</sub> (0.6 mmol) in indicated solvent (0.5 mL), and **BZ** in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) **6b** was prepared at the room temperature for overnight.

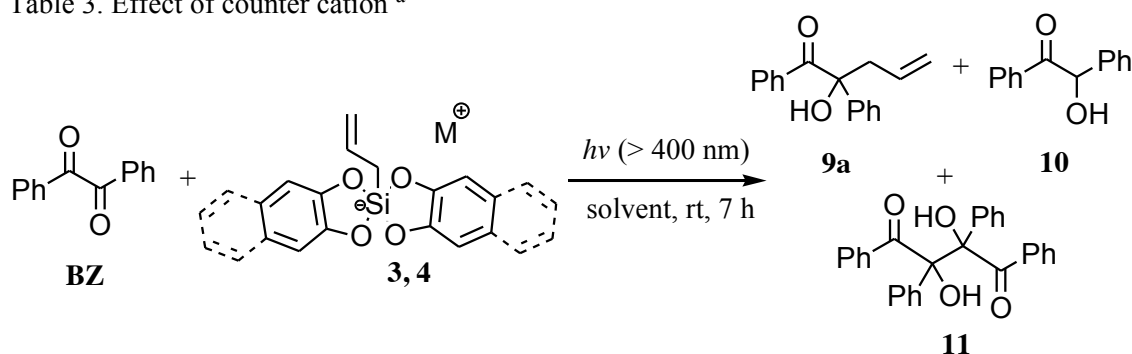
**3a** および **4a** に対応するブチルアンモニウムイオンを対カチオンとするケイ素反応剤 **3b**, **4b** を用いたところ、アセトニトリルおよびメタノール中のいずれにおいても、アリル付加体 **9a** を中程度から良好な収率で与えた (entries 1-4)。また entry 5 においては、メタノール中での反応において、わずかではあるが付加体 **9a** が得られているため、系中で **5b** が生成していることが示唆される。しかし、**6b** は調製時間を長くしてもアリル化反応は起こらなかった (entry 6)。**6b** の対カチオンが原因と考え、**6a** の系中での調製を試みたが、この場合にも反応は起こらなかった。

以上の結果より、芳香族ジオールの中でもキノン体になりにくい 1,2-ジオールが望ましく、 $\pi$  共役が延びることで反応性の向上が見られることが明らかとなった。今後さらに  $\pi$  共役が延びた 1,2-ジオールを用いることで、反応性が向上することが期待される。

## 1.2 高配位型アリルケイ素反応剤のアンモニウムイオンによる光アリル化反応への影響

上述のように、単離が可能であったアリルシリコネートは **3a** と **4a** だけであった。これらの対カチオンはテトラメチルアンモニウムイオン ( $\text{Me}_4\text{N}^+$ ) を用いている。また、他のアンモニウムイオンをもつアリルケイ素反応剤として、細見らがトリエチルアンモニウムイオン ( $\text{Et}_3\text{NH}^+$ ) をもつ **3c** の合成を報告している<sup>19b)</sup>。これを受け、2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いた場合でも合成可能であると考え、検討したところ定量的に **4c** を得ることができた。 $\text{Et}_3\text{NH}^+$ は  $\text{Me}_4\text{N}^+$ との違いとして、プロトン性水素を有するという特徴を持っている。**4a** と **4c** との場合について検討を行い、対カチオン効果について既に検討されている **3a**, **3c** の場合と比較を行った<sup>21c)</sup>。その結果を Table 3 に示した。

Table 3. Effect of counter cation<sup>a</sup>



Entry	Counter cation ( $\text{M}^+$ )	$E_{\text{ox}} / \text{V}^{\text{b}}$	Solvent	Yield / % <sup>c</sup>			
				9a	10	11	Recovd. BZ
1	$\text{Me}_4\text{N}$ ( <b>4a</b> )	0.99	MeCN	26	8	0	47
2 <sup>d</sup>			MeCN	0	0	0	100
3			MeOH	88	trace	0	4
4 <sup>d</sup>			MeOH	0	0	0	100
5	$\text{Et}_3\text{NH}$ ( <b>4c</b> )	1.07	MeCN	57	9	0	27
6 <sup>d</sup>			MeCN	2	0	0	98
7			MeOH	87	trace	0	12
8 <sup>d</sup>			MeOH	23	0	0	77
9 <sup>e</sup>	$\text{Me}_4\text{N}$ ( <b>3a</b> )	1.12	MeCN	22	0	0	64
10 <sup>e</sup>			MeOH	80	0	0	6
11 <sup>f</sup>	$\text{Et}_3\text{NH}$ ( <b>3c</b> )	1.13	MeCN	28	0	10	37
12 <sup>f</sup>			MeOH	69	0	0	26

a) Reaction conditions : a mixture of **BZ** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of  $> 400 \text{ nm}$  for 7 h under  $\text{N}_2$ . b) vs SCE in MeCN. c) Isolated yield. d) Reaction in the dark. e) Ref 21b. f) Ref 21c.

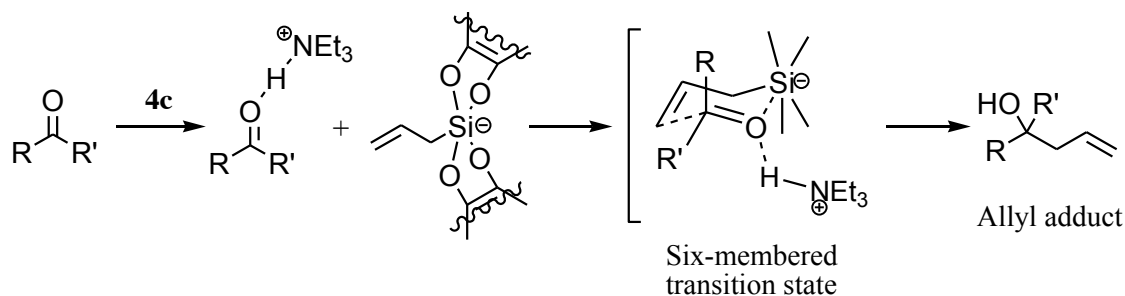
**4c** を用いた場合でも、**4a** と同様に求核性の高いメタノール中での反応が効率よく進行した (entries 1, 3, 5, 7)。これは **3a** と **3c** の場合と同様の傾向であり (entries 10-13)、対カチオンによる溶媒効果に大きな差は見られなかった。また **4c** の反応性が **3c** に比べ向上しており、これは **4c** の酸化電位が **3c** に比べ低下していることから支持される。

興味深いことに、酸化電位からは **4a** の方が **4c** よりも酸化されやすいにもかかわらず、アセトニトリル中で **4c** の反応性が **4a** より勝っている (entries 1 vs 5)。これは、トリエチルアンモニウムイオンがプロトン性のカチオンをもつため、**BZ** のカルボニル酸素に配位し、反応の活性化につながっていると考えられる。実際に **BZ** と **4a** および **4c** を混合して還元電位を測定したところ、**4c** と混合した場合に還元電位が上昇しており (Table 4)、トリエチルアンモニウムイオンがカルボニル基へ配位することにより **BZ** の電子受容性が高まり、反応性が向上したと考えられる。また、**4c** との暗反応において、**4a** では得られなかったアリル付加体 **9a** が得られた (entries 2, 4, 6, 8)。これは Scheme 4 に示すように、トリエチルアンモニウムイオンのプロトンがルイス酸のように働き、六員環遷移状態を経由して反応が進行していると考えられる。

Table 4. Reduction potential

Conditions	$E_{\text{red}}/\text{V vs SCE}$
<b>BZ</b>	-1.16
<b>BZ + 4a</b>	-1.22
<b>BZ + 4c</b>	-1.03

Scheme 4. Proposed mechanism of Lewis acidic reaction



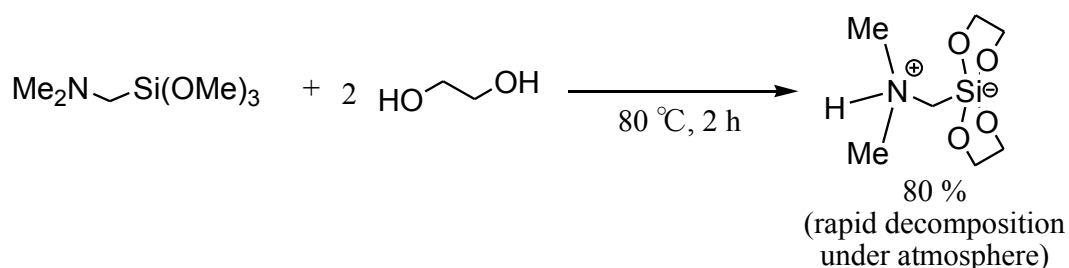
### 1.3 芳香族ジオール以外のジオール配位子を用いた高配位型アリルケイ素反応剤の光アリル化反応

芳香族ジオールには $\pi$ 電子が存在しているため、 $\pi$ 電子の有無が高配位型ケイ素反応剤の形成や光反応に影響を及ぼしていることが考えられ、 $\pi$ 電子をもたない、あるいは芳香族とは異なる $\pi$ 電子系をもつアルカンジオールを配位子に用いて検討を行った。

$\pi$ 電子をもたないアルカンジオールを配位子に用いた高配位型ケイ素反応剤の例として、R. Tache らが配位子にエチレングリコールを用い、双性イオンの形で単離に成

功している (Scheme 5)<sup>28)</sup>。これを受け、エチレングリコールを配位子にもつアリルケイ素反応剤の合成を試みた。その結果、系中で固体が沈殿している様子が観測されたため、これが高配位型ケイ素反応剤であると考えられたが、空気にさらした途端に分解が起こり、単離まで至ることはできなかった (Scheme 6)。Tache らによると、エチレングリコールを配位子に用いたケイ素反応剤は、空気中での分解が早く、取り扱いが困難であることが報告されている<sup>28)</sup>。そこで、One-pot 法を利用して様々なアルカンジオールを配位子に用いたアリルケイ素反応剤との光反応を試みた。その結果を Table 5 に示す。

Scheme 5. Preparation of zwitterionic  $\lambda^5$  Si-silicate using ethylene glycol as a ligand



Scheme 6. Preparation of allylsiliconate using ethylene glycol as a ligand

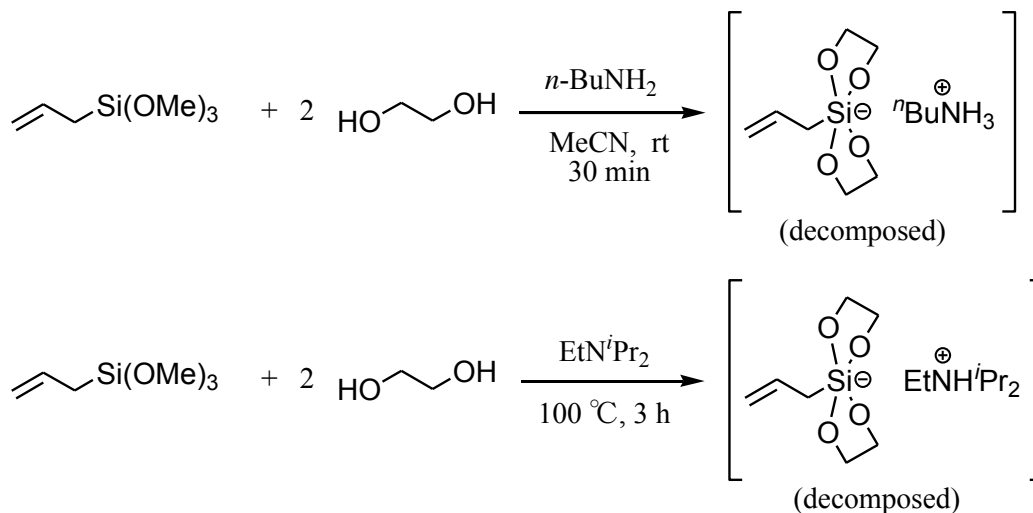
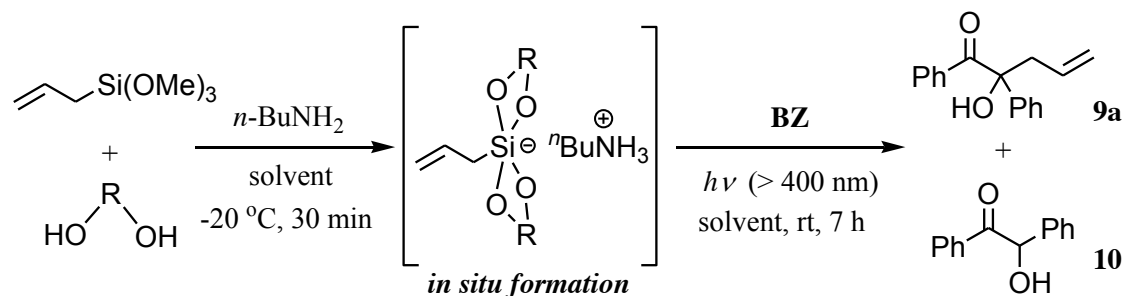


Table 5. One-pot photoreaction of **BZ** with various allylsilicon reagents <sup>a</sup>



Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Solvent	Yield / % <sup>b</sup>		
			<b>9a</b>	<b>10</b>	Recovd. <b>BZ</b>
1	ethylene glycol	MeCN	6	26	29
2		MeOH	6	65	25
3	1,3-propanediol	MeCN	2	25	29
4		MeOH	0	0	53
5	<i>trans</i> -1,2-cyclohexanediol	MeCN	0	4	70
6		MeOH	0	0	93
7	none	MeCN	0	15	30
8		MeOH	0	20	59

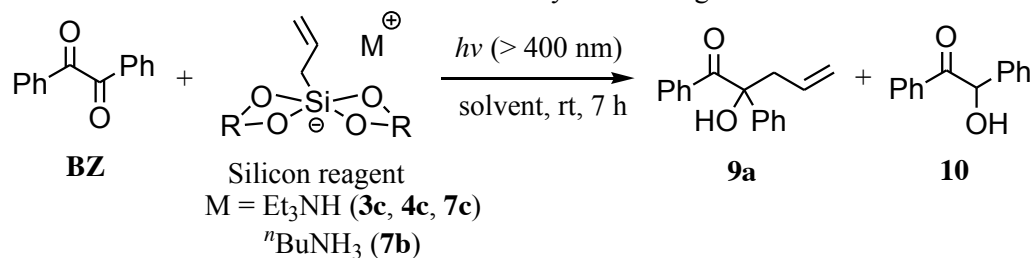
a) Reaction conditions : a mixture of allylsilicon reagent, which prepared by allyltrimethoxysilane (0.3 mmol), ligand (0.6 mmol) and *n*-BuNH<sub>2</sub> (0.6 mmol) in indicated solvent (0.5 mL), and **BZ** in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub> irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield.

エチレングリコールを配位子に用いた場合、溶媒の種類にかかわらずアリル付加体 **9a** は低収率であった (entries 1 and 2)。また、炭素鎖が一つ延びた 1,3-プロパンジオールではエチレングリコールを用いた場合よりも **9a** の収率が低下した (entries 3 and 4)。これは 1,8-ジヒドロキシナフタレンと同様に六員環を形成するため、歪みエネルギーが大きくなり、アリルケイ素反応剤が不安定であったと考えられる。さらに、カテコールの  $\pi$  電子がなくなった *trans*-1,2-シクロヘキサジオールでは **9a** がまったく得られなかった (entries 5 and 6)。比較として配位子を加えない系を検討したところ、**9a** は得られず、還元された生成物 **10** が主生成物として得られた (entries 7 and 8)。

いずれのアルカンジオールも芳香族ジオールに比べ、**9a** の収率は大きく低下した。これらのアリルケイ素反応剤は単離ができず、系中でもアリルケイ素反応剤が不安定であると考えられ、反応活性なアリルケイ素反応剤が不十分であったことがこの結果からうかがえる。

次に、芳香族とは異なる  $\pi$  電子系として、配位子内にカルボニル基を有するアルカンジオールである酒石酸ジエチルを配位子に用いて検討を行った。このアリルケイ素反応剤 **7c** の合成法はすでに報告されており<sup>29)</sup>、上記のアルカンジオール配位子を用いたアリルケイ素反応剤よりも安定性が高いと考えられる。そこで、**7c** と **BZ** との光反応の結果を **3c** および **4c** の結果とともに Table 6 に示す。

Table 6. Photoreaction of benzil with isolated allylsilicon reagents<sup>a</sup>



Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Silicon reagent	E <sub>ox</sub> /V <sup>b</sup>	Solvent	Yield / % <sup>c</sup>		
					<b>9a</b>	<b>10</b>	Recovd. <b>BZ</b>
1	( <i>R,R</i> )-diethyltartrate	<b>7c</b>	0.80, 1.06	MeCN	18	50	31
2				MeOH	26	60	trace
3 <sup>d</sup>	( <i>R,R</i> )-diethyltartrate	<b>7b</b>		MeCN	7	trace	84
4 <sup>d</sup>				MeOH	14	6	56
5 <sup>e</sup>	catechol	<b>3c</b>	1.13	MeCN	28	0	37
6 <sup>e</sup>				MeOH	69	0	26
7	2,3-dihydroxynaphthalene	<b>4c</b>	1.07	MeCN	57	9	27
8				MeOH	87	trace	12

a) Reaction conditions : a mixture of **BZ** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) vs SCE in MeCN. c) Isolated yield. d) The reaction was carried out under the one-pot conditions. e) Ref 21c.

**7c** との反応においてもアリル付加体 **9a** を与えたが、**3c** に比べ若干の低下が見られた (entries 1,5)。また、求核性の高いメタノール溶媒では **3c** や **4c** のような大きな収率の向上は見られなかった (entries 2, 6, 8)。さらに **3c** や **4c** ではほとんど得られなかった還元生成物 **10** が **7c** との反応において主生成物となった。これは系中において、Scheme 7 のようなアリルケイ素反応剤の平衡が存在すると考えられる。また、**7c** の NMR スペクトルにおいて、アルケン部位に対応する水素である 5.8 ppm 付近や 4.9 ppm 付近のピークが、**4c** に比べ幅広化していることや (Figure 1)、酸化電位の測定においてアリルケイ素反応剤の酸化電位とともに、トリエチルアミンの酸化電位に対応する酸化波が大きく観測されたこと、さらに **BZ** とトリエチルアミンとの反応において、**10** が多量



に得られたこと (Scheme 8) からも支持される。この点を克服するために、プロトンをもたない対カチオンであるテトラメチルアンモニウムイオンをもつアリルケイ素反応剤 **7a** の合成を試みたが、水酸化物イオンが強い求核性をもつために、酒石酸ジエチルのエステル部位が分解されたと考えられ、合成には至らなかった。また、他のアルカンジオールと同条件で反応を試みたところ、他のアルカンジオールを用いた場合に比べ、わずかではあるがアリル化生成物の収率向上が見られた (entries 3,4)。

Scheme 7. Proposed equilibrium of **7c**

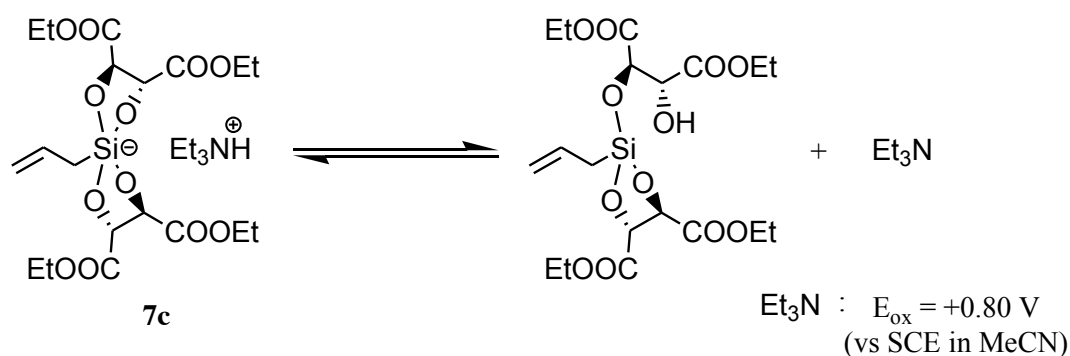
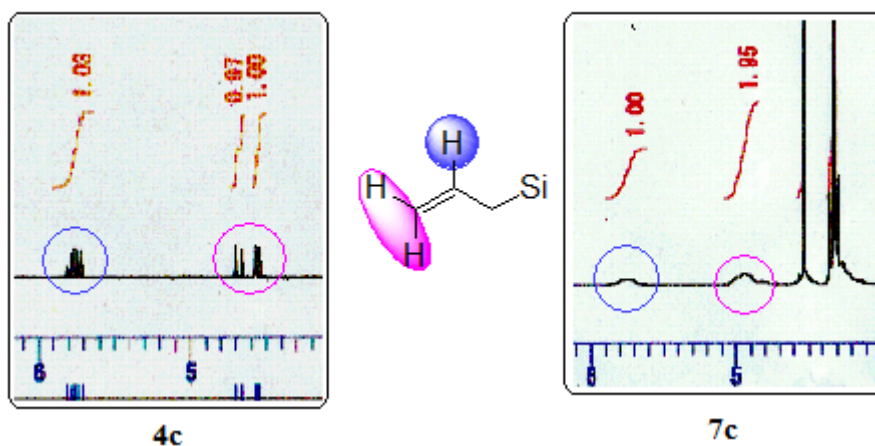
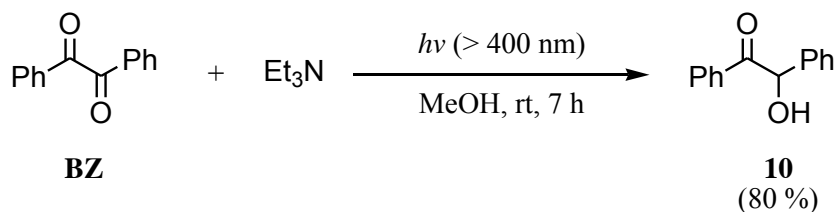


Figure 1. NMR spectra of **4c** and **7c**



Scheme 8. Photoreaction of **BZ** with triethylamine



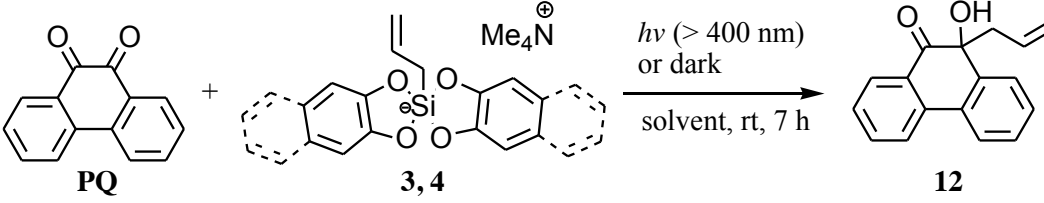




化合物である。

まず、**BZ** との反応でカテコール配位子をもつ高配位型アリルケイ素反応剤 **3a** よりも反応効率がよかった 2,3-ジヒドロキシナフタレン配位子のアリルケイ素反応剤 **4a** および **4c** を用いて検討した。その結果を、**3a** を用いた場合の結果とともに Table 7 に示す。

Table 7. Photoreaction of 9,10-phenanthrenequinone with isolated allylsilicon reagents <sup>a</sup>

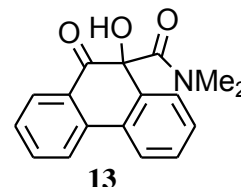


Entry	Silicon reagent	Solvent		Yield / % <sup>b</sup>		
				<b>12</b>	Others	Recovd. <b>PQ</b>
1	<b>3a</b>	MeCN	<i>hv</i>	84	-	trace
2		MeCN	dark	0	-	100
3 <sup>c</sup>		MeOH	<i>hv</i>	95	-	0
4 <sup>c</sup>		MeOH	dark	45	-	54
<hr/>						
5	<b>4a</b>	MeCN	<i>hv</i>	85	-	9
6		MeCN	dark	9	-	81
7		MeOH	<i>hv</i>	95	-	2
8		MeOH	dark	35	-	62
9		DMF	<i>hv</i>	42	<b>13, 12</b>	9
<hr/>						
10	<b>4c</b>	MeCN	<i>hv</i>	90	-	10
11		MeCN	dark	11	-	88
12		MeOH	<i>hv</i>	99	-	trace
13		MeOH	dark	55	-	43

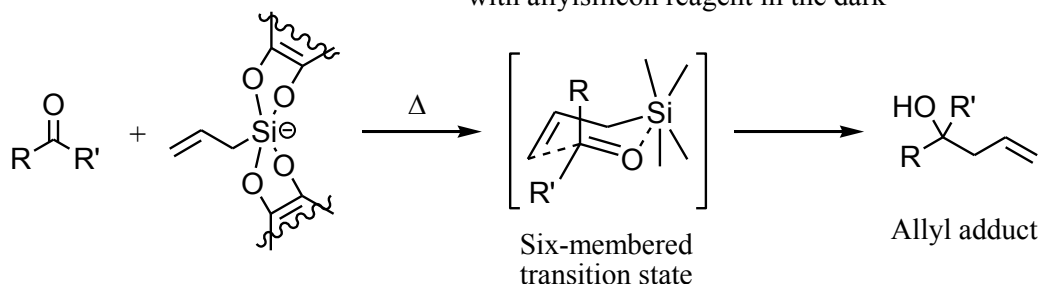
a) Reaction conditions : a mixture of **PQ** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) Reaction time was 3 h.

高配位型アリルケイ素反応剤 **3a**, **4a**, **4c** は、いずれもアセトニトリルおよびメタノール中で、**PQ** の光アリル化反応に有効であることが分かった (entries 1, 3, 5, 7, 10, 12)。特に **4c** とのメタノール中の反応では定量的に反応が進行することが明らかとなった (entry 12)。また、アセトニトリル中での暗反応が **3a** では進行していないが (entry 2)、

2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いた **4a** および **4c** では低収率ながらも反応が進行した (entries 6 and 11)。メタノール中での暗反応は三種類とも進行しているが (entries 4 and 8)、特にトリエチルアンモニウムイオンをもつ **4c** が最も反応しており、カチオンがルイス酸として **PQ** の活性化の役割をしていることがここでも示唆される (entry 13)。この熱的アリル化反応は、イオニックな機構の六員環遷移状態を経由して進行していると考えられ (Scheme 12)、トリエチルアンモニウムイオンのルイス酸としての役割があることでさらに促進されることが考えられる。一方で、**BZ** との光反応において効果的であった DMF を溶媒に用いた場合、**4a** との光反応において **12** が中程度の収率で得られ、副生成物として DMF が付加した **13** が 12% 得られた (entry 9)。このため、**PQ** との光反応において DMF は不適切であった。

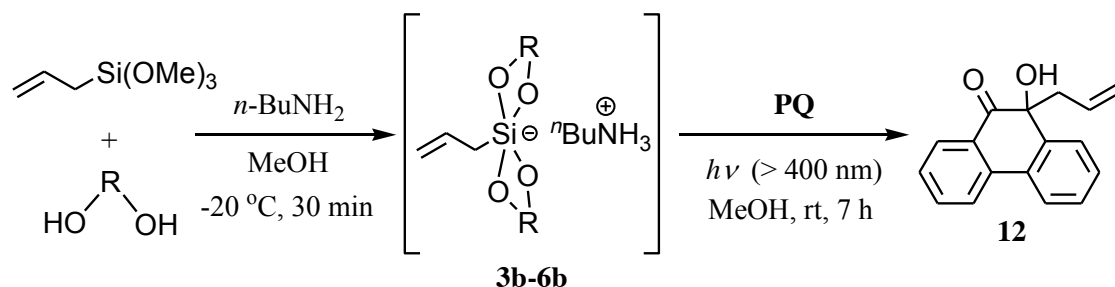


Scheme 12. Proposed mechanism of reaction of **PQ** with allylsilicon reagent in the dark



次に、**BZ** との光反応において、反応が進行しなかった **6a** ついても **One-pot** 法を用いて検討した。**BZ** より反応性に富む **PQ** であれば、アリル化反応が進行することが期待できるためである。また、他の芳香族ジオールを用いた **One-pot** 法についても検討を行った。その結果を Table 8 に示す。

Table 8. One-pot photoreaction of **PQ** with various allylsilicon reagents <sup>a</sup>



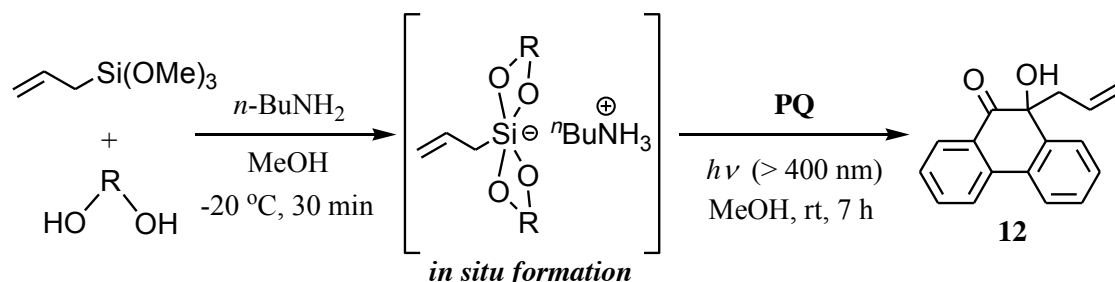
Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Silicon reagent	Yield / % <sup>b</sup>	
			<b>12</b>	Recovd. <b>PQ</b>
1	catechol	<b>3b</b>	88	trace
2	2,3-dihydroxynaphthalene	<b>4b</b>	93	4
3 <sup>c</sup>	1,8-dihydroxynaphthalene	<b>6b</b>	trace	45
4	none		17	13
5			0	100

a) Reaction conditions : a mixture of allylsilicon reagent, which prepared by allyltrimethoxysilane (0.3 mmol), ligand (0.6 mmol) and *n*-BuNH<sub>2</sub> (0.6 mmol) in MeOH (0.5 mL), and **PQ** in MeOH (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) **6b** was prepared at the room temperature for overnight.

**3b** および **4b** は、**BZ** との反応と同様に効率よくアリル付加体 **12** を与えた (entries 1 and 2)。一方、**6b** は **12** をほとんど与えず (entry 3)、むしろ配位子を加えない系の四配位型のアリルトリメトキシシランとアミンを混合した反応よりも効率が低下した (entry 4)。また、光による促進効果を確認するために、配位子を加えない系の暗反応を試みたところ、反応が進行しなかったことから (entry 5)、これらの反応は光が必要であることがわかる。

次にアルカンジオールを配位子に用いて検討を行った。酒石酸ジエチルは単離した **7c** を、酒石酸ジエチル以外のアルカンジオールは **BZ** と同様に One-pot 法を用い、**PQ** との光反応を検討した (Table 9)。

Table 9. One-pot photoreaction of **PQ** with various allylsilicon reagents <sup>a</sup>



Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Yield / % <sup>b</sup>	
		<b>12</b>	Recovd. <b>PQ</b>
1	ethylene glycol	26	28
2	1,3-propanediol	27	35
3	<i>trans</i> -1,2-cyclohexanediol	17	40
4 <sup>c</sup>	( <i>R,R</i> )-diethyltartrate	24	65

a) Reaction conditions : a mixture of allylsilicon reagent, which prepared by allyltrimethoxysilane (0.3 mmol), ligand (0.6 mmol) and *n*-BuNH<sub>2</sub> (0.6 mmol) in MeOH (0.5 mL), and **PQ** in MeOH (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub> irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) Isolated allylsilicon reagent **7c** was utilized.

エチレングリコールや 1,3-プロパンジオールを配位子に用いた場合には、配位子を加えない系に比べ **12** の収率が向上しており、系中で高配位型アリルケイ素反応剤が形成されていることが示唆される (entries 1, 2 vs Table 8, entry 4)。また、**7c** を用いた系においてもエチレングリコール等を用いた場合と同程度で **12** を与えている (entry 4)。**BZ** の場合にはエチレングリコールに比べ反応性に富んでいたが、**PQ** の場合には反応性の差が小さくなった。また、*trans*-1,2-シクロヘキサジオールを用いた場合にも **BZ** を用いたときには見られなかったアリル付加体 **12** を与えた (entry 3)。

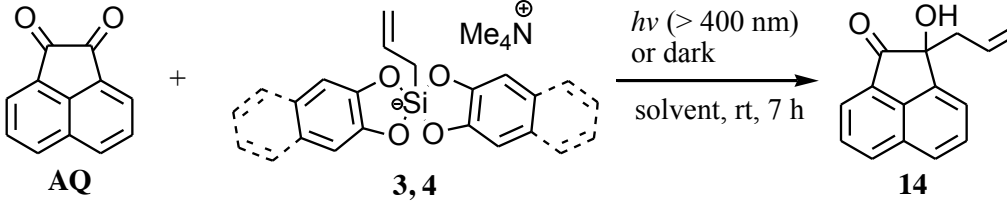
以上の結果より、**PQ** においても **BZ** と同様の効果が見られた。また、**BZ** よりも反応性に富んでいるため、四配位型のアリルケイ素反応剤でも反応が起こることが明らかとなった。一方で、配位子の種類によっては、光アリル化反応を阻害するものが存在することも **PQ** を用いた系で明らかとなった。

次に、アセナフテンキノン (**AQ**) を基質に用いて検討を行った。**AQ** は **PQ** と同じ *o*-キノンであり、**BZ** よりも電子受容性が高く (**AQ** : E<sub>red</sub> = -0.91 V)、電子移動反応性に富むカルボニル化合物である。

まず、芳香族ジオールを配位子に用いたアリルケイ素反応剤との光反応を検討した。なお、1,8-ジヒドロキシナフタレンにおいては **PQ** との反応において反応の阻害と思わ

れる現象が見られたため、**AQ** との反応では用いなかった。検討した結果を Table 10 に示す。

Table 10. Photoreaction of acenaphthenequinone  
with isolated allylsilicon reagents <sup>a</sup>



Entry	Silicon reagent	Solvent		Yield / % <sup>b</sup>	
				<b>14</b>	Recovd. <b>AQ</b>
1	<b>3a</b>	MeCN	<i>hv</i>	47	7
2		MeCN	dark	0	100
3		MeOH	<i>hv</i>	78	14
4		MeOH	dark	trace	61
5 <sup>c</sup>		DMF	<i>hv</i>	88	0
6 <sup>c</sup>		DMF	dark	0	100
7	<b>4a</b>	MeCN	<i>hv</i>	74	25
8		MeCN	dark	10	81
9		MeOH	<i>hv</i>	82	17
10		MeOH	dark	10	65
11 <sup>c</sup>		DMF	<i>hv</i>	92	7
12		DMSO	<i>hv</i>	61	23

a) Reaction conditions : a mixture of **AQ** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) Reaction time was 1 h.

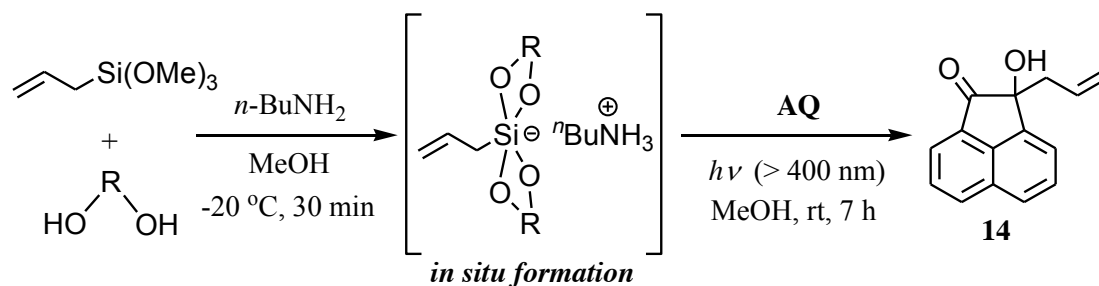
**AQ** との光反応においても、高配位型アリルケイ素反応剤 **3a** および **4a** は、アセトニトリル中、メタノール中、DMSO 中のいずれにおいても、中程度から良好な収率でアリル付加体 **14** を与え (entries 1, 3, 7, 9, 12)、特に **4a** では **3a** よりも高い収率で **14** を与えた。さらに、**PQ** との光反応では不適切であった DMF を溶媒に用いたところ、**AQ** との反応では大きな促進効果を示し、1時間の光照射で高い収率で **14** を与えた (entries 5 and 11)。一方、**3a** の暗反応では **14** がほとんど得られていないが (entries 2, 4, 6)、2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いた **4a** では低収率ながらも **14** が得られてい



ることから (entries 8 and 10)、ケイ素反応剤の電子密度が豊富になり、アリル基の求核性が向上していると考えられ、Scheme 12 に示すような遷移状態を経由しやすくなったと考えられる。

次にアルカンジオールを配位子に用いた検討を行った。その結果を Table 11 に示す。

Table 11. One-pot photoreaction of **AQ** with various allylsilicon reagents<sup>a</sup>



Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Yield / % <sup>b</sup>	
		<b>14</b>	Recovd. <b>AQ</b>
1	ethylene glycol	0	9
2 <sup>c</sup>	( <i>R,R</i> )-diethyltartrate	0	7

a) Reaction conditions : a mixture of allylsilicon reagent, which prepared by allyltrimethoxysilane (0.3 mmol), ligand (0.6 mmol) and *n*-BuNH<sub>2</sub> (0.6 mmol) in MeOH (0.5 mL), and **AQ** in MeOH (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub> irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) Isolated allylsilicon reagent **7c** was utilized.

エチレングリコール、酒石酸ジエチルの両アルカンジオールを用いた場合は、**14**を得ることができず、**AQ**の回収もほとんどみられなかった (entries 1 and 2)。また、エチレングリコールを用いた場合に、光を照射し続けると溶液が黒っぽくなる現象が見られ、さらに同定できない化合物が得られているため、副反応が起きたものと考えられる。

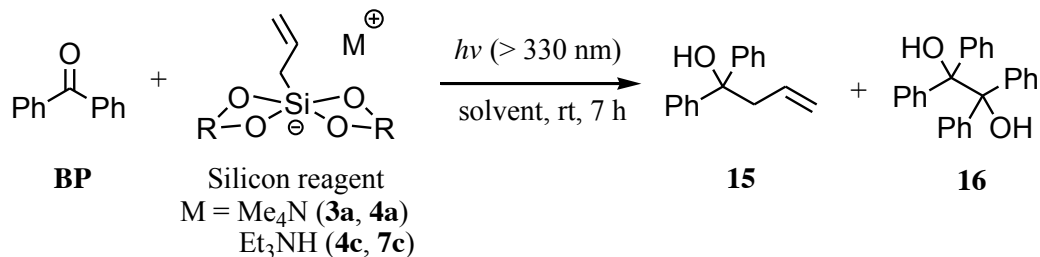
以上のように、**AQ**においても配位子の影響が見受けられた。**PQ**や**BZ**を用いた場合とは異なり、アルカンジオールにおいてはアリル付加体を与えず、副反応だけが起こる結果となった。

さらに一般性を確認するために、芳香族ジケトン以外のカルボニル化合物として、ベンゾフェノンやアセトフェノンのような芳香族モノケトンにおいても、アリルケイ素反応剤の配位子による影響が見られるか検討を行った。芳香族モノケトンは1,2-ジケトンより励起エネルギーが大きいため、可視光 (> 400 nm) ではなく紫外光 (> 330 nm) を照射し、単離が可能であったアリルケイ素反応剤 **3a**, **4a**, **4c**, **7c** を用いた。

まず、ベンゾフェノン (**BP**) をカルボニル化合物の基質に用いた。その結果を Table

12 に示す。

Table 12. Photoreaction of benzophenone with various allylsilicon reagents <sup>a</sup>



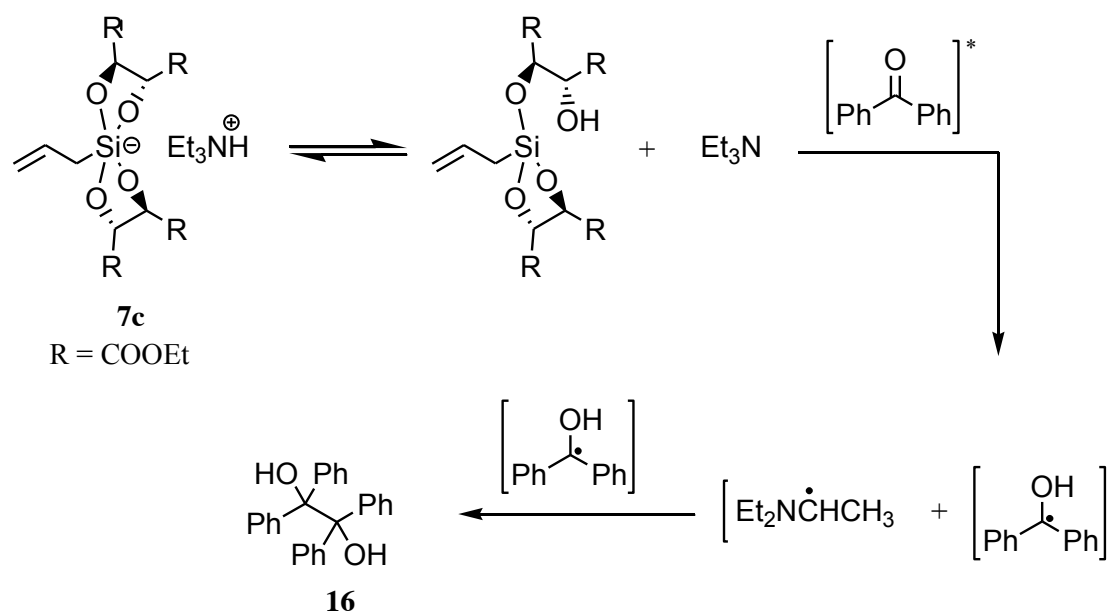
Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Silicon reagent	Solvent	Yield / % <sup>b</sup>		
				<b>15</b>	<b>16</b>	Recovd. <b>BP</b>
1	catechol	<b>3a</b>	MeCN	28	28	27
2			MeOH	58	41	trace
3			DMF	57	21	0
4	2,3-dihydroxynaphthalene	<b>4a</b>	MeCN	13	27	42
5			MeOH	68	32	0
6			DNF	41	50	0
7	2,3-dihydroxynaphthalene	<b>4c</b>	MeCN	29	26	7
8			MeOH	59	32	0
9	( <i>R,R</i> )-diethyltartrate	<b>7c</b>	MeOH	trace	93	2

a) Reaction conditions : a mixture of **BP** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 330 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield.

芳香族ジオールを配位子に用いたアリルケイ素反応剤 **3a**, **4a**, **4c** と **BP** との光反応において、アセトニトリル中ではどのアリルケイ素反応剤を用いてもアリル付加体 **15** は低収率であり、副生するピナコール **16** も低収率であった (entries 1, 4, 7)。また、溶媒をメタノールに変えると **15** の収率の向上が見られたが、同時に **16** も多く副生した (entries 2, 5, 8)。これは、電子移動によるものと考えられるが、その一方で光励起した芳香族モノケトンが溶媒や他の基質からの水素引き抜き反応によって生成することが一般的に知られている<sup>1)</sup>。特に **4a** の酸化電位が他のものより低いため、アリル化反応が優先して起こり、**15** が最も多く得られたと考えられる (entry 5)。また、芳香族ジケトンで効果的であった DMF を溶媒に用いると、メタノールを用いた場合よりも **15** の収率が劣る結果となり (entries 3 and 6)、**BP** との反応ではメタノール溶媒が効果的であった。一方、アルカンジオールである酒石酸ジエチルを配位子に用いたアリルケイ素反応剤 **7c** を用いた場合、**15** はほとんど得られず、**16** が多量に生成した (entry 9)。こ

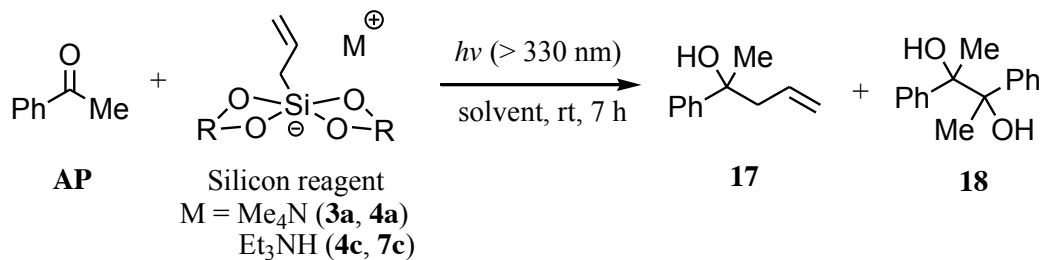
れは、Scheme 13 に示すように **7c** は系中で平衡状態にあり、遊離したトリエチルアミンから光励起された **BP** が水素を引き抜き、ラジカルカップリングを起こしたと考えられる。

Scheme 13. Proposed mechanism of generation of **16** in the reaction of **BP** with **7c**



次に、アセトフェノン (**AP**) を基質に用いた結果を Table 13 に示す。

Table 13. Photoreaction of acetophenone with various allylsilicon reagents <sup>a</sup>

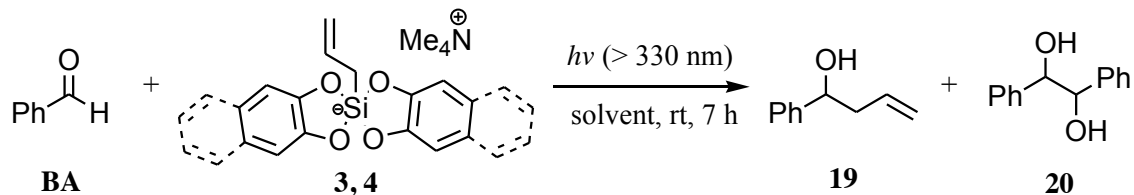


Entry	Ligand / R(OH) <sub>2</sub>	Silicon reagent	Solvent	Yield / % <sup>b</sup>		
				<b>17</b>	<b>18</b>	Recovd. <b>AP</b>
1	catechol	<b>3a</b>	MeCN	11	27	52
2			MeOH	46	25	21
3			DMF	41	53	1
4	2,3-dihydroxynaphthalene	<b>4a</b>	MeCN	4	8	74
5			MeOH	39	23	20
6			DMF	14	0	47
7	2,3-dihydroxynaphthalene	<b>4c</b>	MeCN	12	23	43
8			MeOH	30	39	28
9	( <i>R,R</i> )-diethyltartrate	<b>7c</b>	MeOH	0	80	4

a) Reaction conditions : a mixture of **AP** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 330 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield.

アセトフェノンを経質に用いた場合も、アセトニトリル中で芳香族ジオールを配位子に用いたアリルケイ素反応剤 **3a**, **4a**, **4c** を用いた場合、低収率ではあるがアリル付加体 **17** を与えた (entries 1, 4, 7)。また、溶媒をメタノールにすると、ベンゾフェノンの場合と同様に反応性の向上が見られた (entries 2, 5, 8)。AP との光反応においても DMF 溶媒中の反応は、メタノールよりも劣る結果を与えた (entries 3 and 6)。一方、アルカンジオールである酒石酸ジエチルを配位子に用いたアリルケイ素反応剤 **7c** を用いた場合、アリル付加体 **17** は得られず、ピナコール **18** が多量に得られた (entry 9)。AP においても Scheme 13 のような反応機構が考えられ、**18** が多量に得られたと考えられる。

さらに、芳香族アルデヒドであるベンズアルデヒド (**BA**) を基質に用いて検討を行った結果を Table 14 に示す。

Table 14. Photoreaction of benzaldehyde with various allylsilicon reagents <sup>a</sup>

Entry	Silicon reagent	Solvent	Method of quench	Yield / % <sup>b</sup>		
				<b>19</b>	<b>20</b>	Recovd. <b>BA</b>
1	<b>3a</b>	MeCN	concentration	22	64	-
2		MeOH	concentration	32	55	-
3	<b>4a</b>	MeCN	concentration	61	10	trace
4		MeCN	extraction with Et <sub>2</sub> O	23	10	24
5 <sup>c</sup>		MeCN	concentration	62	-	6
6 <sup>c</sup>		MeCN	extraction with Et <sub>2</sub> O	22	-	39
7		MeOH	concentration	61	27	4
8		MeOH	extraction with Et <sub>2</sub> O	51	25	4
9 <sup>c</sup>		MeOH	concentration	72	-	14
10 <sup>c</sup>		MeOH	extraction with Et <sub>2</sub> O	57	-	22

a) Reaction conditions : a mixture of **BA** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 330 nm for 7 h under N<sub>2</sub>.  
 b) Isolated yield. c) Reaction in the dark.

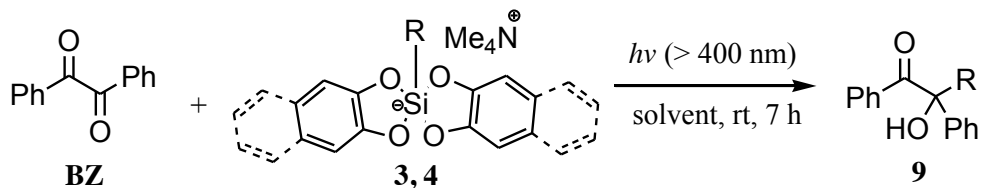
**BA** と **3a** との光照射下での反応では、アリル付加体 **19** をアセトニトリル、メタノールの両溶媒において低収率で与え、対応するピナコール **20** を主生成物として与えた (entries 1 and 2)。そこで **4a** との光照射下での反応を検討したところ、**3a** との反応の場合とは異なり、**19** を良好な収率で与え、ピナコール **20** は副生成物として得られた (entries 3 and 7)。一方で、暗条件下の反応についても行ったところ、光照射を行った際と同程度の収率で **19** が得られた (entries 5 and 9)。これらの反応では、反応後の処理方法として、40°Cで反応溶液を直接減圧濃縮する方法をとった。以前に細見らによって **BA** と **3c** とのジクロロメタン中、還流下(40°C)の反応において、良好な収率で **19** を与えていることが報告されている<sup>19b)</sup>。従って、**4a** との反応において濃縮の数分間で熱的なアリル化が促進されていると考えられたため、後処理の方法としてアリルケイ素反応剤を取り除くために、水を加え、エーテルで抽出する方法をとった。その結果、アセトニトリルを溶媒にした反応系では収率の低下が見られ (entries 4 and 6)、メタノールを溶媒にした系でもわずかな収率の低下が見られた (entries 8 and 10)。これらの結果より、**BA** を基質に用いた反応では、**BP** や **AP** を用いた反応とは異なり、光による

促進効果が非常に小さいことが明らかとなった。一方で、熱的なアリル化反応が進行しやすくなっていることから、**4a** が電子豊富になりアリル基の求核性が向上していると考えられる。

以上の検討から、芳香族モノケトンにおいても配位子の影響が顕著に見られた。芳香族ジオールを配位子に用いたアリルケイ素反応剤の場合では、アリル付加体を与えたが、アルカンジオールを配位子に用いた場合ではアリル付加体をほとんど与えず、ピナコールを主生成物として与えることが明らかとなった。またベンズアルデヒドとの反応では光による反応の促進効果は小さく、むしろ熱的な反応が起こりやすくなっていることが明らかとなった。

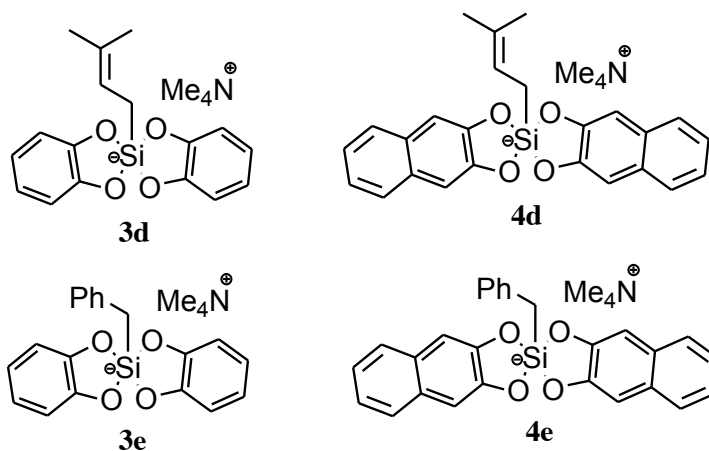
### 1.5 2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いた高配位型 $\gamma$ 置換アリルケイ素反応剤を用いた光化学反応

2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いた **4a** が **3a** よりも効果的な光アリル化反応剤として働くことを見出した。ここでは、2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子にもつ有機ケイ素反応剤の一般性について、 $\gamma$  置換アリルケイ素反応剤であるプレニルケイ素反応剤 **4d** とベンジルケイ素反応剤 **4e** を用いて、ベンジルとの光反応の検討を行った。その結果を Table 15 にまとめた。

Table 15. Photoreaction of benzil <sup>a</sup>

Entry	Silicon reagent	Solvent	Product	Yield / % <sup>b</sup>		
				9 ( $\alpha : \gamma$ )	Others	Recovd. <b>BZ</b>
1	<b>3d</b>	MeOH		82 (90:10)	-	11
2		MeCN		72 (85:15)	-	21
3 <sup>c</sup>		DMF		96 (79:21)	-	0
4	<b>4d</b>	MeOH	<b>(9b<math>\alpha</math>)</b>	84 (89:11)	-	15
5 <sup>d</sup>		MeOH		trace (-)	-	99
6		MeCN		79 (74:26)	-	18
7 <sup>d</sup>		MeCN		0 (-)	-	100
8 <sup>c</sup>		DMF	<b>(9b<math>\gamma</math>)</b>	77 (74:26)	-	23
<hr/>						
9	<b>3e</b>	MeOH		95	-	0
10		MeCN		38	-	53
11		DMF		92	-	0
12	<b>4e</b>	MeOH		84	<b>11, 5</b>	11
13		MeCN	<b>(9c)</b>	23	<b>11, 15</b>	52
14		DMF		98	-	trace

a) Reaction conditions : a mixture of **BZ** (0.2 mmol) and **3** or **4** (0.3 mmol) in indicated solvent (10 mL) was irradiated at the light of > 400 nm for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) Reaction time was 3 h. d) Reaction in the dark.



プレニルケイ素反応剤 **4d** との反応においては、付加位置の異なる生成物 **9ba** と **9by** の 2 種類がそれぞれの反応において得られた。**4d** との光反応において、メタノール中では、良好な収率で付加生成物 **9b** を与え、良好な  $\alpha$  選択性を示した (entry 4)。また、アセトニトリル中や DMF 中においても良好な収率で **9b** を与えたが、メタノールを用いた場合よりも  $\alpha$  選択性が低下した (entries 6 and 8)。この傾向は、配位子がカテコールであるプレニルケイ素反応剤 **3d** を用いた場合にも同様であった (entries 1-3)。また、**4d** との暗条件下の反応は進行せず、原料の **BZ** が回収された (entries 5 and 7)。次にベンジルケイ素反応剤 **4e** との光反応を行った。アセトニトリル中では **9c** を低収率で与えたが、メタノール中では良好な収率であった (entries 12 and 13)。特に溶媒を DMF にすることで定量的にベンジル付加体 **9c** を与えた (entry 14)。これは **3e** を用いた場合と比べ、同程度からより良い効率であった (entries 9-11)。以上の結果より、2,3-ジヒドロキシナフタレン配位子をもつ有機ケイ素反応剤との光反応は、カテコール配位子のケイ素反応剤との光反応よりも、付加生成物 **9** を効率よく与えることが明らかとなった。プレニルケイ素反応剤 **4d** を用いた際に、付加位置の異なる化合物が得られた。この位置異性体の生成の反応機構を Scheme 14 に提案した。



Scheme 14. Plausible mechanism

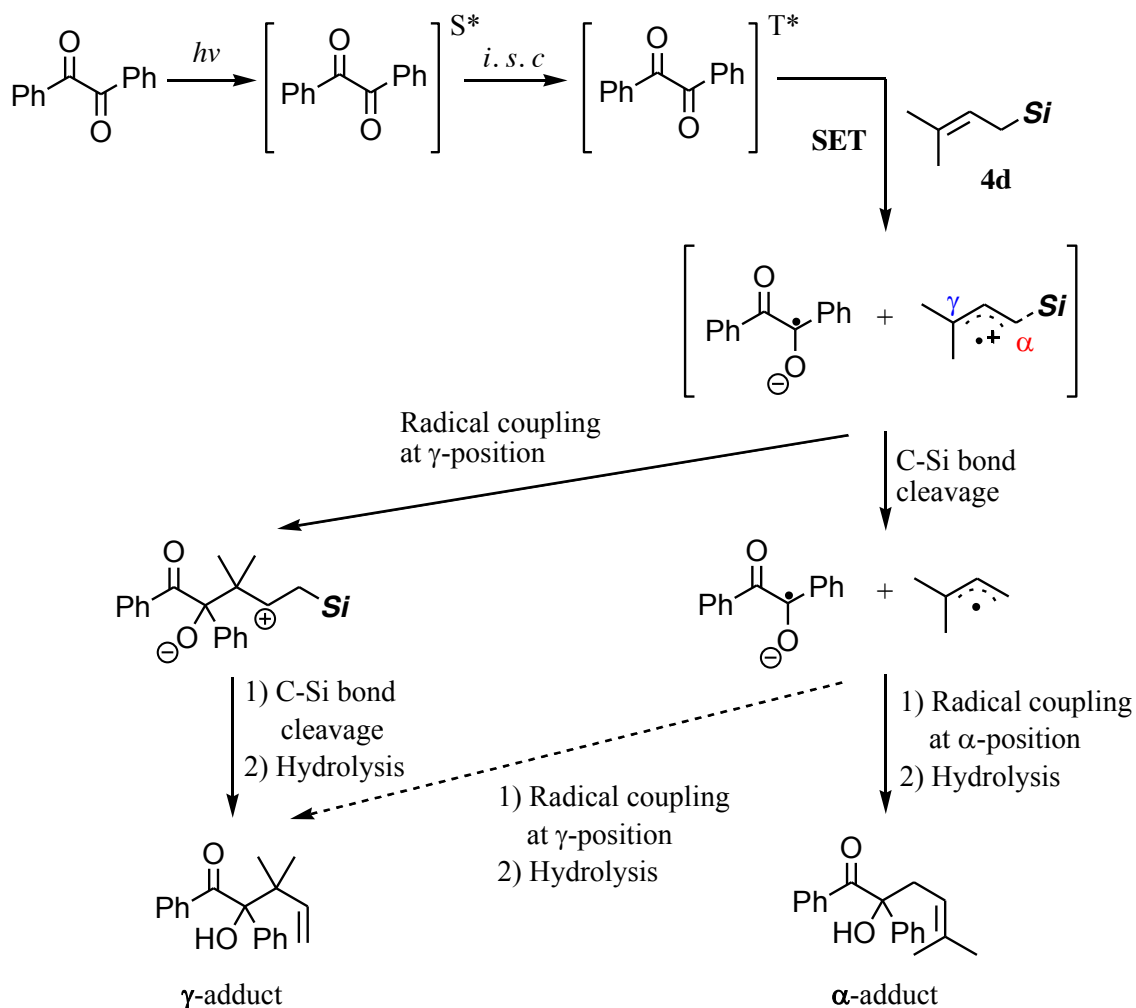


Table 15 の結果より、光照射によってのみで反応が進行していることから、ラジカル的な機構であると推定され、熱的なアリル化を経ていないと考えられる。まず、ベンジル (**BZ**) が光照射により一重項励起状態となり、項間交差を経ることで三重項励起状態をなる。その後、ケイ素反応剤との間で一電子移動 (SET) が起こり、ラジカルイオン対が生成する。この段階において 2 つの経路が考えられる。まず、先に炭素 - ケイ素結合開裂が起こり、アリルラジカルが生成する経路である。その後ラジカルカップリングを行うが、立体障害の小さな  $\alpha$  位で優先的に結合を形成し、加水分解を経ることで選択的に  $\alpha$  付加体を与える。一方で、先にラジカルカップリングをする経路も考えられ、この場合では  $\alpha$  位がケイ素によってふさがれているため、 $\gamma$  位でカップリングが起こり、その後、炭素 - ケイ素結合開裂、加水分解を経ることで  $\gamma$  付加体を与えると考えられる。

また、プレニルケイ素反応剤 **3d** および **4d** おいて、メタノールを溶媒に用いた際に、

アセトニトリルや DMF を用いた場合に比べより高い  $\alpha$  選択性が発現した。これは、電子移動後のラジカルイオン対が、メタノールによる水素結合により溶媒和され、安定化していると考えられる。この水素結合により、ラジカルアニオンにおいて立体障害がより大きくなった結果、メタノール中において  $\alpha$  選択性が発現したと考えられる。

## 1.6 第一章のまとめ

- (1) カテコールより  $\pi$  共役が広がった 2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子に用いたアリルケイ素反応剤 **4a** は **3a** より酸化電位が低下し、ベンジルの光アリル化反応がより効果的に進行することを見出した。また、対カチオンであるアンモニウムイオンの効果として、**3c** より **4c** を用いた場合により大きく収率の向上がみられた。これらの結果から、 $\pi$  共役を広げることでケイ素反応剤の電子密度がより高くなり、光アリル化反応が起こりやすくなることが明らかとなった。また、すべてのジヒドロキシナフタレンには適応できないことも明らかとなった。
- (2) 配位子としてアルカンジオールを用いたアリルケイ素反応剤の反応では、芳香族ジオールを用いた場合に比べ、光アリル化は進行しなかった。この場合では、系中におけるアリルケイ素反応剤が不安定となり、高配位活性種の形成が不十分であったと考えられ、単離が行えないことから支持される。
- (3) ケイ素のジオール配位子は、ジオールの酸性度が大きくなるほど、高配位型アリルケイ素反応剤が安定になり、光反応の効率も高かった。しかし、カルボン酸であるシュウ酸を配位子に用いると、光照射による分解が進行した。そのため、ジオール配位子としてフェノール性のヒドロキシ基をもつものを最適とした。
- (4) ベンジル以外の芳香族 1,2-ジケトンや芳香族モノケトンにおいて、芳香族ジオール配位子をもつアリルケイ素反応剤を用いた場合では、光アリル化反応が進行し、また、ベンジルよりも還元されやすい 9,10-フェナントレンキノンやアセナフテンキノンにおいては暗反応が進行することが明らかとなった。一方、アルカンジオールを配位子に用いたアリルケイ素反応剤との反応は、芳香族ジオールを配位子に用いた場合と比べ、いずれのカルボニル化合物ともアリル化反応の効率が低下する結果を与えた。
- (5) ベンズアルデヒドと **4a** との反応において、熱的なアリル化反応が **3a** よりも起こりやすいことが明らかとなった。これにより、細見らによって報告された **3c** の熱反応よりも効率の良いアリル化反応が行えると考えられる。

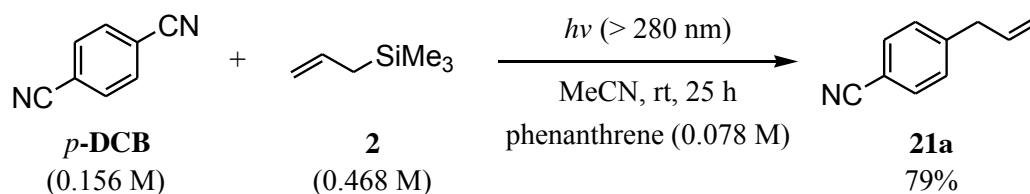
- (6) 2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子にもつ高配位型プレニルケイ素反応剤 **4d** およびベンジルケイ素反応剤 **4e** は、いずれも高い反応性を示し、対応する光付加生成物を良好な収率で与えた。

## 第二章 高配位型アリルケイ素反応剤を用いたジシアノアレーン類の光アリル化反応

第一章では、基質としてカルボニル化合物を用い、高配位型有機ケイ素反応剤の配位子の影響を中心として検討した結果を述べた。この章以降において、基質としてジシアノベンゼンなどのジシアノアレーン類を用いて検討を行った結果を示す。

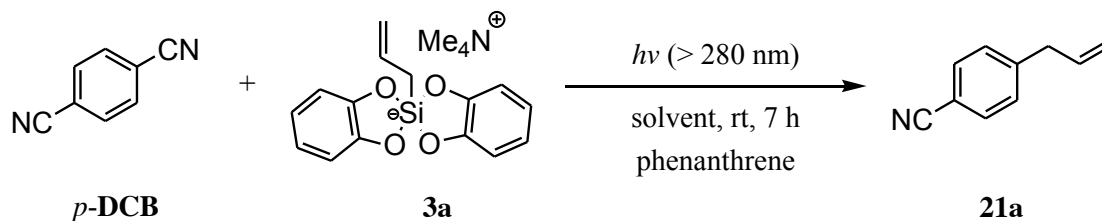
これまでに水野らによって、アリルトリメチルシラン **2** との光照射による反応により、1つのシアノ基がアリル基に置換された生成物 **21a** を高収率で与えることが報告されている (Scheme 1)<sup>11d)</sup>。しかしながら、アリルトリメチルシラン **2** との反応では、アリルシランを基質の 3 倍量使用し、増感剤としてフェナントレンを用いても反応時間が 25 時間必要であるため、反応効率としてはあまりよくない結果となっている。この章ではカルボニル化合物との光反応において、アリル化反応が効率よく進行することが見出された高配位型アリルケイ素反応剤を用いることで、より効率の良い反応系が構築できると考え、ジシアノアレーン類との光反応の検討を行った結果を示す。

Scheme 1. Reaction of *p*-dicyanobenzene with allyltrimethylsilane



### 2.1 最適条件の検討

まず、ジシアノベンゼンと高配位型アリルケイ素反応剤 **3a** との光反応における溶媒効果の検討を行った。基質には *p*-ジシアノベンゼン (*p*-DCB) を用い、増感剤としてフェナントレンを共存させる条件下で検討を行い、その結果を Table 1 に示す。また、溶媒の求核性を示すドナー数 (DN)<sup>25)</sup> と極性を示す  $E_T$  値<sup>32)</sup> も Table 1 に併せて示した。

Table 1. Screening of reaction solvent <sup>a</sup>

Entry	Solvent	DN (kcal/mol)	E <sub>T</sub> value (kcal/mol)	Yield / % <sup>b</sup>	
				<b>21a</b>	Recovd. <b>DCB</b>
1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -MeCN (4:1)	0.1 <sup>c</sup>	34.3 <sup>c</sup>	16	83
2	MeCN	14.0	45.6	20	78
3	MeOH	19.0	55.4	24	72
4	DMF	26.6	43.2	69	19
5	DMSO	29.8	45.1	30	61

a) Reaction conditions : *p*-**DCB** (0.2 mmol), **3a** (0.3 mmol), phenanthrene (0.1 mmol), solvent (10 mL). b) Isolated yield. c) Values are for benzene alone.

無極性溶媒であるベンゼンでは、アリルケイ素反応剤 **3a** が十分に溶けなかったため、アセトニトリルとの混合溶媒を用いた。その結果、アリル置換生成物 **21a** を低収率で与えた (entry 1)。また、極性があり、中程度の求核性をもつ溶媒であるアセトニトリルやメタノールを用いても、**21a** は低収率にとどまった (entries 2 and 3)。一方、極性があり、高い求核性をもつ DMF や DMSO を用いた場合、中程度から良好な収率で **21a** を与え、特に DMF 中で効果的であった (entries 4 and 5)。以上の結果から、最適な溶媒として DMF を選択することとした。

最適溶媒が決定したため、次に増感剤の効果について検討を行った。その結果を増感剤の基底状態の酸化電位および励起状態の酸化電位とともに Table 2 に示す。

Table 2. Screening of photosensitizer (sens.)<sup>a</sup>

Entry	Photosensitizer	E <sub>ox</sub> of sens. /V <sup>b</sup>	E* <sub>ox</sub> of sens. /V <sup>b</sup>	Yield / % <sup>c</sup>	
				<b>21a</b>	Recovd. <b>DCB</b>
1	naphthalene	+ 1.54	- 2.45	14	78
2	phenanthrene	+ 1.50	- 2.10	69	19
3	pyrene	+ 1.16	- 2.18	80	7
4	anthracene	+ 1.09	- 2.22	82	8
5	none	-	-	8	92

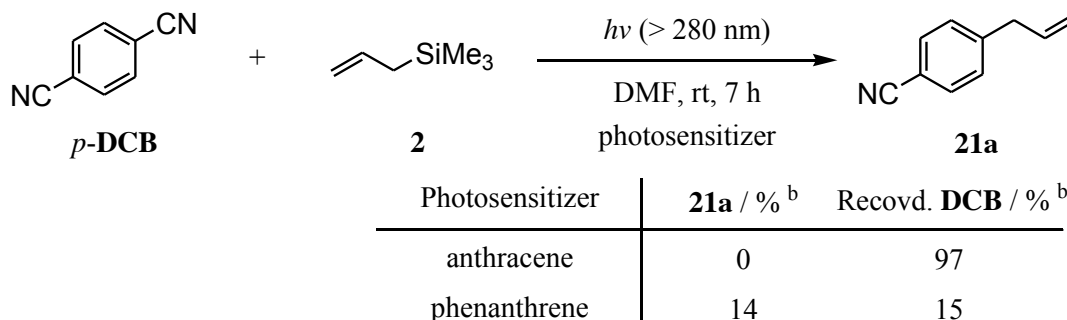
a) Reaction conditions : *p*-DCB (0.2 mmol), **3a** (0.3 mmol), photosensitizer (0.1 mmol), DMF (10 mL). b) vs SCE in MeCN. See ref 33. c) Isolated yield.

増感剤には、フェナントレンのほかにナフタレン、ピレン、アントラセンを選択した。ナフタレンを用いた場合、生成物 **21a** はフェナントレンを用いた場合よりもかなり低い収率で得られた (entries 1 vs 2)。一方、ピレンやアントラセンを用いた場合、フェナントレンを用いた場合よりも高い収率で生成物 **21a** を与えた (entries 3 and 4)。このような結果について考察を行うために、増感剤の酸化電位を比較したところ、基底状態における酸化電位が低いほど、励起状態における酸化電位が負に小さいほど反応性が高い傾向にあることが明らかとなった。対照的に、増感剤を添加しない場合は **21a** を低収率で与えた (entry 5)。これらの結果から、この反応には増感剤は重要な役割を果たしており、特にアントラセンが効果的であったため、最適な増感剤としてアントラセンを選択した。

## 2.2 最適条件による 4 配位アリルケイ素反応剤を用いた対照実験

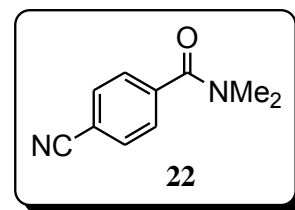
*p*-DCB と **3a** の光反応における最適条件が決定したことを受け、**3a** を用いた反応の有用性を確かめるために、4 配位型ケイ素反応剤である **2** との光反応において、最適条件 (溶媒 : DMF、増感剤 : アントラセン) を適用し、比較検討を行った (Scheme 2)。

Scheme 2. Photo-substitution reaction of *p*-DCB with allyltrimethylsilane **2**<sup>a</sup>



a) Reaction conditions : *p*-DCB (0.2 mmol), **2** (0.3 mmol), photosensitizer (0.1 mmol), DMF (10 mL). b) Isolated yield.

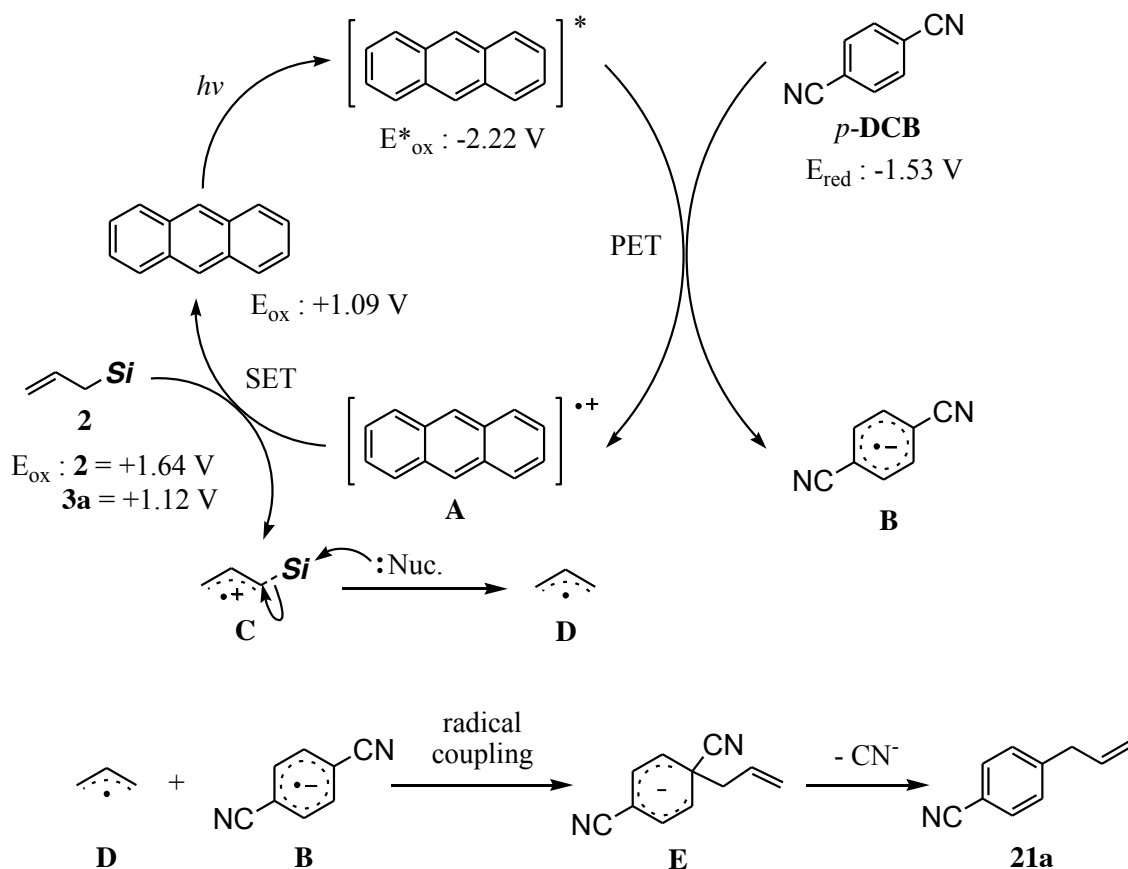
最適条件を適用した場合、反応は全く起こらずに出発物質である *p*-DCB がほぼ定量的に回収された。一方で、増感剤をアントラセンからフェナントレンに変更した場合、アリル置換生成物 **21a** を 14% の収率で与えた。しかしながら、*p*-DCB があまり回収されていないことから、副反応や分解などが系中で起こっていることが示唆された。実際に DMF が置換したと思われる化合物 **22** が <sup>1</sup>H-NMR や GC-MS により確認されたことから支持される。これらの結果から、4 配位型ケイ素反応剤である **2** を用いた場合よりも、高配位型ケイ素反応剤である **3a** を用いた場合のほうが、ジシアノベンゼンの置換反応の効率が優れていることが示された。



### 2.3 ジシアノベンゼンの光置換における反応機構

*p*-DCB と高配位型ケイ素反応剤 **3a** との光置換反応は、DMF 中、アントラセンを増感剤として用いることで、4 配位型ケイ素反応剤 **2** よりも効率よく進行することが明らかになった。これらの結果と、水野らが提唱した反応機構<sup>11d)</sup>をもとに、今回の反応の機構を Scheme 3 に示した。

Scheme 3. Proposed reaction mechanism<sup>a</sup>



a) Redox potentials are vs SCE in MeCN.

まず、増感剤であるアントラセンが光吸収をし、励起状態となる。その後、*p*-DCB への光誘起一電子移動 (PET) が起こりラジカルカチオン **A** とラジカルアニオン **B** を与える。このプロセスは、励起状態のアントラセンの酸化電位 (-2.22 V) と *p*-DCB の還元電位 (-1.53 V) により電子移動が十分起こることを説明することができる。次に 2 回目の一電子移動 (SET) がケイ素反応剤 **2** からラジカルカチオン **A** へと起こり、基底状態のアントラセンとラジカルカチオン **C** が生じる。このとき、基底状態におけるアントラセンの酸化電位が +1.09 V であり、これに近い酸化電位をもつ **3a** (+1.12 V) との間では円滑に SET が進行したと考えられる。一方、アントラセンよりも大きな酸化電位を有する **2** (+1.64 V) では、この SET がほとんど進行せず、逆電子移動が起こり、置換反応が進行しなかったと考えられる。その後、ラジカルカチオン **C** は DMF のような求核種によるケイ素への攻撃が起こり、炭素 - ケイ素結合開裂が促進され、アリルラジカル **D** が生じる。この生じたアリルラジカル **D** とラジカルアニオン **B** がラジカルカップリングすることで炭素 - 炭素結合形成が起こり、中間体 **E** を与える。最後に、シ



アノ基がシアン化物イオンとして脱離することで、アリル基が置換した生成物 **21a** を与える。

#### 2.4 種々のジシアノアレーン類との光反応

*p*-**DCB** との光反応において、高配位型ケイ素反応剤 **3a** が効率のよい置換反応を行うことから、次に種々のジシアノアレーン類において最適条件を適用し、アリル置換反応について検討を行った。結果は **Table 3** に示す。

Table 3. Photo-substitution reaction of dicyanoarenes<sup>a</sup>

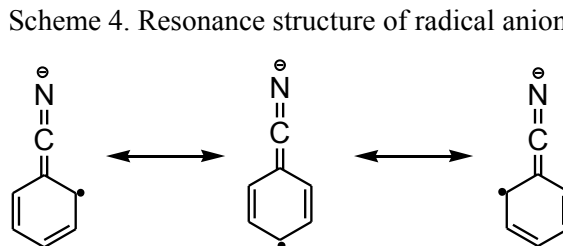
Ar(CN)<sub>2</sub> + **3a**  $\xrightarrow[\text{DMF, rt, 7 h}]{\text{Light}}$  Products **23-28**

Entry	Dicyano arene	Light, λ/nm	Products (Yield/%) <sup>b</sup>	Recovd. Ar(CN) <sub>2</sub> /%
1	 <b><i>o</i>-DCB</b>	> 280	 <b>23a</b> (36) <b>24a</b> (21) <sup>c</sup> (15)	
2	 <b><i>m</i>-DCB</b>	> 280	 <b>25a</b> (trace) <sup>c</sup> <b>26a</b> (40) <sup>c</sup> (20) <sup>c</sup>	
3	 <b>1,4-DCN</b>	> 330	 <b>27a</b> (71) <b>27b</b> (7) (11)	
4 <sup>d</sup>	 <b>9,10-DCA</b>	> 400	 <b>28a</b> (38)	(15)

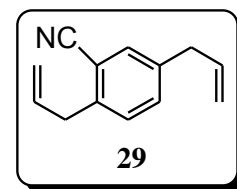
a) Reaction conditions : dicyanoarene (0.2 mmol), **3a** (0.3 mmol), anthracene (0.1 mmol), DMF (10 mL). b) Isolated yield. c) Yield was determined by <sup>1</sup>H NMR. d) Reaction conditions : 9,10-**DCA** (0.1 mmol), **3a** (0.15 mmol), DMF (10 mL).

*o*-**DCB** は **3a** と反応し、シアノ基の置換生成物 **23a** を与えたが、36%と *p*-**DCB** との反応に比べるとかなり低い収率となり、さらに副生成物として4位の水素がアリル基に置換された化合物 **24a** が21%の収率で得られた (entry 1)。この結果は、隣接するもう一方のシアノ基による立体障害のため、アリルラジカルのイプソ位攻撃が遅くなり、立体障害が小さい4位での置換反応が競争して起こったと考えられる。*m*-**DCB** も同様に

**3a** と反応したが、*p*-**DCB** や *o*-**DCB** の場合とは異なり、シアノ基が置換された生成物 **25a** をほとんど与えず、4 位の水素が置換された生成物 **26a** を主生成物として与えた (entry 2)。これは一電子移動が起こった後のジシアノベンゼンのラジカルアニオンのラジカル共鳴に起因すると考えられる。すなわち、Scheme 4 に示すような共鳴があると考えられ、シアノ基の *o* 位や *p* 位にラジカル中心が存在するために *m* 位では置換が起こらなかったと推定される。また、痕跡量ではあるが **29** の化合物も得られた。これは、生成した **26a** が再度光吸収をし、シアノ基が置換する経路を経て生成したと考えられるが、電子供与基であるアリル基が置換したことにより、還元されにくくなり、反応が起こりにくかったと推定されるため、痕跡量にとどまったと考えられる。



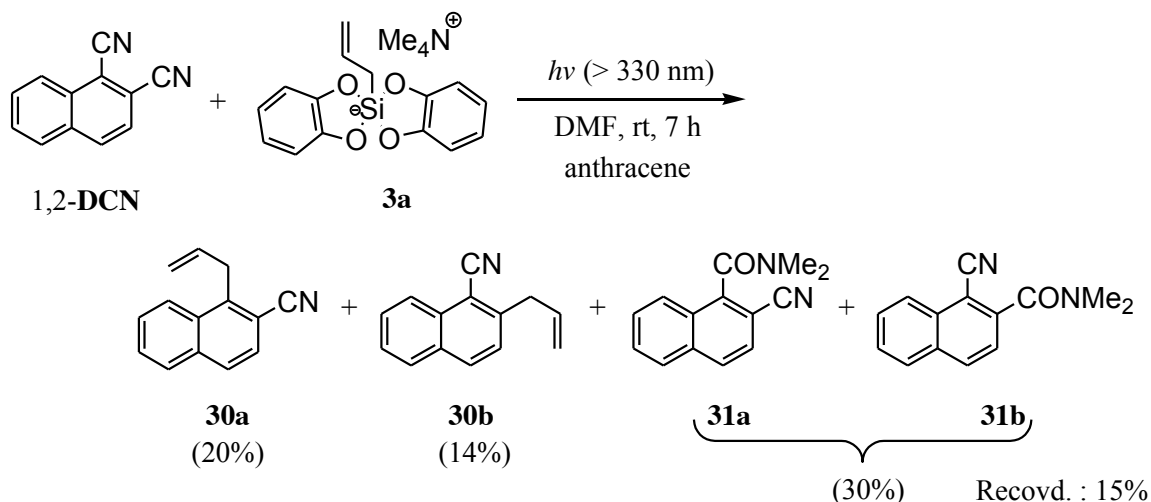
ジシアノベンゼン以外に、多環状ジシアノアレーンとして 1,4-ジシアノナフタレン (**1,4-DCN**) と 9,10-ジシアノアントラセン (**9,10-DCA**) においても検討を行った。1,4-**DCN** では、330 nm 以上の波長の光を用いて行い、1-アリル-4-シアノナフタレン **27a** を 71% で与え、副生成物としてシアノ基が脱離する前の化合物 **27b**



を 7% で与えた (entry 3)。9,10-**DCA** では、400 nm 以上の波長の光を用いたため、増感剤であるアントラセンの吸収がなくなるため、アントラセンの添加をせずに反応を行った。その結果、9-アリル-10-シアノアントラセン **28a** を 38% の収率で与えた (entry 4)。

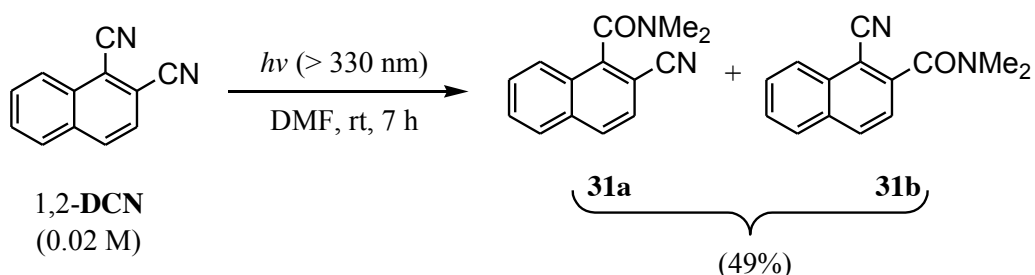
1,2-**DCN**、2,3-**DCN**、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (**TCNB**) を用いた光反応の結果は Scheme 5-8 に示した。1,2-**DCN** では、330 nm 以上の波長の光を用いて検討したところ、1 位のシアノ基が置換した生成物 **30a** を優先し、2 位のシアノ基が置換した生成物 **30b** とともに低収率で与えた (Scheme 5)。一方、基質の回収も少なかったため、さらに解析を行ったところ、アリル基ではなく DMF が置換した生成物 **31a** および **31b** が得られていることがわかった。しかし、分離が困難で、NMR スペクトルもかなり類似していたため、それぞれの収率を出すことが困難であり、合計の収率として 30% であった。また、1,2-**DCN** だけを DMF 溶媒中で光照射を行うと、7 時間後には基質が消費され、DMF が置換した生成物 **31** を 49% の収率で与えた (Scheme 6)。これは、今までのジシアノアレーン類では見られなかった反応であり、シアノ基がアミドに変換される反応として興味深い結果である。結果的には、**3a** と DMF とが競争的に置換反応を起こしており、今後は DMF 以外の溶媒で最適化を行う必要がある。

Scheme 5. Photo-substitution reaction of 1,2-DCN with **3a**<sup>a,b</sup>



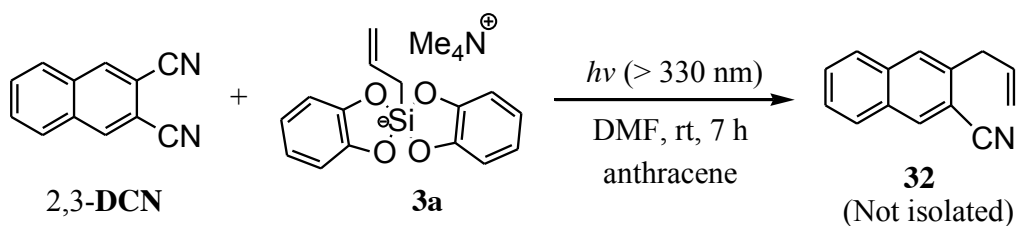
a) Reaction conditions : 1,2-DCN (0.2 mmol), **3a** (0.3 mmol), anthracene (0.1 mmol), DMF (10 mL). b) Isolated yield.

Scheme 6. Photo-substitution reaction of 1,2-DCN in DMF



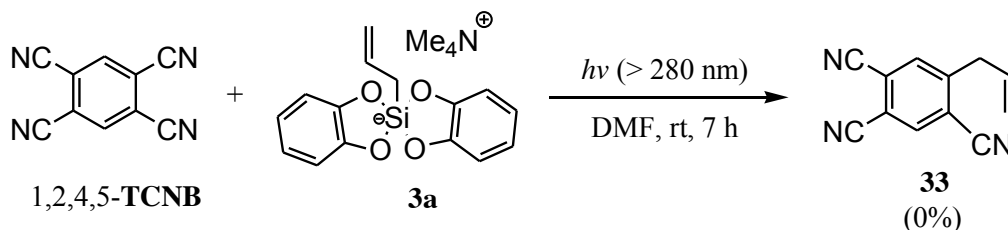
2,3-DCN においても 330 nm 以上の波長を用いて行ったところ、アリル置換生成物 **32** が <sup>1</sup>H NMR、GC-MS により観測されたが、単離することが困難であった (Scheme 7)。また基質 2,3-DCN が 50% 以上残っていることも <sup>1</sup>H NMR、GC-MS により確認された。多置換シアノアレーンとして 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (1,2,4,5-TCNB) を用いて検討を行った。280 nm 以上の波長を用いて反応を試みたが、置換生成物 **33** は得られず、基質の回収もなかった (Scheme 8)。反応の様子を見ると、反応開始直後は黄色の溶液であったのに対し、光照射 1 時間後には群青色の溶液へと変わっていた。溶液中において、電子不足の TCNB と電子豊富な **3a** との間で、徐々に CT 錯体を形成したと考えられ、その結果、反応を阻害したものと考えられる。

Scheme 7. Photo-substitution reaction of 2,3-DCN with **3a**<sup>a</sup>



a) Reaction conditions : 2,3-DCN (0.2 mmol), **3a** (0.3 mmol), anthracene (0.1 mmol), DMF (10 mL).

Scheme 8. Photo-substitution reaction of 1,2,4,5-TCNB with **3a**<sup>a</sup>



a) Reaction conditions : 1,2,4,5-TCNB (0.2 mmol), **3a** (0.3 mmol), anthracene (0.1 mmol), DMF (10 mL).

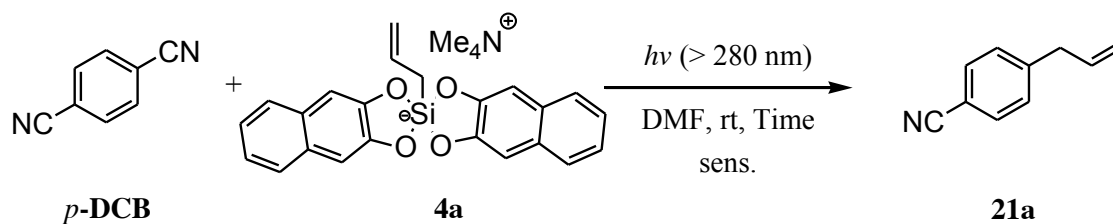
以上の結果より、**3a**を用いたアリル化は、他のジシアノベンゼンや多環状ジシアノアレーン類にも適用でき、アリル置換された化合物を中程度から良好な収率で与えることが明らかとなった。一方で、適用が困難なものや、最適条件が適用できないシアノアレーンが存在することも明らかとなった。

## 2.5 ケイ素反応剤 **4a** を用いたジシアノアレーン類との光反応における最適化

次に芳香族カルボニル化合物との光反応により、**3a**よりも効果的にアリル化反応が進行した**4a**を用いて、ジシアノアレーン類との光反応の検討を行った。

まず、DMF 溶媒中で増感剤を用いた光反応を検討した。増感剤には、フェナントレンとアントラセンを用い、その結果を Table 4 に示す。

Table 4. Screening of photosensitizer (sens.)<sup>a</sup>



Entry	sens.	Time /h	Yield / % <sup>b</sup>	
			21a	Recovd. DCB
1	phenanthrene	7	87	0
2		4	74	0
3		4+3 <sup>c</sup>	91	0
4	anthracene	4	85	0
5		4+3 <sup>c</sup>	87	0
6	none	7	78	6

a) Reaction conditions : *p*-DCB (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), photo-sensitizer (0.1 mmol), DMF (10 mL). b) Isolated yield. c) Reaction was carried out with the photo-irradiation for 4 h and then allowed to stand in the dark for 3 h.

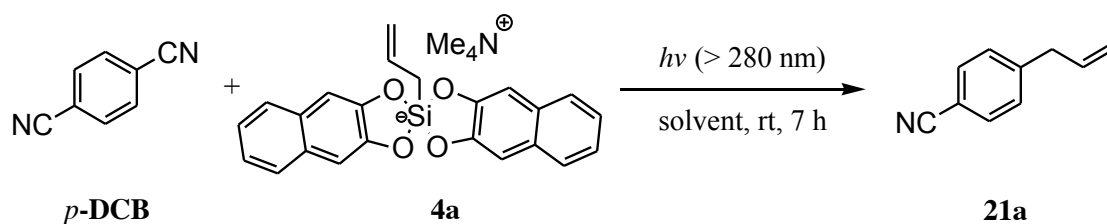
増感剤にフェナントレンを用い、280 nm 以上の波長の光を用いて 7 時間照射を行うと、**3a** を用いた場合よりも効率よく反応が進行し、87%の収率で **21a** を与えた (entry 1)。一方、TLC を用いて経時変化を追跡したところ、4 時間の光照射の時点で *p*-DCB が完全に消費されていることが確認されたため、4 時間で反応を止めると、**21a** の収率が下がり、基質の回収もなかった (entry 2)。そこで、光照射を 4 時間行った後に、暗所に 3 時間放置し、合計 7 時間で反応を行ったところ、91%と最も高い収率で **21a** が得られた (entry 3)。これは、Scheme 3 にあるように、4 時間の光照射のみでは最後のシアノ基の脱離が十分に進行していないと考えられ、7 時間にすることで反応を完結させることができたものと考えられる。なお、光照射を行わず暗所に放置するだけでは、1 週間たっても全く反応が進行しないことを確認した。

次に、アントラセンを増感剤として用いた場合にも 4 時間で *p*-DCB が完全に消費され、**21a** を 85%の収率で与えた (entry 4)。アントラセンを用いた場合にも、4 時間の光照射後に 3 時間暗所に放置し、合計 7 時間で反応を行うと、収率の向上が見られた (entry 5)。興味深いことに、増感剤を用いない場合においても光反応が円滑に進行し、78%の収率で目的物を与えた (entry 6)。これは **4a** の酸化電位が +0.99 V であり、**3a** (+1.12 V) よりも低い値であるために、一電子移動が効率よく起こったと考えられる。以上の結果より、増感剤には **3a** との光反応の場合と同様にアントラセンを用いるほうが、

効率がよいことが明らかとなった。一方で、増感剤を用いなくても良好な収率で目的物を与えたことは、**4a** の有用性を大きくする結果であり、より効率の良い反応系の構築の可能性が期待される。これ以降は、増感剤の添加を行わずに、ジシアノアレーン類との光反応を検討した。

次に、反応溶媒の検討を行った。DMF がアミド系の溶媒であることから、種々のアミド系溶媒についても併せて行い、その結果を Table 5 に示す。

Table 5. Screening of reaction solvent <sup>a</sup>



Entry	Solvent	DN (kcal/mol)	E <sub>T</sub> value (kcal/mol)	Yield / % <sup>b</sup>	
				<b>21a</b>	Recovd. DCB
1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -MeCN (4:1)	0.1 <sup>c</sup>	34.3 <sup>c</sup>	2	91
2	MeCN	14.0	45.6	2	97
3	THF	20.0	37.4	4	95
4	MeOH	19.0	55.4	33	65
5	DMSO	29.8	45.1	42	51
6	DMF	26.6	43.2	78	6
7	NMP	27.3	42.2	48	46
8	DMA	27.8	42.9	36	56
9	DMI	27.8	42.5	38	45
10	HMPA	38.8	40.9	7	79

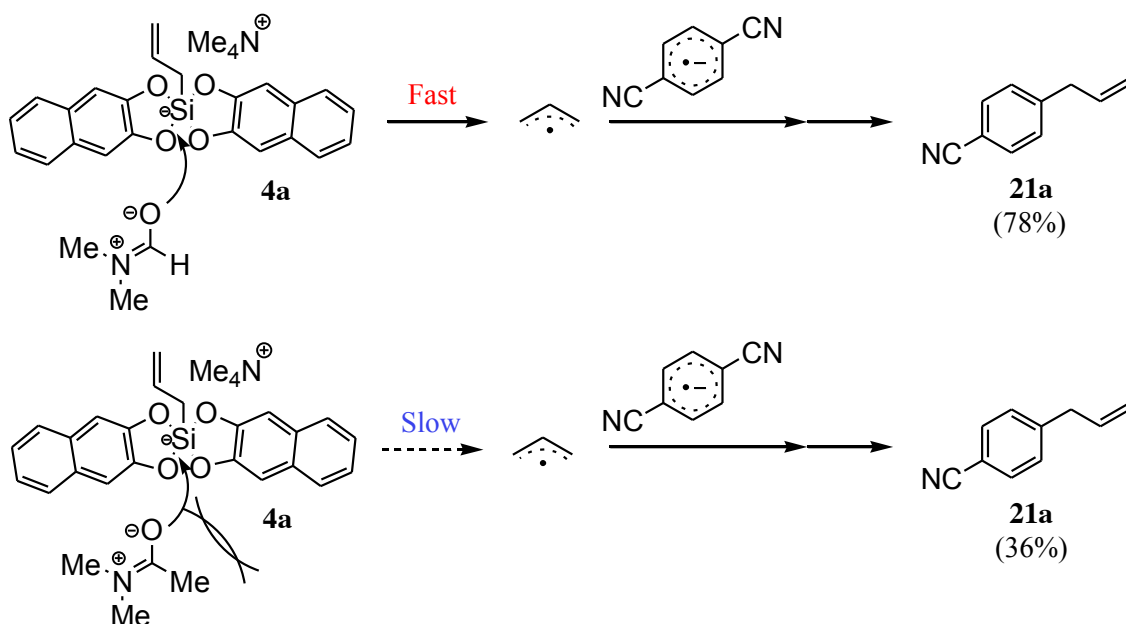
a) Reaction conditions : *p*-DCB (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), solvent (10 mL).

b) Isolated yield. c) Values are for benzene alone.

**4a** を用いた場合にも、ベンゼンには十分に溶けなかったため、アセトニトリルとの混合溶媒で行った。極性の低いベンゼンや THF ではほとんど反応が進行せず、原料が回収された (entries 1,3)。また、アセトニトリルのような中程度の求核性をもつ極性溶媒を用いてもほとんど反応が進行しなかった (entry 2)。一方で、高い極性を持つメタノール中では反応が進行し、中程度の収率で **21a** を与えた (entry 4)。求核性も大きい DMSO を用いてもメタノールの場合と同様に中程度の収率で目的物を与えた (entry

5). **4a** を用いた反応においても DMF が効果的であることが分かった (entry 6)。これを受け、次に DMF と同じアミド系の溶媒について検討を行った。DMF 以外のアミド系溶媒として *N*-メチルピロリドン (NMP)、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)、*N,N,N',N'N'',N''*-ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) を選択し、検討行ったところ、NMP、DMA、DMI を用いた場合には中程度の収率で目的物を与え、HMPA を用いた場合には反応があまり進行しないという結果が得られた (entries 7-10)。これは、Scheme 5 に示すように、溶媒であるアミドの負に電荷を帯びた酸素原子がケイ素への求核攻撃を行う際に、隣接する置換基による立体障害が発生したと推測され、炭素 - ケイ素結合開裂が遅くなったために DMF 以外では効率が低下したものと考えられる。

Scheme 9. Nucleophilic attack of DMF and DMA on silicon atom



以上の結果より、**4a** を用いたジシアノベンゼンのアリル置換反応においても、溶媒には DMF が効果的であり、かつ増感剤を用いる必要がないことが明らかとなった。添加剤を必要としないことは、単離操作の簡便化や、廃棄物を減らすことにつながるため、グリーンケミストリーの観点からも **4a** の有用性を見出すことが可能になると期待される。

## 2.6 ケイ素反応剤 **4a** を用いたジシアノアレーン類との光反応

**4a** の反応での最適条件が明らかとなったことから、次に種々のジシアノアレーン類



との光反応の検討を行った。結果は Table 6 に示す。

Table 6. Photo-substitution reaction of dicyanoarenes <sup>a</sup>

Ar(CN)<sub>2</sub> +  $\xrightarrow[\text{DMF, rt, 7 h}]{\text{Light}}$  Products **23-28**

Entry	Dicyano arene	Light, $\lambda$ /nm	Products (Yield/%) <sup>b</sup>	Recovd. Ar(CN) <sub>2</sub> /%
1	 <b><i>o</i>-DCB</b>	> 280	 <b>23a</b> (56)	 <b>24a</b> (13) <sup>c</sup> (32)
2	 <b><i>m</i>-DCB</b>	> 280	 <b>25a</b> (7) <sup>c</sup>	 <b>26a</b> (28) <sup>c</sup> (58) <sup>c</sup>
3	 <b>1,4-DCN</b>	> 330	 <b>27a</b> (20)	 <b>27b</b> (37) (0)
4 <sup>d</sup>	 <b>9,10-DCA</b>	> 400	 <b>28a</b> (3)	 <b>28b</b> (52) (2)

a) Reaction conditions : dicyanoarene (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), DMF (10 mL).

b) Isolated yield. c) Yield was determined by <sup>1</sup>H NMR. d) Reaction conditions : 9,10-DCA (0.1 mmol), **4a** (0.15 mmol), DMF (10 mL).

*o*-DCB の場合、シアノ基が置換した生成物 **23a** を 56% の収率で与え、副生成物とし

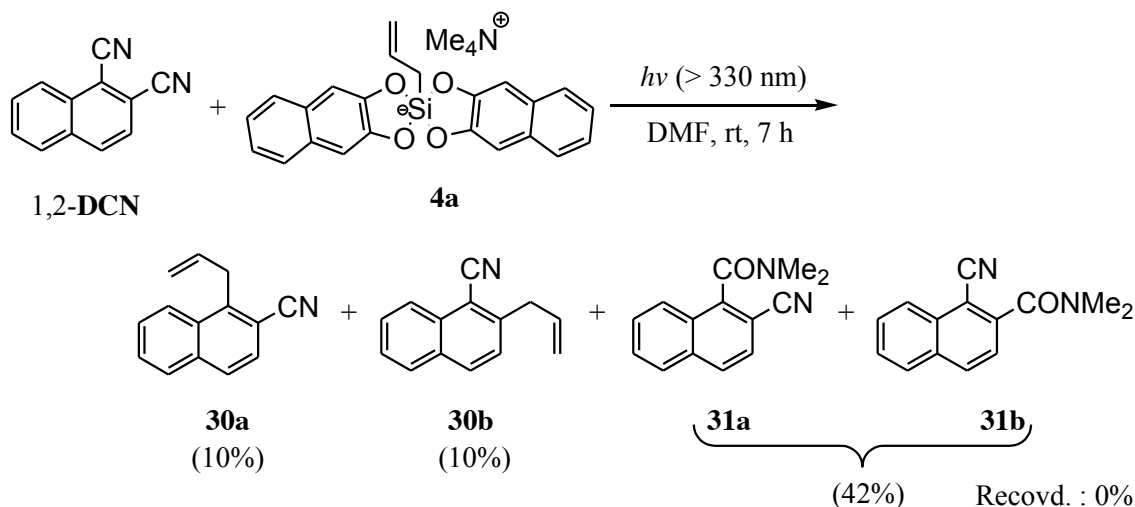
て、4位の水素が置換された **24a** を 13%の収率で与えた (entry 1)。この結果は **3a** を用いた場合よりも効率の良い反応であるが (vs Table 3, entry 1)、**4a** を用いた場合でも隣接するシアノ基の立体障害の影響を受けることがわかった。*m*-DCB の場合、**3a** との反応と同様に 4位の水素が置換された生成物 **26a** を主生成物として与えたが (entry 2)、**3a** を用いた際にはほとんど得られなかったシアノ基が置換した生成物 **25a** を 7%ではあるが単離することができた。

多環状ジシアノアレーンとの反応においては、**3a** を用いた場合とは異なる結果が得られた。1,4-DCN との光反応は、330 nm 以上の波長の光を用いて検討したところ、置換生成物 **27a** を与えたが 20%と低収率であった。一方、シアノ基が脱離する前の化合物 **27b** が、この反応において主生成物となり、37%の収率で得られた (entry 3)。

9,10-DCA の場合には、400 nm 以上の光を用いて行い、置換生成物 **28a** は 3%しか得られず、**3a** との光反応では確認されなかった付加生成物 **28b** が 52%の収率で得られた (entry 4)。アリルシラン **2** を用いた場合にも **28b** が主生成物で得られていることが既に報告されているため<sup>34)</sup>、**3a** を用いた場合のほうがむしろ特殊であることが、これらの結果からうかがえる。一方で、ケイ素反応剤の配位子を変えることで生成物が異なる結果は、化合物の作り分けが可能であるという点で興味深い結果であるように思われる。

**4a** との光反応においても、1,2-DCN、2,3-DCN、1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (TCNB) との反応を行っており、それぞれ Scheme 10-13 にて結果を示した。1,2-DCN では、330 nm 以上の波長を用いて検討したところ、シアノ基がアリル基に置換された生成物 **30a**、**30b** が得られたが、ともに 10%と低収率であった。一方で、DMF が置換した生成物 **31a**、**31b** が **4a** との反応でも得られ、合わせて 42%の収率であった (Scheme 10)。

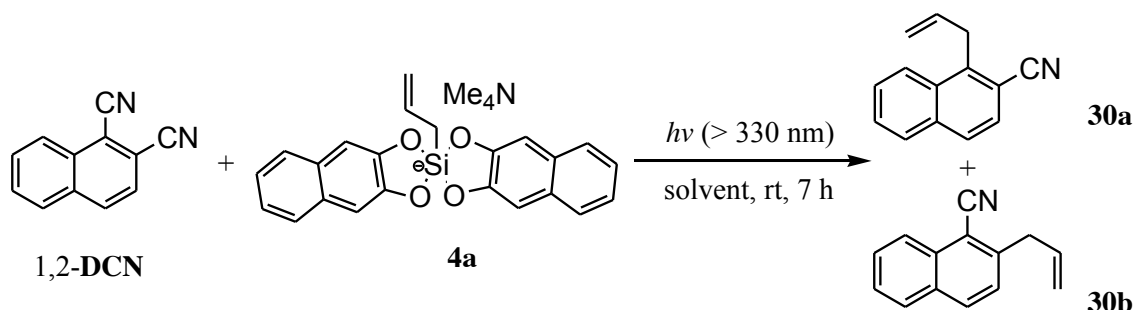
Scheme 10. Photo-substitution reaction of 1,2-DCN with **4a**<sup>a,b</sup>



a) Reaction conditions : 1,2-DCN (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), DMF (10 mL). b) Isolated yield.

**4a** との反応において、DMF 以外の溶媒についても併せて検討を行っており、その反応スキームおよび結果は Scheme 11 に示した。メタノール中の反応では、置換生成物 **30** を低収率で与え、基質が回収された。しかし、分離できない化合物との混合物となり、収率は決定できていない。DMA 中の反応では、**30** を低収率で与えたうえ、基質は回収されなかった。DMSO 中の反応でも、**30** は低収率にとどまり、ほとんどの基質が回収された。試したいずれの溶媒においても、置換生成物 **30** を低収率で与えることにとどまる結果となったため、1,2-DCN との光反応においては再度最適条件を決定する必要がある。

Scheme 11. Solvent effect on the photo-substitution reaction of 1,2-DCN with **4a**<sup>a</sup>



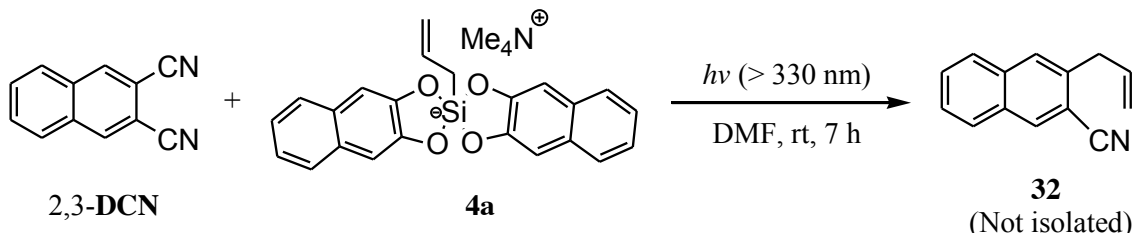
Solvent	<b>30a</b> / % <sup>b</sup>	<b>30b</b> / % <sup>b</sup>	Recov. DCN / % <sup>b</sup>
MeOH	4	3	N.D. <sup>c)</sup>
DMA	9	7	0
DMSO	9	8	80

a) Reaction conditions : 1,2-DCN (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), solvent (10 mL).

b) Isolated yield. c) Not determined.

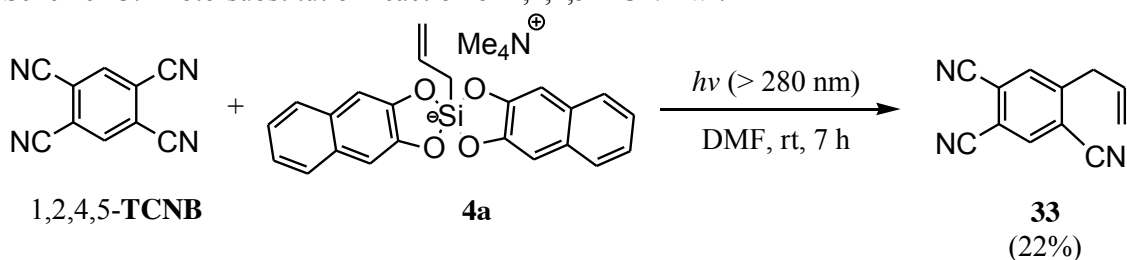
2,3-DCN においても 330 nm 以上の波長を用いて光反応を行ったところ、アリル置換生成物 **32** が <sup>1</sup>H NMR、GC-MS により観測されたが、こちらも単離することが困難であった (Scheme 12)。1,2,4,5-TCNB においては、280 nm 以上の波長を用いて検討したところ、**3a** との反応では得られなかった **33** を 22%の収率で得ることができた (Scheme 13)。この反応においては、TCNB と **4a** との混合物に溶媒を入れた瞬間に、ともに白色固体であったにもかかわらず、橙色に発色し、窒素バブリング中に緑色へと光照射をする前から色の変化があり、光照射を始めて 1 時間後には **3a** との反応の際と同じように群青色に変化した。これは **3a** よりも **4a** のほうが電子豊富になったため、基底状態でも CT 錯体の形成が容易になったためと考えられる。

Scheme 12. Photo-substitution reaction of 2,3-DCN with **4a**<sup>a</sup>



a) Reaction conditions : 2,3-DCN (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), DMF (10 mL).

Scheme 13. Photo-substitution reaction of 1,2,4,5-TCNB with **4a**<sup>a,b</sup>



a) Reaction conditions : 1,2,4,5-TCNB (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), DMF (10 mL).

b) Isolated yield.

## 2.7 第二章のまとめ

- (1) カテコール配位子をもつ高配位型アリルケイ素反応剤 **3a** とジシアノベンゼン類との光反応は、DMF 中、増感剤にアントラセンを用いることで、7 時間で効率よくアリル置換反応が起こることが明らかとなった。これは、高配位化したことによる酸化電位の低下によって、電子移動過程が効率よく起こることが可能になったためと考えられる。これにより、アリルシラン **2** を用いた場合よりも短時間で反応が進行する結果が得られたと考えられる。
- (2) *p*-置換タイプのジシアノアレーン類と **3a** との光反応も、短時間で中程度から良好な収率でアリル置換生成物を与えることが示された。一方で、*o*-置換タイプのジシアノアレーン類との光反応は、効率の良い反応とは言えない結果が得られた。
- (3) 2,3-ジヒドロキシナフタレンを配位子にもつケイ素反応剤 **4a** とジシアノベンゼン類との光反応は、**3a** を用いた場合とは異なり、DMF 中、増感剤を用いることなく、7 時間光照射を行うことで、良好な収率でアリル置換生成物を与えることが明らかとなった。これは、**4a** の酸化電位が **3a** よりも低下したことによって、電子移動が

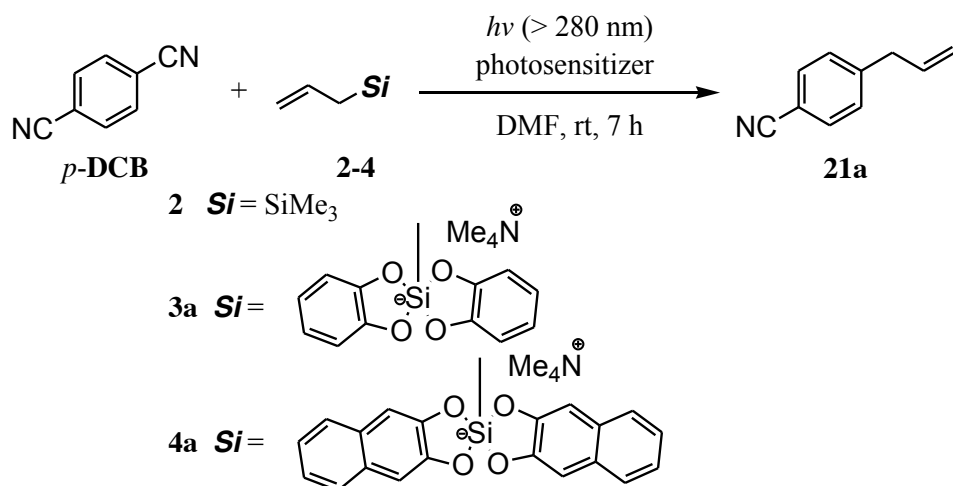
より起こりやすくなったためと考えられる。

多環状ジシアノアレーン類と **4a** との光反応も、短時間で反応が進行したが、**1,4-DCN** や **9,10-DCA** ではシアノ基が脱離する前の化合物が主生成物として得られた。このような結果になる理由は明らかになっていないが、配位子の選択によって化合物の作り分けが可能である点においては、興味深い結果といえる。また、 $\sigma$ 置換タイプのジシアノアレーン類との光反応も、**3a** を用いた場合と同様に効率の良い反応とは言えない結果が得られ、基質ごとに最適化が必要になると思われる。

### 第三章 高配位型有機ケイ素反応剤の光励起に基づくジシアノアレーン類の光化学反応

前章において、高配位型アリルケイ素反応剤とジシアノアレーン類との光反応は、4配位型アリルケイ素反応剤よりも、短時間かつ良好な収率でアリル置換生成物を与えることを述べた。再度、要点を Table 1 にまとめる。特にナフタレンジオールを配位子にもつ **4a** では、増感剤を用いることなく反応が効率よく進行することが明らかとなり、増感剤の非存在下では、**3a** を用いた光反応との間にアリル置換生成物 **21a** の収率に大きな差がある (entries 3 vs 5)。これは **4a** での酸化電位の低下による効果として考えることもできるが、十分な原因とするには反応性の差が大きい。この章では、**4a** の光化学的なキャラクタリゼーションから、反応性の違いを明確にする実験を行った結果を示す。

Table 1. Photo-substitution reaction of dicyanobenzenes <sup>a</sup>



Entry	Silicon reagent	Oxidation potential of silicon reagent / V	Photo sensitizer	Yield / % <sup>b</sup>
1	<b>2</b>	+ 1.64	anthracene	0
2	<b>3a</b>	+ 1.12	anthracene	82
3	<b>3a</b>		none	8
4 <sup>c</sup>	<b>4a</b>	+ 0.99	anthracene	85
5	<b>4a</b>		none	78

a) Reaction conditions : a mixture of *p*-DCB (0.2 mmol), silicon reagent (0.3 mmol) and photo-sensitizer (0.1 mmol) in DMF (10 mL) was irradiated under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield of **21a**. c) Reaction time was 4 h.

### 3.1 光化学的な分析からのアプローチ

Table 1 のような結果になったことを説明するため、高配位型ケイ素反応剤 **3a** および **4a** の UV-vis スペクトルを *p*-DCB とともに測定した (Figure 1)。測定はいずれも DMF 中、 $1.0 \times 10^{-4}$  M の濃度で行った。*p*-DCB や **3a** は 310 nm 程度まで吸収をもつものに対し、**4a** は吸収波長が他の 2 つよりも伸びており、360 nm 付近まで大きな吸収をもっていることが観測された。この観測結果から、*p*-DCB と **4a** の光反応において、*p*-DCB よりもむしろ **4a** が光を吸収し、**4a** の光励起から反応が進行しているという可能性が示唆される。この可能性を検討するために、280 nm よりも長い波長の光を用いて *p*-DCB と **4a** の光反応の検討を行った。その結果を Table 2 に示した。

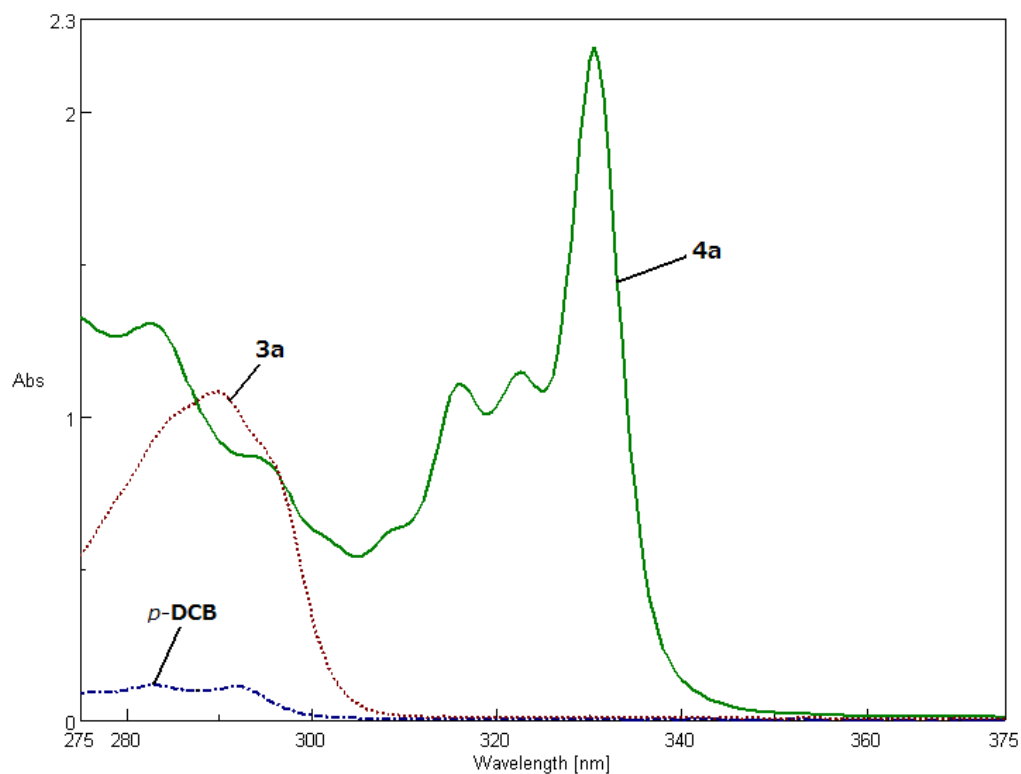


Figure 1. UV-vis spectra of **3a**, **4a** and *p*-**DCB** ( $1.0 \times 10^{-4}$  M in DMF)

Table 2. Photo-substitution reaction of *p*-**DCB** under the irradiation of various Light <sup>a</sup>

Entry	Silicon reagent	Light $\lambda$ / nm	Yield / % <sup>b</sup>	
			<b>21a</b>	Recovd. <b>DCB</b>
1	<b>4a</b>	> 310	68	30
2	<b>4a</b>	> 330	45	53
3	<b>3a</b>	> 310	trace	99
4	<b>3a</b>	> 330	trace	99

a) Reaction conditions : a mixture of *p*-**DCB** (0.2 mmol) and silicon reagent (0.3 mmol) in DMF (10 mL) was irradiated at the indicated wavelength for 7 h under N<sub>2</sub>.

b) Isolated yield.

照射光の波長は、*p*-**DCB** が吸収をもたない 310 nm 以上と 330 nm 以上の 2 種類を用いて行った。予想した通り、*p*-**DCB** と **4a** の光反応において 310 nm 以上の光照射を行っても、置換生成物 **21a** を良好な収率で与えた (entry 1)。さらに 330 nm 以上の光を照射しても **21a** を中程度の収率で与えた (entry 2)。一方で、310 nm 以上に光吸収をもたない **3a** について長波長の光を用いて検討したところ、反応はほとんど進行せず、



*p*-DCB が回収された (entries 3 and 4)。これらの結果は、*p*-DCB と **4a** の光反応が **3a** の励起に基づいて進行していることを明確に示した。

**4a** の光励起に基づく反応について、さらに明確にするために **4a** の蛍光測定と *p*-DCB による蛍光消光実験を行った。併せて UV-vis スペクトルを並行して測定し、基底状態における相互作用の有無についても検討を行った。UV-vis スペクトルは Figure 2 に、蛍光消光実験の結果は Figure 3 に示した。

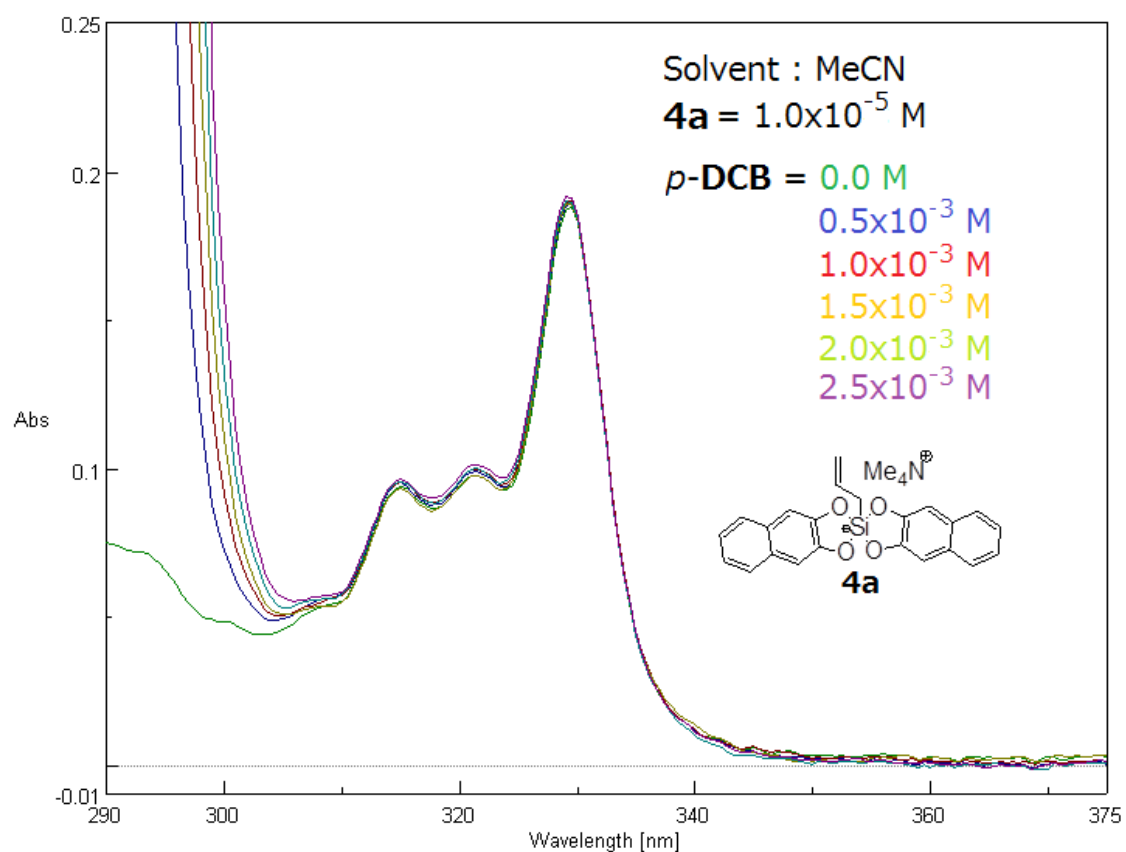


Figure 2. UV-vis spectra of **4a** with *p*-DCB

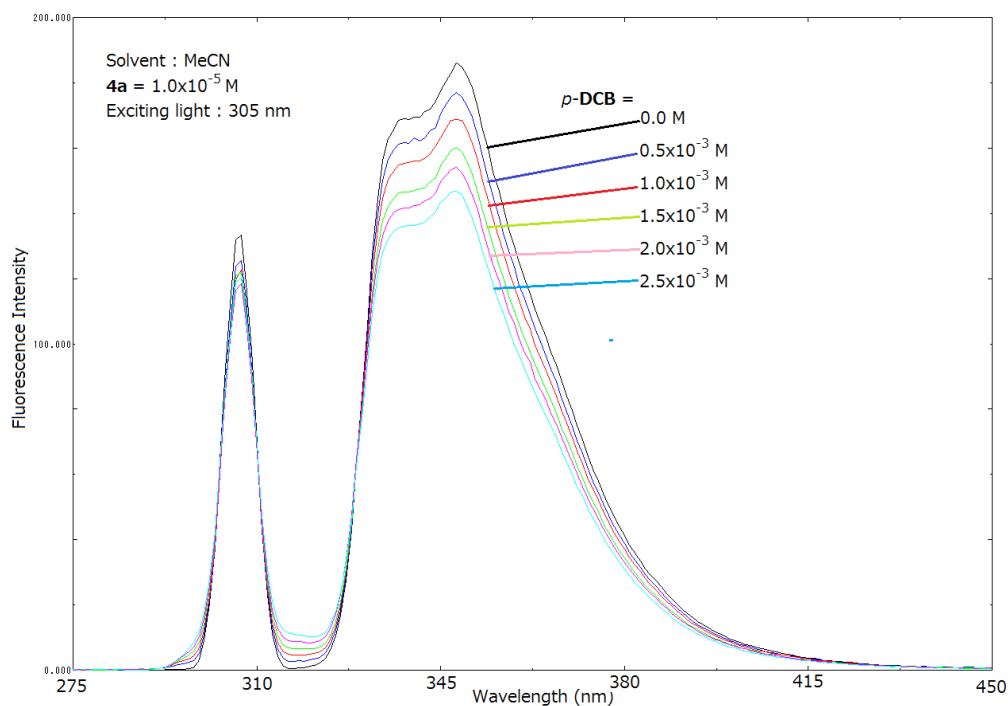


Figure 3. Fluorescence quenching experiment of **4a** with *p*-DCB as a quencher

まず、UV-vis スペクトルの結果から、基底状態における **4a** と *p*-DCB の混合による新たな吸収等は確認されず、両者間の相互作用は観測されなかった。次に、蛍光スペクトルから、**4a** の蛍光の発行極大はアセトニトリル中で 348 nm に観測され、その蛍光は *p*-DCB によって効率よく消光される様子が確認された。この蛍光消光から、蛍光消光速度定数を以下に示す Stern-Volmer の式 (1) および Stern-Volmer プロット (Figure 4) から求めた。

$$\frac{I_0}{I} = k_q \tau [Q] + 1 \quad \dots (1)$$

$I_0$  : 消光剤がない状態での蛍光強度

$I$  : 消光剤がある状態での蛍光強度

$k_q$  : 蛍光消光速度定数

$\tau$  : 蛍光寿命

$[Q]$  : 消光剤の濃度

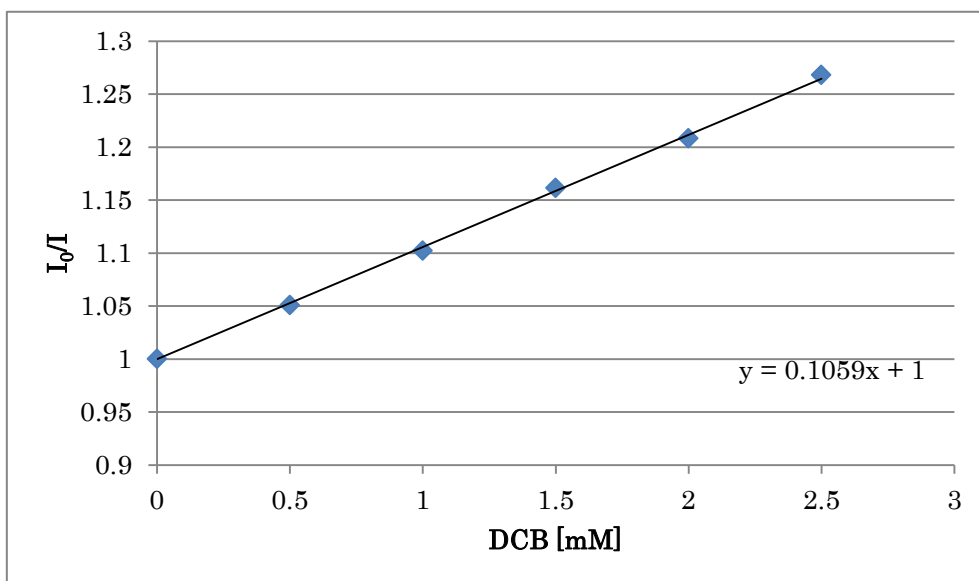
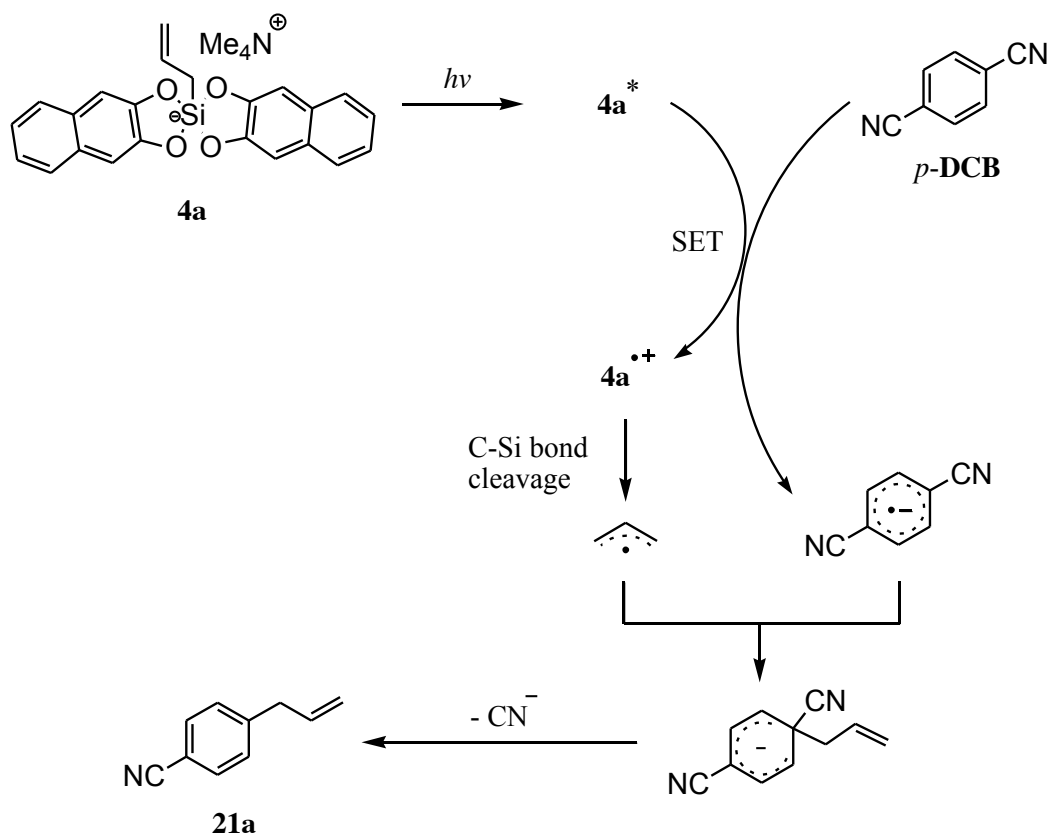


Figure 4. Stern-Volmer plot of **4a** with *p*-DCB as a quencher

Stern-Volmer プロットは良好な直線を示し、このプロットの傾きから  $k_q\tau=105.9$  の値が得られた。この  $k_q\tau$  は Stern-Volmer 定数と呼ばれ、この値が大きいほど消光が効率よく起こる指標となる。**4a** の場合には  $k_q\tau$  が比較的大きい値を示していることから、消光は効率よく起こっていると思われる。しかしながら、**4a** の蛍光寿命が測定できていないため、蛍光消光速度定数  $k_q$  は求めることができなかった。また、蛍光極大が 348 nm であることから、**4a** の一重項励起エネルギー  $E_{0-0}$  が 82.2 kcal/mol と算出できる。これと **4a** の酸化電位 (+0.99 V)、*p*-DCB の還元電位 (-1.53 V) を用いて Rehm-Weller の式<sup>7)</sup>より **4a** が励起した際の *p*-DCB への一電子移動における自由エネルギー変化  $\Delta G$  を計算すると、-25.4 kcal/mol と大きな負の値が得られた。この結果からも、励起された **4a** からの一電子移動が可能であり、アリル化反応が起こることを支持している。

これらの結果をもとに、励起された **4a** からの反応の機構を Scheme 1 に提案する。

Scheme 1. Plausible reaction mechanism



はじめに **4a** が光吸収をし、一重項励起状態となる。その後 *p*-DCB との間で一電子移動 (SET) が起こり、ラジカルカチオンの **4a** とラジカルアニオンの *p*-DCB になる。蛍光が消光された状況は、この段階が効率よく起こることを示唆している。ラジカルカチオンとなった **4a** は、DMF によるケイ素原子への求核攻撃によって、炭素 - ケイ素結合開裂が促進され、アリルラジカルへと変化する。その後ラジカルアニオンとのラジカルカップリング、シアン化物イオンの脱離を経てアリル置換生成物 **21a** を与える。なお、**3a** の蛍光を測定したところ 319 nm に蛍光の発行極大を観測したが、**4a** よりも濃度が濃い条件 ( $1.0 \times 10^{-4}$  M) で、**3a** の極大吸収である 290 nm の励起光の照射を行っても、その蛍光強度は非常に弱いものであった (Figure 5)。このため、**3a** の一重項励起状態はその失活過程において、蛍光発光の経路を取りにくいことを意味していると考えられる。

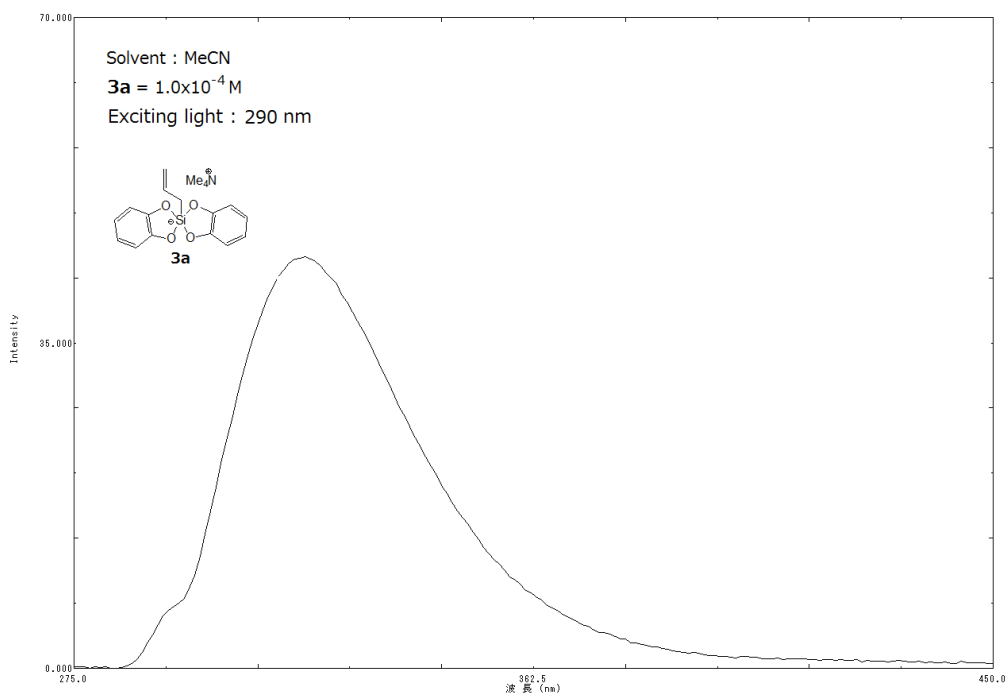


Figure 5. Fluorescence spectrum of **3a**

以上をまとめると、これまでは基質である *p*-DCB に光照射を行うことで反応が進行していたことに対し、今回 *p*-DCB を励起させなくても、反応剤である高配位型アリルケイ素反応剤 **4a** を励起させることで、アリル化反応が進行することを光化学的な分析を用いることで明らかにした。有機金属反応剤の光励起によってアリル化反応が進行する例はほとんどなく<sup>35)</sup>、ケイ素反応剤においては、最初の例になると考えられることから、非常に興味深い反応であるといえる。

### 3.2 種々の高配位型有機ケイ素反応剤の光反応

*p*-DCB と **4a** との光反応において、**4a** の光励起によって反応が進行することが明らかとなったため、次に種々の高配位型有機ケイ素反応剤 **4d-g** を用い、3 種類の波長の光 (> 280 nm、> 310 nm、> 330 nm) を用いて検討を行った。その結果を Table 3 に示した。

Table 3. Photo-substitution reaction of *p*-dicyanobenzene with hypervalent organosilicon reagents **4**<sup>a</sup>

Reaction scheme: *p*-DCB + **4**  $\xrightarrow[\text{DMF, rt, 7 h}]{\text{Light}}$  **21**

Entry	R ( <b>4</b> )	Light $\lambda$ / nm	Product ( <b>21</b> )	Yield / % <sup>b</sup>	
				<b>21</b> ( $\alpha$ : $\gamma$ )	Recovd. DCB
1		> 280		58	42
2		> 310		48	43
3	<b>(4f)</b>	> 330		38	60
-----					
4		> 280		73 (42:58)	24
5		> 310		62 (42:58)	38
6	<b>(4d)</b>	> 330		40 (41:59)	59
-----					
7 <sup>c</sup>		> 280		53	47
8 <sup>c</sup>	<b>(4e)</b>	> 310		21	77
9 <sup>c</sup>		> 330		10	89
-----					
10		> 280		4	85
11	<b>(4g)</b>	> 310		trace	99
12		> 330		0	99

a) Reaction conditions : a mixture of *p*-DCB (0.2 mmol) and **4** (0.3 mmol) in DMF (10 mL) was irradiated at the indicated wavelength for 7 h under N<sub>2</sub>. b) Isolated yield. c) DMF (5 mL) was used.

$\beta$ -メタリルケイ素反応剤 **4f** は *p*-DCB と反応し、対応する置換生成物 **21b** を良好な収率で与えた (entry 1)。また、**4f** の選択的な光照射を行っても中程度の収率で **21b** を与えた (entries 2 and 3)。プレニルケイ素反応剤 **4d** も光反応が進行し、置換位置の異なる生成物 **21ca** と **21cy** を良好な収率で与え、約 4:6 の生成比であった (entry 4)。310 nm 以上および 330 nm 以上の波長の光照射のいずれにおいても **4d** の反応が進行し、この際の **21ca** と **21cy** の生成比は約 4:6 であった (entries 5 and 6)。ベンジルケイ素反応剤 **4e** の光反応は、これまでと同様の条件下で行うと **21d** を 27% しか与えなかった。そこで時間を延長し、24 時間反応させたところ、47% まで収率が向上した。さらなる反応性の向上をめざし、濃度を 2 倍にして検討を行ったところ、7 時間で 53% の収率で生成物を与えた (entry 7)。この条件で 24 時間光照射を行ったが、収率は 60% と少しの向上しか観測されなかったため、7 時間、溶媒 5 mL を **4e** との反応における最適条件とした。この反応条件下で、長波長光を用いた **4e** の選択的励起による反応を検討したと

ころ、ベンジル化生成物 **21d** の収率は低下した (entries 8 and 9)。アリルケイ素反応剤 **4a** との比較として、 $\pi$ 電子をもたないプロピルケイ素反応剤 **4g** を用いた検討も行った。280 nm 以上の光照射の際には、低収率ではあるがプロピル置換された生成物 **21e** を与えたが (entry 10)、長波長の光照射になると **21e** をほとんど与えなかった (entries 11 and 12)。以上の検討より、長波長の光照射によりアリル型ケイ素反応剤に対してケイ素反応剤への選択的な光励起を行っても置換反応が進行することが明らかになった。

次に、他のジシアノベンゼンを基質に用いて検討を行った。まず *o*-DCB を基質に用い、検討した結果を Table 4 に示す。

Table 4. Photo-substitution reaction of *o*-dicyanobenzene with hypervalent organosilicon reagents **4**<sup>a</sup>

Reaction scheme: *o*-DCB + **4**  $\xrightarrow[\text{DMF, rt, 7 h}]{\text{Light}}$  **23** + **24**

Entry	<b>4</b>	Light $\lambda$ / nm	Product	Yield / % <sup>b</sup>		
				<b>23</b> <sup>c</sup>	<b>24</b>	Recovd. DCB
1	<b>4a</b>	> 280		56	13	30
2		> 310		33	11	45
3		> 330		15	7	69
<hr/>						
4	<b>4f</b>	> 280		33	18	40
5		> 310		19	4	65
6		> 330		8	6	72
<hr/>						
7 <sup>d</sup>	<b>4d</b>	> 280		48	3	45
8 <sup>d</sup>		> 310		(61:39)	(66:34)	57
9 <sup>d</sup>		> 330		34	trace	57
				(64:36)	(n.d.)	
				29	trace	70
				(65:35)	(n.d.)	
<hr/>						
10 <sup>e</sup>	<b>4e</b>	> 280		13	trace	66
11 <sup>e</sup>		> 310		6	trace	89
12 <sup>e</sup>		> 330		5	trace	94

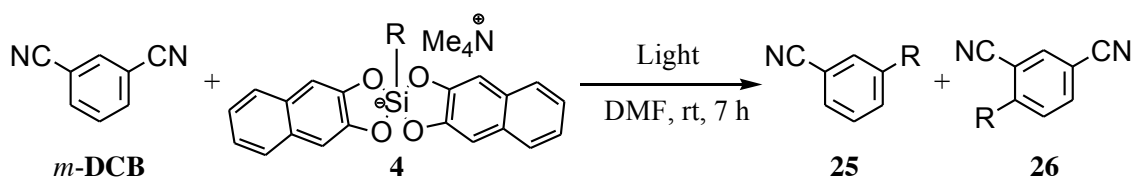
a) Reaction conditions : a mixture of *o*-DCB (0.2 mmol) and **4** (0.3 mmol) in DMF (10 mL) was irradiated (at the indicated wavelength for 7 h under N<sub>2</sub>). b) <sup>1</sup>H NMR yield. c) Isolated yield. d) The values in parentheses were the ratio of  $\alpha$  and  $\gamma$  product. n.d. = not determined. e) DMF (5 mL) was used.

アリルケイ素反応剤 **4a** との光反応は、280 nm 以上の波長の光照射では良好な収率でシアノ基が置換した生成物 **23a** を主に与え、副生成物として 4 位水素が置換した生成物 **24a** を与えた (entry 1)。長波長の光照射になるにつれて、効率は低下するものの主にシアノ基が置換した生成物を与えた (entries 2 and 3)。 $\sigma$ -DCB を基質に用いた際でも、 $p$ -DCB との光反応と同じように長波長になるにつれて効率が低下する傾向が見られた。 $\beta$ -メタリルケイ素反応剤 **4f** との光反応においても、280 nm 以上の波長の光照射ではシアノ基が置換した生成物 **23b** を中程度の収率で与え、水素が置換した生成物 **24b** を副生成物として与えた (entry 4)。また、**4f** との光反応でも、長波長になるにつれて効率が下がる傾向が見られた (entries 5 and 6)。プレニルケイ素反応剤 **4d** を用いた光反応では、4 種類の生成物 **23c** と **24c** の  $\alpha$ 、 $\gamma$  異性体が得られると予想した。しかしながら、この予想に反して、280 nm 以上の波長の光照射を行った際にはシアノ基が置換した生成物 **23c** を中程度の収率で与え、水素が置換された生成物 **24c** がわずかに得られた程度で、長波長の光照射になると **24c** はほとんど得られなかった (entries 7-9)。また、 $\sigma$ -DCB との反応では、 $p$ -DCB の場合とは選択性が異なり、いずれの波長においても  $\alpha$  異性体を約 6:4 の割合で優先的に与えた。位置優先性が異なる原因として、隣接するシアノ基による立体障害により、 $\gamma$  位でのラジカルカップリングが阻害されたことで、炭素 - ケイ素結合開裂のルートが優先したものと考えられる。ベンジルケイ素反応剤 **4e** との光反応は、280 nm 以上の波長の光およびより長波長での光照射を行っても進行し、シアノ基が置換した生成物 **23d** を主生成物として与えたが、効率は良くない結果となった (entries 10-12)。一方、水素が置換した生成物 **24d** をほとんど与えなかったことから、**4e** との反応は位置選択的に進行するものといえる。 $\sigma$ -DCB との光反応においてもシアノ基の置換が主に起こることが明らかとなった。また、 $\gamma$  置換アリル型ケイ素反応剤においては、長波長の光照射の際に副生成物である水素が置換した生成物はほとんど得られていないため、位置選択性に富む反応であるといえる

次に、 $m$ -DCB との光反応を検討し、その結果を Table 5 に示した。



Table 5. Photo-substitution reaction of *m*-dicyanobenzene with hypervalent organosilicon reagents **4**<sup>a</sup>



Entry	<b>4</b>	Light $\lambda$ / nm	Product		Yield / % <sup>b</sup>		
					<b>25</b>	<b>26</b>	Recovd. DCB
1	<b>4a</b>	> 280			7	28	58
2		> 310			trace	18	70
3		> 330	<b>(25a)</b>	<b>(26a)</b>	trace	18	63
4	<b>4f</b>	> 280			3	36	40
5		> 310			trace	12	73
6		> 330	<b>(25b)</b>	<b>(26b)</b>	0	19	68
7 <sup>c</sup>	<b>4d</b>	> 280			7	15	57
8 <sup>c</sup>		> 310	<b>(25cα)</b>	<b>(26cα)</b>	(60:40)	(100:0)	
9 <sup>c</sup>		> 330			3	23	68
			<b>(25cy)</b>	<b>(26cy)</b>	(56:44)	(100:0)	
10 <sup>d</sup>	<b>4e</b>	> 280			7	12	75
11 <sup>d</sup>		> 310			(58:42)	(100:0)	
12 <sup>d</sup>		> 330	<b>(25d)</b>	<b>(26d)</b>	trace	15	85
					0	13	86
			<b>(25d)</b>	<b>(26d)</b>	0	10	85

a) Reaction conditions : a mixture of *m*-DCB (0.2 mmol) and **4** (0.3 mmol) in DMF (10 mL) was irradiated at the indicated wavelength for 7 h under N<sub>2</sub>. b) <sup>1</sup>H NMR yield. c) The values in parentheses were the ratio of  $\alpha$  and  $\gamma$  product. d) DMF (5 mL) was used.

*m*-DCB の場合、いずれのケイ素反応剤 **4** を用いても、4 位水素が置換された生成物を主生成物として与えた。アリルケイ素反応剤 **4a** との光反応では、280 nm 以上の波長の光を照射した際にシアノ基が置換された生成物 **25a** を与え、長波長の光照射ではほとんど与えなかった (entries 1-3)。β-メタリルケイ素反応剤 **4f** との光反応においても、同様の傾向が見られた (entries 4-6)。プレニルケイ素反応剤 **4d** を用いた光反応では、*o*-DCB の場合と同様に **25c** および **26c** の  $\alpha$ 、 $\gamma$  異性体の 4 種類の置換生成物が期待される。**4d** においてはいずれの波長においても **25c** が得られ、 $\alpha$  選択性を示した。一方、主生成物である **26c** においては、 $\alpha$  付加体のみが観測され、 $\gamma$  付加体は検出され

なかった (entries 7-9)。ベンジルケイ素反応剤 **4e** との光反応は、いずれの波長の光を照射しても、**25d** は得られず、**26d** のみを与えた (entries 10-12)。*m*-DCB との光反応では、主に 4 位の水素が置換された化合物が主生成物として得られた。これは第二章で説明したように、ラジカルアニオンを生成した際にラジカル中心が *m* 位にこないため、シアノ基の置換反応が起こりにくいものと推測される。

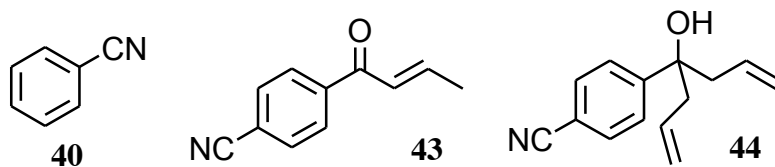
以上のように、アリル型ケイ素反応剤の励起に基づく光反応が種々のジシアノベンゼンに適用できることが明らかとなった。また、いずれのケイ素反応剤との光反応においても、波長が長くなるにつれて効率の低下が見られたため、反応時間延長などの改善策を模索する必要があると考えられる。

次に、この反応の適用範囲の拡大をめざし、ジシアノベンゼン以外のシアノアレーンとの光反応を検討した。シアノ基以外の置換基には電子吸引性基を導入して検討を行い、その結果は Table 6 に示した。

Table 6. Photo-substitution reaction of cyanoarenes with **4a** <sup>a</sup>

Entry	R	Reduction potential of SM / V <sup>b</sup>	Light $\lambda$ / nm	Time / h	Yield / % <sup>c</sup>		
					Product	Others	Recovd. SM
1	F ( <b>34</b> )	< -2.00	> 280	7	<b>38</b> 0 <sup>d</sup>	<b>40</b> , 7 <sup>d</sup>	57 <sup>d</sup>
2	Cl ( <b>35</b> )	-1.95	> 280	7	<b>39</b> 0 <sup>d</sup>	<b>21</b> , trace, <b>40</b> , 75 <sup>d</sup>	0 <sup>d</sup>
3			> 310	7	0 <sup>d</sup>	<b>21</b> , trace, <b>40</b> , 62 <sup>d</sup>	0 <sup>d</sup>
4	CF <sub>3</sub> ( <b>36</b> )	-1.85	> 280	7	<b>41</b>	Complex Mixture	
5	CO <sub>2</sub> Me ( <b>37</b> )	-1.67	> 280	7	<b>42</b> 24	<b>43</b> , trace, <b>44</b> , 5	70
6			> 280	24	33	<b>43</b> , 13, <b>44</b> , 3	28
7 <sup>e</sup>			> 280	7	38	<b>43</b> , 12, <b>44</b> , 7	26
8			> 310	24	21	<b>43</b> , trace	69
9			> 310	48	41	<b>43</b> , trace, <b>44</b> , trace	35
10			> 310	72	29	<b>43</b> , trace, <b>44</b> , trace	31
11			> 310	96	39	<b>43</b> , trace, <b>44</b> , trace	28

a) Reaction conditions : a mixture of SM (**34-37**) (0.2 mmol) and **4a** (0.3 mmol) in DMF (10 mL) was irradiated at the indicated wavelength under N<sub>2</sub>. b) vs SCE in MeCN. c) Isolated yield. d) The yield was determined by <sup>1</sup>H NMR. e) Anthracene as a photosensitizer was added.

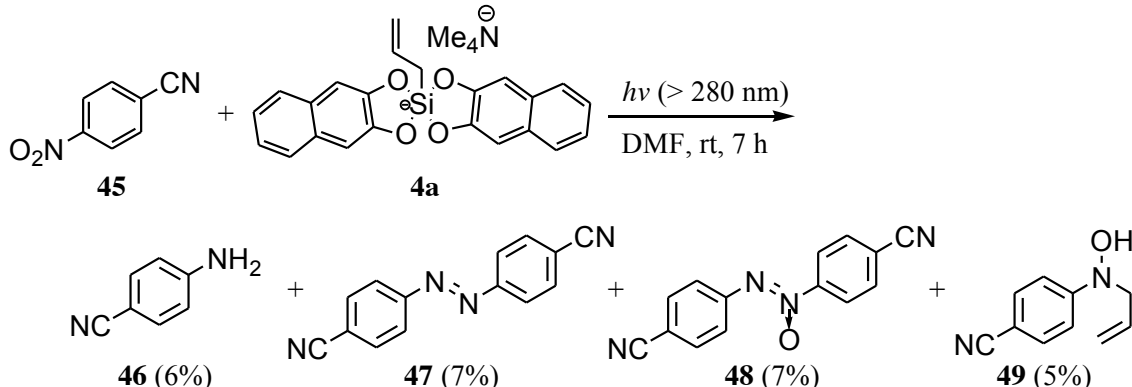


フルオロ基を導入したシアノアレーン **34** と **4a** の光反応は、シアノ基が置換した生成物 **38** は得られず、基質が一部回収された (entry 1)。クロロ基を導入した **35** では、シアノ基が置換した生成物 **39** は得られず、**35** も回収されなかった (entry 2)。そこで後処理後にある程度まで溶媒を除いたのちに、内部標準を用いて <sup>1</sup>H NMR で追跡を行うと、クロロ基が置換した *p*-アリルベンズニトリル **21a** が痕跡量とクロロ基が脱離し

還元されたベンズニトリル **40** が 75%で生成していることが明らかとなった。そこで、長波長の光照射を行うとこの問題が解決できると考え、**35** が吸収をもたない 310 nm 以上の光照射を行ったところ、**39** は得られず、**35** も回収されなかった (entry 3)。この反応でも内部標準を用いて追跡を行ったところ、痕跡量の **21a** と **40** が 62%で生成していることが明らかとなった。これは **35** の光吸収による副反応ではないと考え、基質にのみ 2 種類の光照射を行ったが、**35** が回収されたため、この副反応は **4a** の光励起を経た還元反応であることと考えられる。次に、ハロゲン置換ベンズニトリルよりも還元されやすいトリフルオロメチル基を導入した基質 **36** との光反応を検討した。しかしながら、反応系が複雑になってしまい、シアノ基が置換した化合物 **41** が生成しておらず、未反応の **36** が少量残存していること以外は情報を得ることができなかった (entry 4)。次にエステル基を導入した **37** の光反応を検討した。その結果、前述の基質を用いた反応からは検出されなかった、シアノ基が置換した生成物 **42** が 24%で得られていることが明らかとなった (entry 5)。また副生成物としてエステルにアリル基が置換し、異性化を起こした不飽和ケトン **43** およびアリル基が 2 つ付加した第 3 級アルコール **44** がそれぞれ痕跡量および 5%の収率で得られた。光照射時間を 7 時間から 24 時間に延長したところ (entry 6)、**42** の収率がわずかに向上したが、副生成物である **43** が 13%、さらに **44** が 3%で得られた。時間延長が副生成物の生成も促していたため、反応時間を 7 時間とし、アントラセンを増感剤として用いて検討を行ったが、副生成物の生成を抑えることができなかった (entry 7)。副生成物の生成が、**37** の光励起によるものと考えられることから、**37** が吸収をもたない 310 nm 以上の光照射下で検討を行った。24 時間の光照射により、**42** を 21%で与え、**43** や **44** はほとんど検出されなかった (entry 8)。さらに反応時間を延長し、48 時間の光照射では **42** が 41%で得られたが、少量の **43** や **44** が検出され始めた (entry 8)。さらに時間を延長してみたが、**42** の収率に変化が見られず、同定できない化合物が検出され、原料回収が減っていることから (entries 9 and 10)、二次的な反応が起こっていると考えられる。これらの結果より、シアノ基が置換する反応が優先する一方で、照射波長によらず、時間の経過とともにエステルへのアリル付加などの副反応が起き始めることが明らかとなった。しかしながら、長波長の光で **4a** を選択的に励起し、比較的短時間の反応であれば、エステル基を損なうことなく置換反応ができる点で、化学選択性に優れた反応であるといえる。

さらに電子吸引基をもつベンズニトリルとして、4-ニトロベンズニトリル **45** を基質に用いた検討も行った。しかしながら、280 nm 以上および 330 nm 以上の波長の光照射を行ったところ、いずれも目的のシアノ基が置換する反応はまったく起こらず、ニトロ基が光により還元され、アニリン誘導体 **46** や縮合によって生成したと思われるアゾベンゼン誘導体 **47**、**48**、ニトロソ基へのアリル付加が起こったと思われる化合物 **49** が得られ、同定ができていない化合物も含まれていた (Scheme 2)。

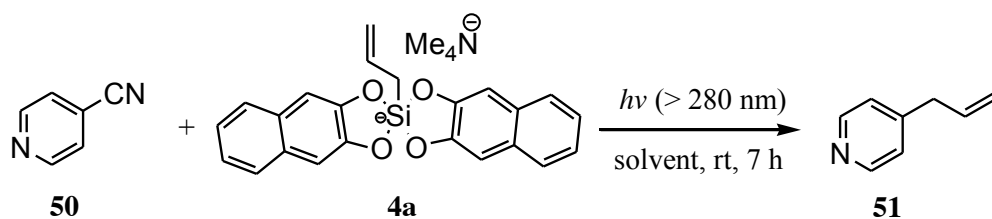
Scheme 2. Photoreaction of 4-nitrobenzonitrile **45** with **4a**<sup>a</sup>



a) Reaction conditions : a mixture of **45** (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), DMF (10 mL).

さらに、4-シアノピリジン **50** を基質に用いて検討を行った (Scheme 3)。これは、以前の報告で、光反応によりシアノ基がアミノメチル基に置換する反応が知られているため<sup>36)</sup>、この反応にも適用できるものと考えられ、検討を行った。まず、メタノール溶媒で反応を行うと、14%ではあるが、シアノ基が置換した生成物 **51** が得られた。一方、DMF 溶媒中で反応を行ったところ、52%の収率で **51** が得られた。この結果より、シアノ基をもつヘテロアレーン類でもアリル置換反応が可能であることが明らかとなり、さらなる基質適用範囲の拡大が期待される。

Scheme 3. Photoreaction of 4-cyanopyridine **50** with **4a**<sup>a</sup>



Solvent	<b>51</b> / % <sup>b</sup>	Recovd. <b>50</b> / % <sup>b</sup>
MeOH	14	60
DMF	52	21

a) Reaction conditions : a mixture of **50** (0.2 mmol), **4a** (0.3 mmol), DMF (10 mL).

b) Isolated yield.

以上の結果より、ジシアノベンゼンのみではなく、ヘテロアレーン類や一部の電子吸引性基をもつシアノアレーン類と高配位型アリルケイ素反応剤 **4a** の光反応により、ア

リル基が置換した生成物が得られることが明らかとなった。また、**4a** の光励起による反応が、反応速度は穏やかではあるが、反応系があまり複雑にならずに目的物を与える利点があるため、さらなる発展に期待が寄せられる。

### 3.3. 反応機構のさらなる考察

アリルケイ素反応剤 **4a** の光励起に基づく置換反応が効率よく進行するのに対し、ベンジルケイ素反応剤 **4e** やプロピルケイ素反応剤 **4g** を用いた反応では、効率が劣る結果を与えている。この点に注目し、**4e** や **4g** についても光化学的な分析や酸化電位測定を行い、反応機構のさらなる考察を行った。

まず、**4e** の酸化電位を測定したところ、+0.80 V が観測され、**4a** の酸化電位 (+0.99 V) よりも小さい値であった。これにより、一電子移動の過程では **4a** よりも **4e** の方が起こりやすく、アリル化 (ベンジル化) の実験結果とは一致しない結果であった。

次に、**4e** および **4g** の UV-vis スペクトルと蛍光スペクトルの測定をし、蛍光消光実験を行った。まず **4e** について調査を行った。まず、UV-vis スペクトルからは **4e** と *p*-DCB の間に基底状態における相互作用は見られなかった (Figure 6)。

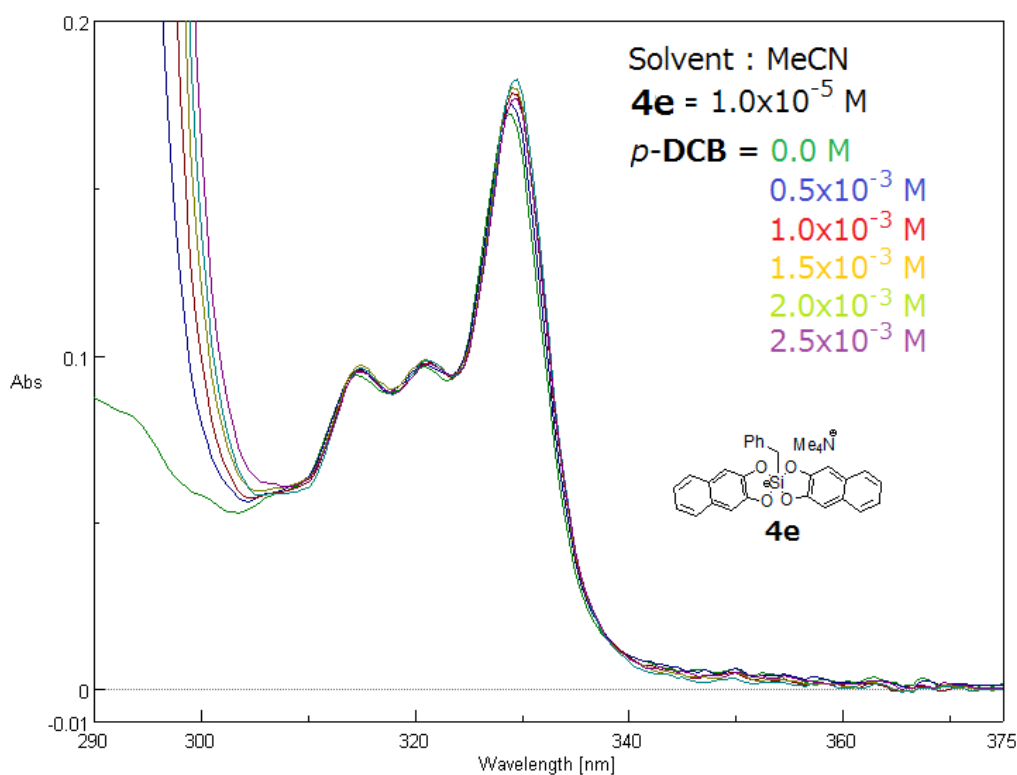


Figure 6. UV-vis spectra of **4e** with *p*-DCB

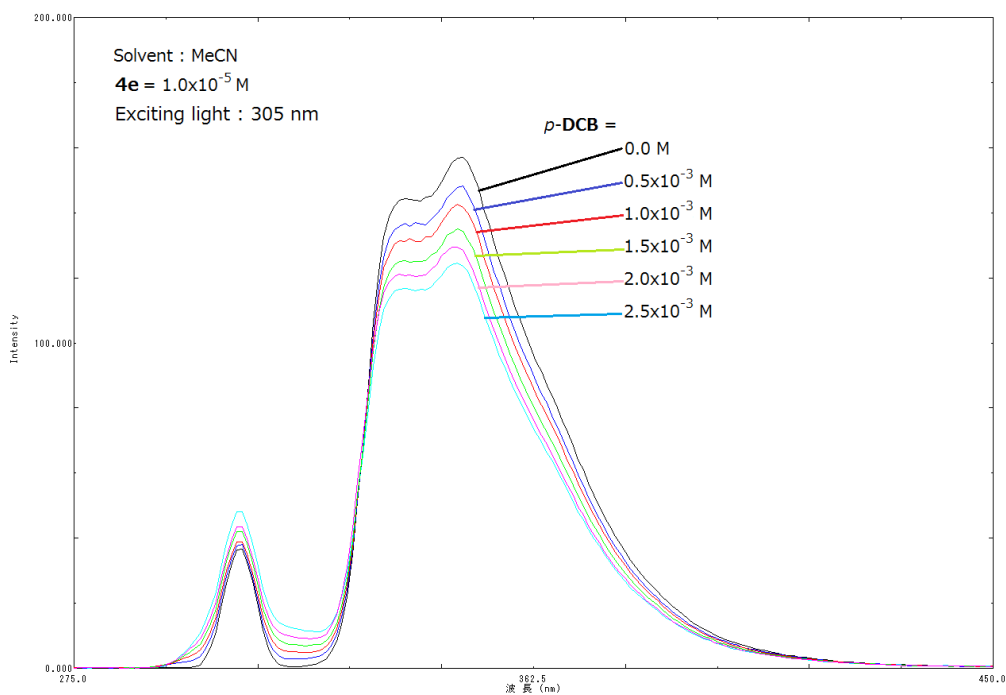


Figure 7. Fluorescence quenching experiment of **4e** with *p*-DCB as a quencher

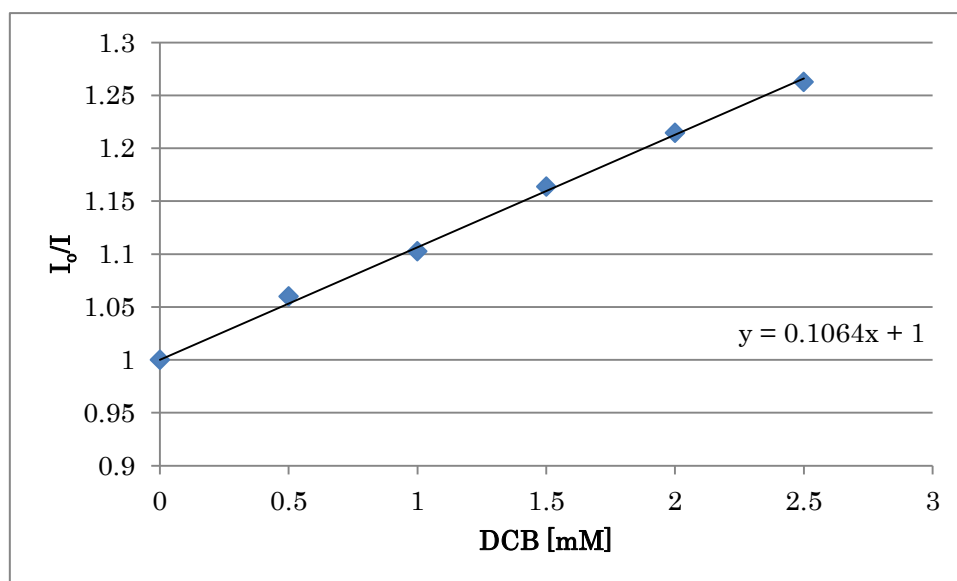


Figure 8. Stern-Volmer plot of **4e** with *p*-DCB as a quencher

次に、蛍光スペクトルを測定し、蛍光消光実験を行ったところ、蛍光の発光極大は 348 nm に観測され、*p*-DCB の量が増加するにつれて **4e** の蛍光が消光される様子が観測された (Figure 7)。この蛍光強度から、Stern-Volmer プロットをとったところ、良好な直線となり、その傾きから  $k_q\tau=106.4$  の値が得られ、**4a** の Stern-Volmer 定数に

酷似している値であった (Figure 8)。これらの結果より、**4e** を用いた場合においても、**4e** の励起に基づく一電子移動が進行していることが強く示唆された。

次に、光反応がほとんど進行しなかったプロピルケイ素反応剤 **4g** についても同様の測定を行った。まず、UV-vis スペクトルからは、**4a** および **4e** と同様に基底状態における *p*-DCB との相互作用は見られなかった (Figure 9)。

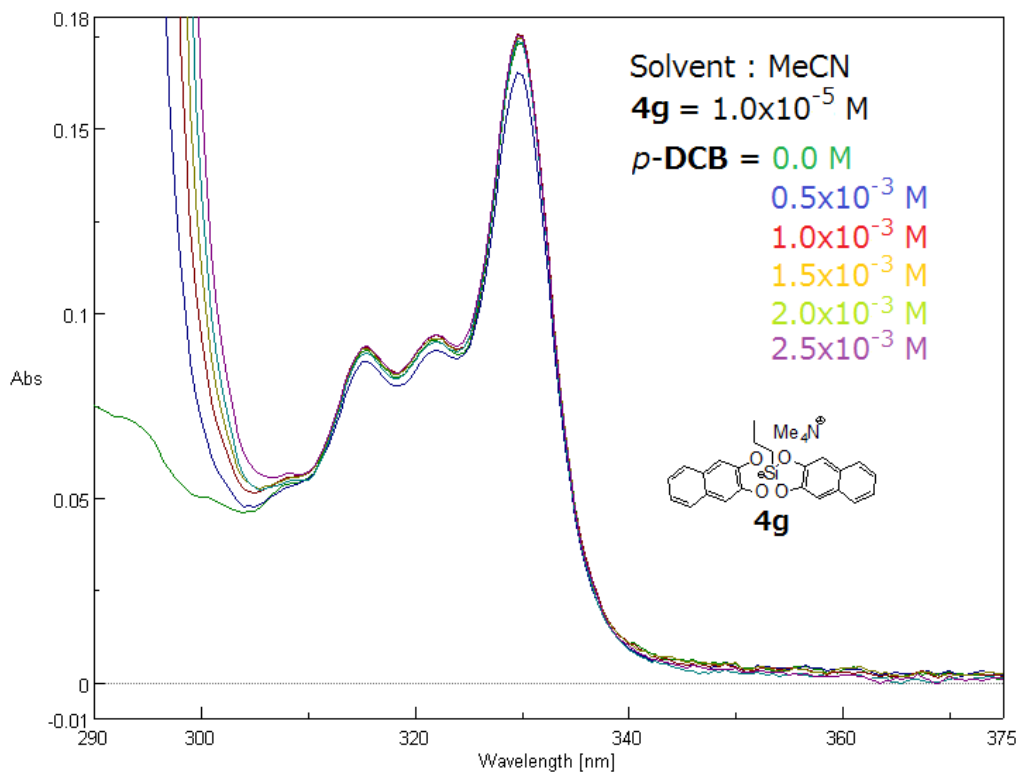


Figure 9. UV-vis spectra of **4g** with *p*-DCB as a quencher

次に、蛍光スペクトルを測定したところ、発光極大は 348 nm に観測された。その後、*p*-DCB を消光剤に用いて蛍光消光実験を行ったところ、意外なことに **4g** の蛍光が消光される様子が観測された (Figure 10)。そこで、この消光について Stern-Volmer プロットをとったところ、良好な直線となり、その傾きから  $k_q\tau = 107.0$  の値が得られた (Figure 11)。この値は **4a** や **4e** の Stern-Volmer 定数と酷似している値であった。これらの結果より、**4g** においても光励起により、*p*-DCB への一電子移動が進行していることが考えられる。これにより反応が進行しない段階は、一電子移動が起こった後の過程であることが示唆された。



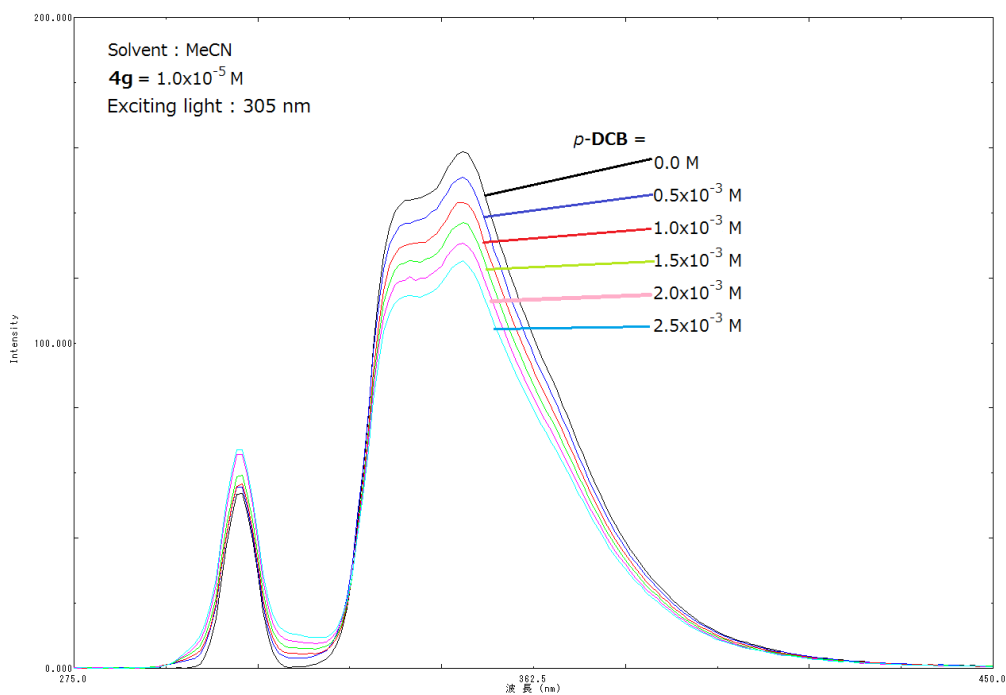


Figure 10. Fluorescence quenching experiment of **4g** with *p*-DCB as a quencher

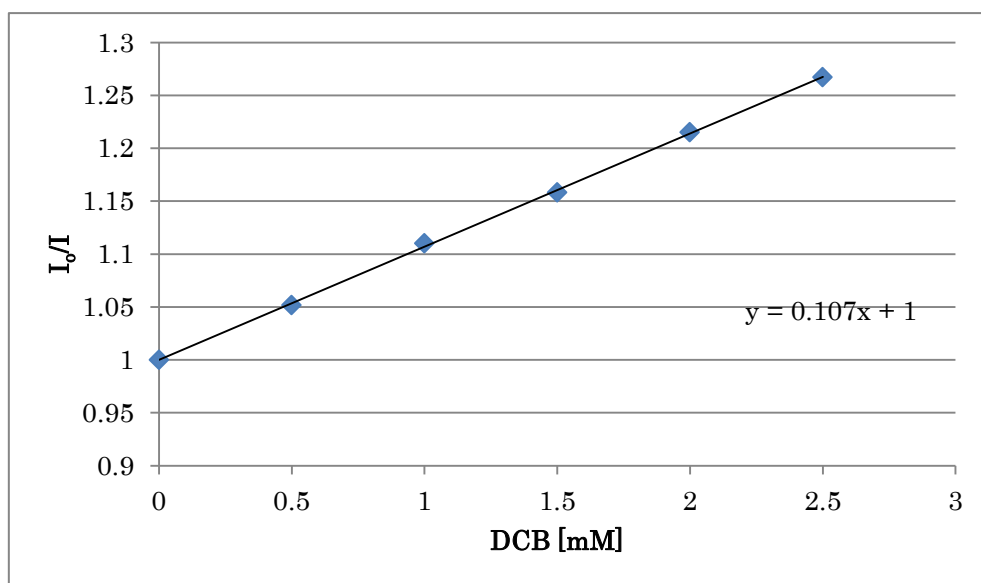
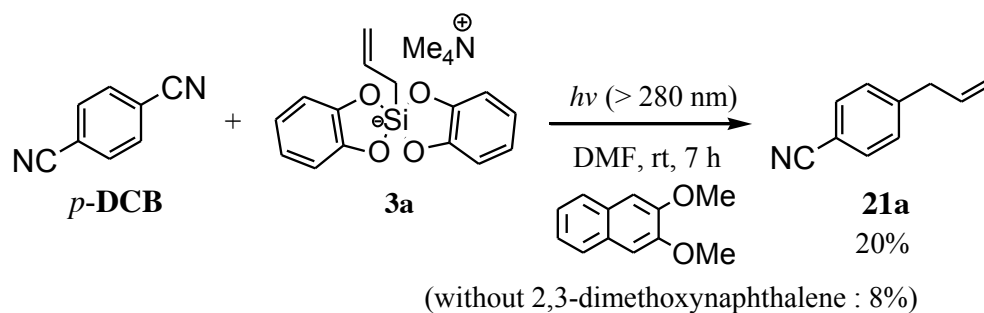


Figure 11. Stern-Volmer plot of **4g** with *p*-DCB as a quencher

以上のように、**4a**、**4e** および **4g** の Stern-Volmer 定数はいずれも酷似した値が得られた。この結果は、これらの光励起に基づく反応は、共通の部位であるナフタレン部位からの一電子移動により引き起こされていると考えられる。特に、アルキル鎖に  $\pi$  電子をもたないプロピルケイ素反応剤 **4g** においても蛍光消光が観測されたことから支持

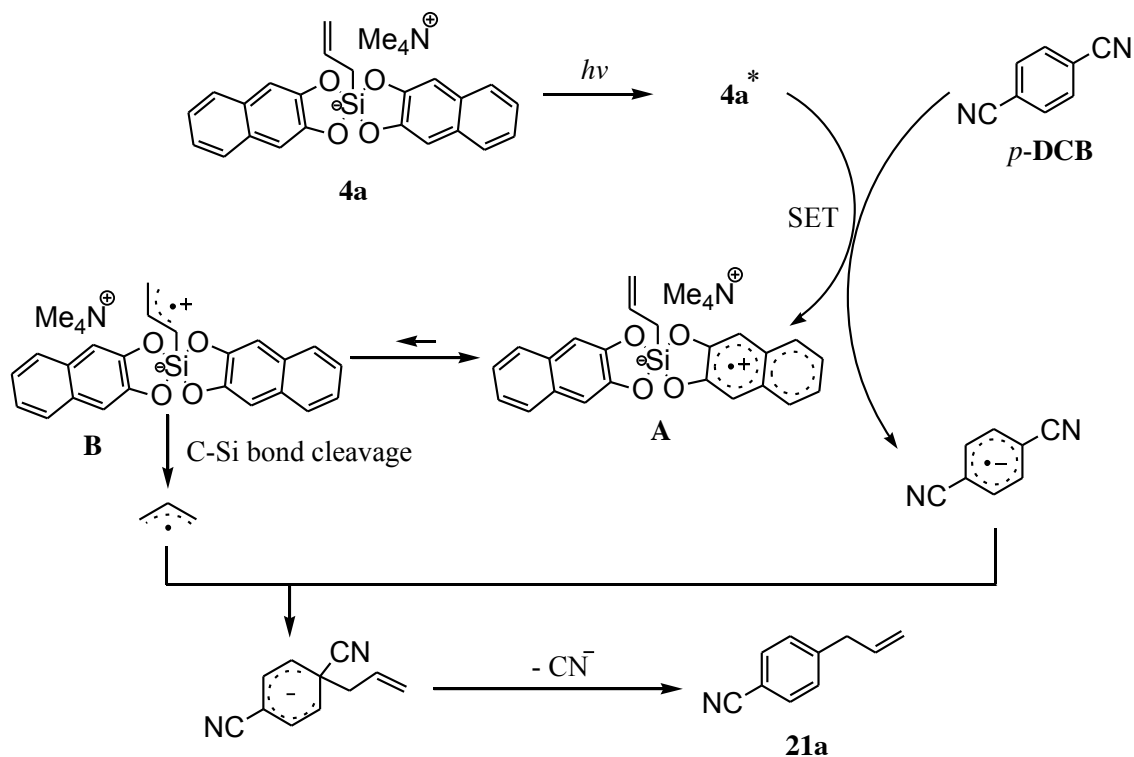
される。また、*p*-DCB と **3a** との光反応において、増感剤として 2,3-ジメトキシナフタレンを用いた場合にも、効率が低いながらアリル化が進行することが明らかとなっている (Scheme 4)。これらの結果をもとに、ケイ素反応剤の光励起に基づく反応における機構の詳細を Scheme 5 に示す。

Scheme 4. Photoreaction of *p*-DCB with **3a** in the presence of naphthalene derivatives<sup>a</sup>



a) Reaction conditions : a mixture of *p*-DCB (0.2 mmol), **3a** (0.3 mmol), 2,3-dimethoxynaphthalene (0.1 mmol), DMF (10 mL). b) Isolated yield.

Scheme 5. Plausible reaction mechanism



Scheme 5 では、ケイ素反応剤に **4a**、ジシアノアレーン類に *p*-DCB をモデルにして

説明をする。まず、**4a** が光照射により励起状態となる。その後 *p*-DCB との間で一電子移動 (SET) が起こり、*p*-DCB のラジカルアニオンと **4a** のラジカルカチオンとなる。この SET は **4a** のナフタレン部位から起こっていると考えられるため、ラジカルカチオンは **A** のようになっていると考えられる。ラジカルカチオン **A** は、分子内で電子移動が起こり、ラジカルカチオン **B** となる。これは平衡になっており、ラジカルカチオンが非局在化される **A** のほうが有利であるため、平衡は **A** のほうに偏っていると推測される。ラジカルカチオン **B** になったのち、求核種のケイ素への攻撃が起こり、炭素 - ケイ素結合開裂が促進され、アリルラジカルとなる。その後、アリルラジカルとラジカルアニオンとなった *p*-DCB とカップリングをし、シアン化物イオンが脱離することで置換生成物 **21a** が得られると考えられる。プロピルケイ素反応剤 **4g** の場合、アルキル鎖に  $\pi$  電子がないため、ラジカルカチオン **A** から **B** へと進行しにくいと推測される。一方、ベンジルケイ素反応剤 **4e** ではラジカルカチオンの平衡は起こるが、その後の炭素 - ケイ素結合開裂の速度が遅いため、反応が進行しにくいと考えられる。これは、ラジカルカチオンとなった際に、ラジカルカチオンが非局在化し、安定に存在できるほど、炭素 - ケイ素結合開裂が遅くなる傾向があるため<sup>27)</sup>、本反応系の場合でも **4a**  $\cdot^+$  よりも **4e**  $\cdot^+$  のほうが、ラジカルカチオンが安定に存在でき、炭素 - ケイ素結合開裂が遅くなった結果であると考えられる。

### 3.4 第三章のまとめ

- (1) ジシアノベンゼンの高配位型アリルケイ素反応剤 **3a** および **4a** を用いた光置換反応において、置換生成物の収率に大きな差が生まれた理由として、高配位型ケイ素反応剤が励起することで反応が進行していたことが明らかになった。**4a** が **3a** よりも長波長領域に大きな吸収をもち、長波長の光照射による反応が **3a** では進行せず、**4a** で進行した結果から支持された。
- (2) *p*-体以外のジシアノベンゼンにおいても、ケイ素反応剤の光励起に基づくアリル置換反応が適用できることが明らかとなった。さらに、エステル基を有するベンゾニトリル誘導体においても、エステル基を損なうことなくシアノ基が置換される反応が達成できたことから、化学選択性に富む反応であると考えられる。
- (3) 種々のアリル型置換基をもつ高配位型ケイ素反応剤を用いても、この反応剤励起による置換反応が進行することが明らかとなった。一方、プロピルケイ素反応剤では置換反応はほとんど進行しないにもかかわらず、効率のよい蛍光消光が観測されたことから、ナフタレンジオール配位子が関与する光励起一電子移動であることが示

され、反応機構的な考察が深められた。

- (4) 配位子をカテコールから 2,3-ジヒドロキシナフタレンに替えたことで、ケイ素反応剤の光励起に基づく反応が行えることを見出した。これにより、配位子を適切に設計することで、さらに長い波長まで吸収を伸ばすことが可能であると考えられ、さらなる発展が期待される。

### III. 結論

- (1) 高配位型アリルケイ素反応剤のジオール配位子は $\pi$ 共役を伸ばすことで、ケイ素反応剤の電子密度を増大させるとともに酸化電位を低下させ、光反応を効率よく進行させることが明らかとなった。しかし、これは2,3-ジヒドロキシナフタレンを用いた際に効果的であったが、1,2-ジヒドロキシナフタレンや1,8-ジヒドロキシナフタレンでは、錯体の不安定性等の理由から配位子としては適切とは言えなかった。一方、 $\pi$ 共役をもたないアルカンジオールを配位子に用いた場合にも、高配位型錯体が不安定となり、反応性も芳香族ジオールを用いた場合に比べ劣る結果となった。また、ナフタレンジオールを配位子にもつ高配位型プレニルケイ素反応剤とカルボニル化合物との光反応において、カテコールを配位子にもつ反応剤と同様に $\alpha$ 付加体を優先的に与えることも明らかとなった。
- (2) ジシアノアレーン類と高配位型有機ケイ素反応剤との光反応は、以前に報告されていた4配位型のアリルシランを用いた場合と比べ、より少ない量の反応剤かつ短時間でシアノ基が置換された生成物を良好な収率で与えることが明らかとなった。さらにナフタレンジオールを配位子にすることで、増感剤を用いることなく良好な収率で置換生成物を与えることが明らかになった。
- (3) 配位子にナフタレンジオールをもつ高配位型有機ケイ素反応剤は、長波長領域にまで光吸収が伸びており、シアノアレーン類が光吸収をもたない領域での光照射を行っても置換反応が進行することが明らかとなった。これは、ケイ素反応剤が光吸収した励起状態から、反応を引き起こしていることを示唆しており、蛍光消光実験によっても支持された。このような例は珍しく、ケイ素反応剤を使用した例として、分子内での求核的な転位は知られているが<sup>35)</sup>、分子間での光励起一電子移動に基づく炭素-炭素結合形成反応としては最初の例であると考えられる。

## IV. 実験の部

### 1. 実験装置・器具・溶媒

#### 1.1 測定装置

本研究で用いた測定装置と測定方法を以下に示す。

##### [NMR スペクトル]

( )内の化学シフトを基準とし、 $\delta$ として示した。

日本電子 JNM-GX-400 (400 MHz)、JNM-ECX-500 (500 MHz)

$^1\text{H}$  NMR (クロロホルム ;  $\delta \text{H} = 7.26 \text{ ppm, s}$ )

(アセトニトリル ;  $\delta \text{H} = 1.93 \text{ ppm, quintet}$ )

(DMSO ;  $\delta \text{H} = 2.49 \text{ ppm, s}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (クロロホルム ;  $\delta \text{C} = 77.16 \text{ ppm, t}$ )

(アセトニトリル ;  $\delta \text{C} = 118.26 \text{ ppm, s}$ )

(DMSO ;  $\delta \text{C} = 39.52 \text{ ppm, 七重線}$ )

$^{29}\text{Si}$  NMR (テトラメチルシラン (external standard) ;  $\delta \text{Si} = 0.00 \text{ ppm, s}$ )

##### [IR スペクトル]

日本分光 FT/IR-660

液体試料は NaCl 板に直接塗布し、固体試料は KBr 錠剤法を用いて測定した。吸収位置は波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) で示した。

##### [MS スペクトル]

島津製作所 QP-2000 Ultra

低分解能スペクトルはガスクロマトグラフ法 (GC) を用いて測定した。測定条件は以下に示す。観測されたピークは  $m/z$  (相対強度 %) で示した。 $M^+$  は分子イオンを示す。

##### <GC>

カラムの長さ : 30.0 m、カラム内径 : 0.25 mm

カラムオープン温度 : 50 °C、気化室温度 : 250 °C、注入モード : スプリット

キャリアガス : He、制御モード : 線速度、圧力 : 110.8 kPa、全流量 : 42.4 mL/min

カラム流量 : 1.88 mL/min、線速度 : 49.7 cm/s、ページ流量 : 3.0 mL/min

スプリット比：20.0

カラム温度は 50 °C から始め、8 分かけて 250 °C まで昇温し、22 分間維持した。

<MS>

EI (70 eV)、イオン源温度：250 °C、インターフェース温度：200 °C

溶媒溶出時間：2 分、測定開始時間：2.5 分、測定終了時間：20 分

測定範囲：35-500 m/z

[低分解能 ESI-MS]

Perkin-Elmer, Sciex API300 (九州大学先導物質化学研究所) .

[高分解能 ESI-MS]

Bruker-Daltonics, micrOTOF II

[CV]

酸化還元電位の測定は、BAS 100B (Bioanalytical Systems, Inc.) を用い、参照電極とし、Ag/Ag<sup>+</sup> を用いた。支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム (0.1 mol/l ナカライテスク、電気化学用、市販品をそのまま使用) を用い、測定溶媒中でサイクリックボルタメトリー (CV)、微分パルスボルタメトリー (DPV) を測定した。

酸化電位の値は、同時に測定したフェロセンの電位を基準に、報告されている SCE 基準の値 (MeCN 中 0.40V)<sup>37)</sup> を用いて換算し、SCE からの値として示した。

[UV-vis スペクトル]

日本分光 V-660

四面透明石英セルを使用した。

[蛍光スペクトル]

島津製作所 RF-5300PC

励起光の波長は 305 nm とし、測定幅は 275~450 nm とした。

## 1.2 実験装置・器具

研究で用いた実験装置を以下に示す。

[光源]

英光社 300W 高圧水銀灯を用いた。

1)  $\lambda > 400 \text{ nm}$  光；硫酸銅・五水和物 2.20 g と亜硝酸ナトリウム 37.5 g を濃アン

モニア水溶液 500 mL に溶かした溶液をフィルターとして用いた。

- 2)  $\lambda > 330 \text{ nm}$  光：アセトンフィルターとして用いた。
- 3)  $\lambda > 310 \text{ nm}$  光：クロム酸カリウム 194 mg と炭酸カリウム 5 g を蒸留水 495 mL に溶かした溶液をフィルターとして用いた<sup>38)</sup>。
- 4)  $\lambda > 280 \text{ nm}$  光：パイレックスガラスをフィルターとして用いた。

#### [薄層クロマトグラフィー (TLC)]

ワコーゲル B-5F を蒸留水と混合して専用ガラス板に 0.75mm の厚さで塗布、一晚風乾した後、オーブン (110 ~ 120 °C) で約 2 時間活性化したものを使用した。

#### [超音波洗浄器]

ヤマト BRANSON1200 または株式会社エヌエヌディ US-2KS を用いた。

#### [ガラス器具]

使用前にオーブン(110 ~ 120 °C)で 45 分以上乾燥させてから使用した。

### 1.3 溶媒

反応または合成に使用した溶媒の精製および乾燥は以下の方法によって行った。

- 1) メタノールは、市販品に金属ナトリウムを加え、窒素雰囲気下で 2 時間還流した後に蒸留し、モレキュラーシーブス 3A 1/16 を加えて暗所で保存した。
- 2) アセトニトリルは、市販品に水素化カルシウムを加え、窒素雰囲気下で 2 時間還流した後に蒸留し、モレキュラーシーブス 3A 1/16 を加えて暗所で保存した。
- 3) エーテル、テトラヒドロフラン (THF) は、いずれも市販品をナトリウム - ベンゾフェノンケチル存在下、窒素雰囲気下で 2 時間還流した後に蒸留し、モレキュラーシーブス 3A 1/16 を加えて暗所で保存した。
- 4) *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA)、*N*-メチルピロリドン (NMP)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)、*N,N,N',N',N'',N''*-ヘキサメチルリン酸アミド (HMPA) は、市販品に水素化カルシウムを加え、一晚予備乾燥をしたのち減圧蒸留を行い、窒素充填した容器に移し暗所で保存した。



5) 重クロロホルム・重アセトニトリル・重 DMSO は市販品をそのまま使用した。

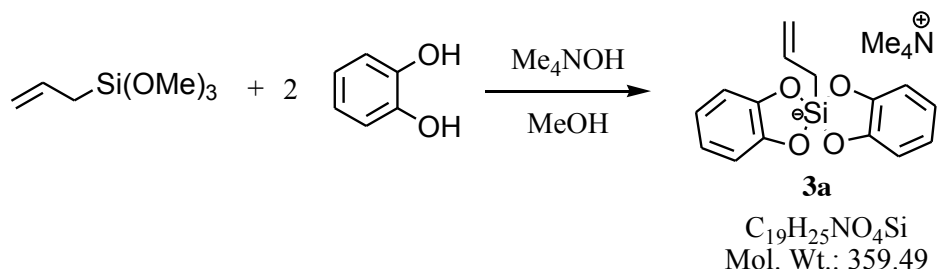
## 2. 試薬

### 2.1 カルボニル化合物およびシアノアレーン類

- 1) ベンジル、9,10-フェナントレンキノン、いずれも市販品を 99%エタノールより再結晶し使用した。
- 2) アセナフテンキノン、市販品をベンゼンにより再結晶し使用した。
- 3) ベンゾフェノン、アセトフェンは市販品をそのまま使用した。
- 4) ベンズアルデヒドは、市販品をガラスチューブオーブン(柴田科学 GTO-250RS)で減圧蒸留したものを使用した。
- 5) *p*-ジシアノベンゼン、*o*-ジシアノベンゼン、*m*-ジシアノベンゼン、1,4-ジシアノナフタレン、1,2-ジシアノナフタレン、2,3-ジシアノナフタレン、1,2,4,5-テトラシアノベンゼンは、いずれも市販品を 99%エタノールより再結晶し使用した。
- 6) 9,10-ジシアノアントラセン、4-フルオロベンゾニトリル、4-クロロベンゾニトリル、4-トリフルオロメチルベンゾニトリル、4-シアノ安息香酸メチル、4-シアノピリジンは市販品をそのまま使用した。

### 2.2 高配位型有機ケイ素反応剤の合成

#### 2.2.1) Tetramethylammonium bis (catecholato) allylsiliconate (**3a**) の合成 <sup>19a)</sup>



二口のナス型フラスコ (25 mL) にカテコール (660.7 mg, 6 mmol) を加え、窒素置換した。メタノール (1 mL) を添加し、カテコールを溶かした後、シリンジでアリルト

リメトキシシラン (0.50 mL, 3 mmol) を加えて、メタノール-氷浴で約-20 °Cまで冷やした。シリンジで水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、1.26 mL, 3 mmol) を滴下し、15 分攪拌した。その後室温に戻し、真空ポンプで溶媒を減圧留去した。復圧後、エーテルと少量のメタノールを加え、吸引ろ過すると白色の結晶が得られ、真空下で 2 時間以上乾燥させた。

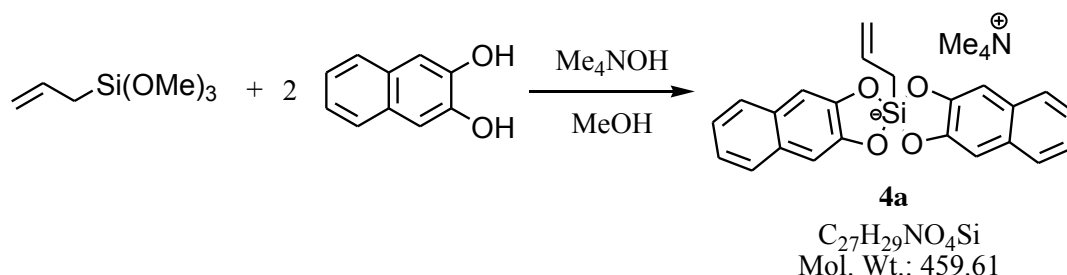
白色粉末、収量 1047.0 mg (2.91 mmol)、収率 97%

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.56 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{Si}$ , 8.0 Hz), 3.07 (12H, s,  $\text{Me}_4\text{N}$ ), 4.49 (1H, d,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 10.0 Hz), 4.62 (1H, d,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 16.8 Hz), 5.76 (1H, m,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 6.48-6.60 (8H, m aromatic H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 27.0, 56.2 (4C), 110.8 (4C), 111.2 (4C), 118.5, 139.0, 151.8 (4C).  $^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -78.4. IR (KBr): 3031, 1625.

ESI-MS (negative mode): 644 ( $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)^2]^-$ ), 285 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)^{2-}$ ).

$E_{\text{ox}}$  (MeCN) = +1.12 V.

## 2.2.2) Tetramethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) allylsiliconate (**4a**) の合成



二口のナス型フラスコ (25 mL) に 2,3-ジヒドロキシナフタレン (640.7 mg, 4 mmol) を加え、窒素置換した。メタノール (1 mL) を添加し、2,3-ジヒドロキシナフタレンを溶かした後、シリンジでアリルトリメトキシシラン (0.33 mL, 2 mmol) を加えて、メタノール-氷浴で約-20 °Cまで冷やした。シリンジで水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、0.84 mL, 2 mmol) を滴下し、15 分攪拌した。その後室温に戻し、真空ポンプで溶媒を減圧留去した。復圧後、エーテルと少量のメタノールを加え吸引ろ過すると白色の結晶が得られ、真空下で 2 時間以上乾燥させた。

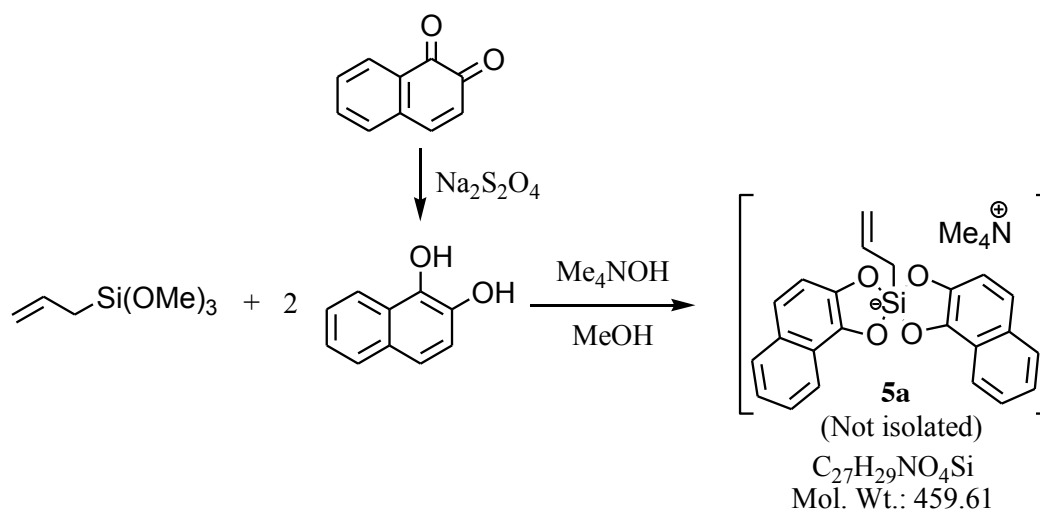
白色粉末、収量 915.3 mg (1.99 mmol)、収率 99%

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.67 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{Si}$ , 8.0 Hz), 3.05 (12H, s,  $\text{Me}_4\text{N}$ ), 4.48 (1H, d,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 15.1 Hz), 4.65 (1H, d,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 22.7 Hz), 5.79 (1H, ddt,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 20.0, 11.0, 3.0 Hz), 6.94 (4H, s, aromatic H), 7.13 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.4 Hz), 7.53 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.4 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR

(CD<sub>3</sub>CN): 26.5, 56.1 (4C), 104.9 (4C), 111.2, 122.9 (4C), 126.7 (4C), 130.6 (4C), 138.3, 152.4 (4C). <sup>29</sup>Si NMR (CD<sub>3</sub>CN): -78.8. IR (KBr): 3036, 1628, 1590, 1469, 1261, 1167. HRMS (ESI): m/z calculated for C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Si<sup>-</sup> 385.0891, found: 385.0913.

E<sub>ox</sub> (MeCN) = +0.99 V.

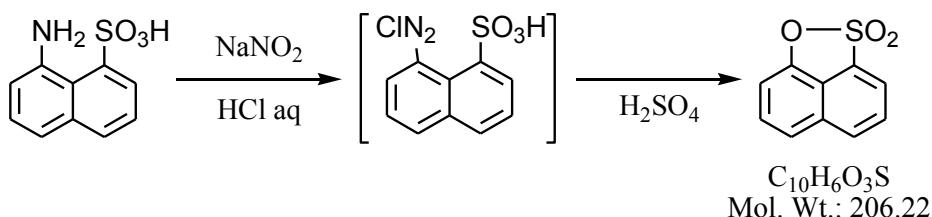
### 2.2.3) Tetramethylammonium bis (1,2-naphthalenediolato) allylsiliconate (**5a**) の合成



1,2-ナフトキノン (316.3 mg, 2 mmol) のジクロロメタン溶液とヒドロサルファイトナトリウム (870.6 mg, 5 mmol) の水溶液を分液ロートに入れ、色が薄くなるまで振り、有機相を分離後飽和食塩水で洗浄した。その後、無水硫酸ナトリウムで脱水したのち溶媒を減圧留去すると、1,2-ジヒドロキシナフタレンが得られた。これとメタノール (0.5 mL)、アリルトリメトキシシラン (0.17 mL, 1 mmol)、水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、0.42 mL, 1 mmol) を用い、**4a** と同様な操作で合成を行ったが、真空ポンプで溶媒を減圧留去した後に粘性のある黒い液体となり、エーテルと少量のメタノールで精製を試みると黒色の固体が得られたが、アリル基が脱離したと思われるものが得られ、合成は達成できなかった。

### 2.2.4) Tetramethylammonium bis (1,8-naphthalenediolato) allylsiliconate (**6a**) の合成

#### 2.2.4.1) 1,8-naphthosultone の合成 <sup>39)</sup>

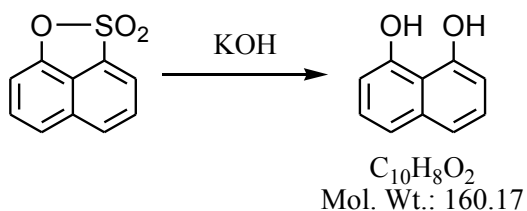


100 mL ビーカーに 8-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸 (5 g, 22.4 mmol) を入れ、水 (25 mL) を加えた後、濃塩酸 (5 mL) を加え完全に溶かした。その後氷浴に入れ 5 °C 以下にした。亜硝酸ナトリウム水溶液 (1.73 g, 25.1 mmol in 6.92 mL H<sub>2</sub>O) を溶液が 5 °C を超えないように注意深く加えた後、5 °C 以下を保持したまま 2 時間攪拌した (A)。200 mL のビーカーに濃硫酸 (2.5 g, 25.5 mmol) と水 (70 mL) を入れ沸騰させ、沸騰したら (A) の溶液をゆっくり流し入れ、固体が見えなくなるまで加熱した。室温に戻した後、沈殿物をろ取り、乾燥させることで目的物が得られた。

紫色粉末 (reference: 黄褐色粉末)、収量 3.17 g (15.37 mmol)、収率 69%

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.17 (d, 1H, aromatic H, 7.3 Hz), 7.65 (t, 1H, aromatic H, 7.9 Hz), 7.69 (t, 1H, aromatic H, 8.7 Hz), 7.83 (t, 1H, aromatic H, 7.8 Hz), 8.01 (d, 1H, aromatic H, 7.3 Hz), 8.18 (d, 1H, aromatic H, 8.3 Hz).

#### 2.2.4.2) 1,8-dihydroxynaphthalene の合成 <sup>40)</sup>

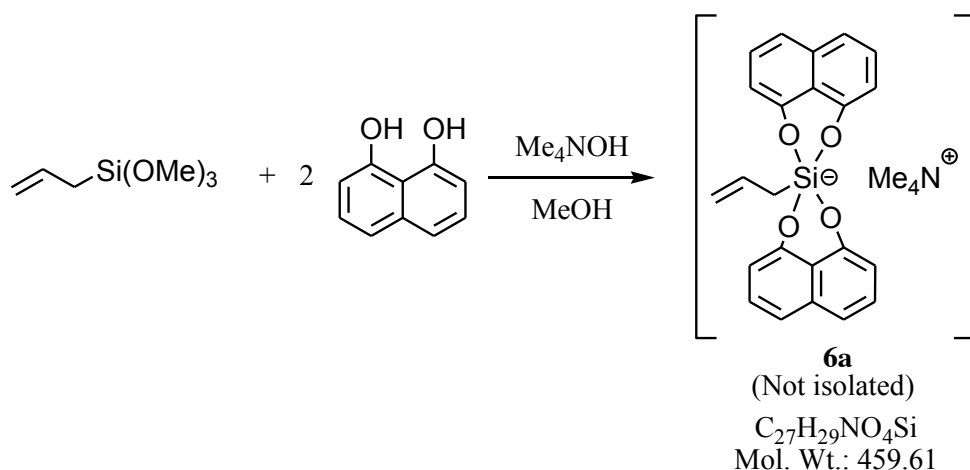


ステンレススチールビーカーに 1,8-ナフトスルトン (2.5 g, 12.1 mmol) と水酸化カリウム (10 g) を入れ、窒素を流しながら内部が 260 °C になるように加熱した。このとき黒い液体になった。260 °C で 1 時間加熱した後室温に戻し、塩酸 (濃塩酸 : 水 = 1 : 2) で中和、水 (100 mL) と酢酸エチル (50 mL) を加えた後、酢酸エチルで抽出し濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィ (シリカゲルの長さ : 15 cm, ヘキサン : 酢酸エチル = 9 : 1) で精製すると灰色の目的物が得られた。

灰色粉末、収量 1.07 g (6.70 mmol)、収率 55%

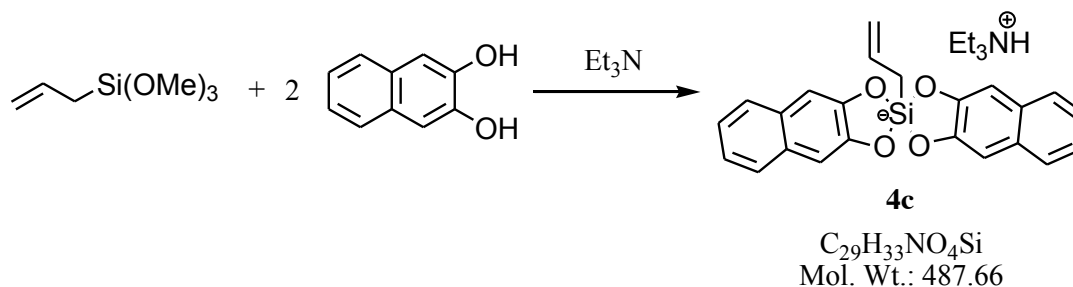
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.78 (d, 2H, aromatic H, 7.4 Hz), 7.29 (t, 2H, aromatic H, 7.9 Hz), 7.36 (d, 2H, aromatic H, 8.3 Hz), 7.69 (s, 2H, OH).

#### 2.2.4.3) Tetramethylammonium bis (1,8-naphthalenediolato) allylsiliconate (6a) の合成



1,8-ジヒドロキシナフタレン (320.3 mg, 2 mmol)、メタノール (0.5 mL)、アリルトリメトキシシラン (0.17 mL, 1 mmol)、水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、0.42 mL, 1 mmol) を用い、**4a** と同様な操作で合成を行ったが、真空ポンプで溶媒を減圧留去した後に粘性のある黒い液体となり、エーテルと少量のメタノールで精製を試みると黒色の固体が得られたが、アリル基が脱離したと思われるものが得られた。2回目の合成では攪拌時間を7時間に延ばし、同様の操作で試みたが、混合物中では **6a** とと思われるピークが観測できたが、単離には至らなかった。

#### 2.2.5) Triethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) allylsiliconate (**4c**) の合成



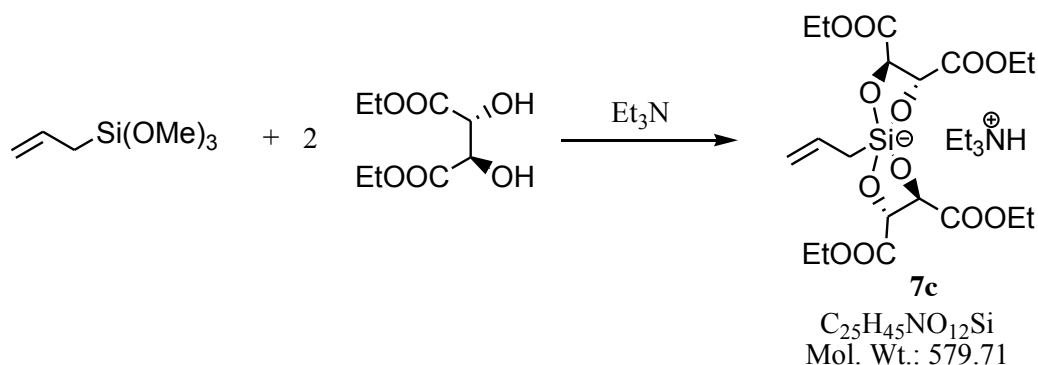
二口のナス型フラスコ (25 mL) に 2,3-ジヒドロキシナフタレン (1.6 g, 10 mmol) を加え、窒素置換した。シリンジでアリルトリメトキシシラン (0.84 mL, 5 mmol) を加え後、少し強めで攪拌を始めた。トリエチルアミン (2.8 mL, 20 mmol) をシリンジで添加した後、65 °Cまで15分程度かけて加熱し、65 °Cになったら加熱をやめ、室温に戻した後、真空ポンプでトリエチルアミンを減圧留去した。復圧後、ヘキサンと少量のエーテルを加え吸引ろ過すると白色の結晶が得られ、真空下で2時間以上乾燥させた。白色粉末、収量 2.40 g (4.93 mmol)、収率 98%

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.35 (t, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH, J = 7.2 Hz), 1.76 (d, 2H, CH<sub>2</sub>Si, J = 8.1

Hz), 2.0-2.8 (bs, 1H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH), 3.31 (q, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH, J = 7.2 Hz), 4.56 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, J = 10.0 Hz), 4.68 (d, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, J = 16.8 Hz), 5.76 (ddt, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, J = 17.8, 9.8, 7.8 Hz), 7.04 (s, 4H, aromatic), 7.23 (dd-like, 4H, aromatic H, 6.0, 3.1 Hz), 7.61 (dd-like, 4H, aromatic H, 6.0, 3.1 Hz).

E<sub>ox</sub> (MeCN) = +1.07 V.

## 2.2.6) Triethylammonium bis [(*R,R*)-diethyl tartrato (2-)] allylsiliconate (**7c**) の合成<sup>29)</sup>



窒素置換した二口のナス型フラスコ (25 mL) にトリエチルアミン (10 mL)、(*R,R*)-酒石酸ジエチル (0.69 mL, 4 mmol)、アリルトリメトキシシラン (0.33 mL, 2 mmol) を加え、2 時間還流した。室温に戻した後、余分なトリエチルアミンを取り除き、真空ポンプで残留したトリエチルアミンを減圧留去すると、黄白色の固体が得られた。

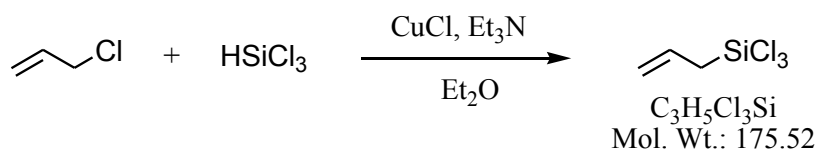
黄白色固体、収量 0.53 g (0.92 mmol)、収率 46%

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.05 (t, 9H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH, J = 7.2 Hz), 1.33 (t, 12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, J = 7.1 Hz), 1.64 (bs, 2H, CH<sub>2</sub>Si), 2.59 (bs, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH), 4.32 (q, 8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, J = 7.1 Hz), 4.54 (s, 4H, OOCCH(OSi)), 4.94 (bs, 2H, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>), 5.75 (bs, 1H, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>).

E<sub>ox</sub> (MeCN) = +1.06 V, +0.80 V.

## 2.2.7) potassium bis oxalato allylsiliconate (**8**) の合成

### 2.2.7.1) allyltrichlorosilane の合成<sup>41)</sup>



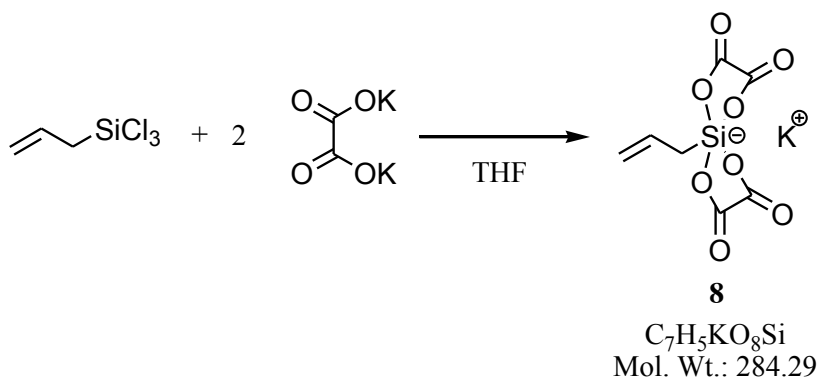
市販品の塩化銅 (I) (297 mg, 3 mmol) を入れた二口ナス型フラスコ (100 mL) に三

方コック、滴下ロートを取り付け、窒素置換後、トリエチルアミン (5.6 mL, 40 mmol) と乾燥エーテル (15 mL) を加え氷浴で冷やした。滴下ロートから塩化アリル (3.3 mL, 40 mmol) の乾燥エーテル溶液を加えた後、トリクロロシラン (4.9 mL, 48 mmol) の乾燥エーテル溶液を滴下した。室温で一晩攪拌し、生成した塩を空気中での素早い吸引ろ過により分離した後、常圧蒸留によりエーテルを取り除き、減圧蒸留により精製を行った。

無色オイル、収量 2.66 g (15.14 mmol)、収率 36%

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.35 (dt, 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ , 7.6, 1.1 Hz), 5.18-5.23 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 16.8 Hz), 5.77 (ddt, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 20.8, 10.4, 3.7 Hz).

### 2.2.7.2) potassium bis oxalato allylsiliconate の合成



二口のナス型フラスコ (25 mL) にシュウ酸二カリウム一水和物 (736.9 mg, 4 mmol) を加え、窒素置換した。乾燥 THF を添加し、シリンジでアリルトリクロロシラン (0.29 mL, 2 mmol) を加えて、室温で 24 時間攪拌した後、真空ポンプで溶媒を減圧留去した。復圧後、アセトニトリルを加え、溶けない固体を吸引ろ過により取り除き、ろ液を濃縮すると白い固体が得られた。

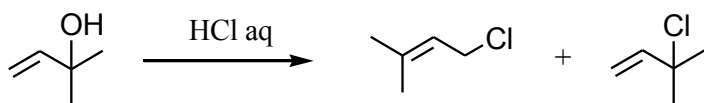
白色粉末、収量 100.5 mg (0.36 mmol)、収率 18%

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.67 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 4.97 (bs, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 5.78 (bs, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ , 7.8, 9.8, 7.8 Hz).

IR (KBr): 3508, 3079, 2956, 2878, 1761, 1634, 1367, 1267, 1182, 1116.

### 2.2.8) Tetramethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) prenylsiliconate (4d) の合成

#### 2.2.8.1) 1-Chloro-3-methyl-2-butene の合成

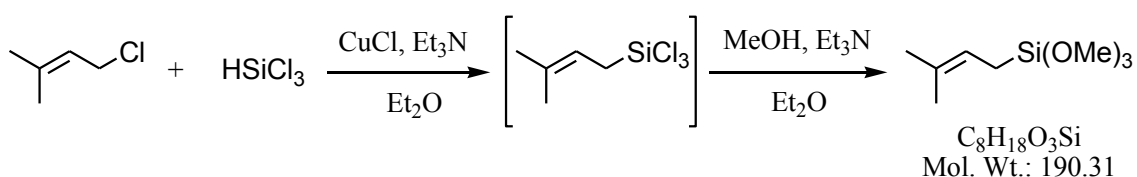


三角フラスコ (50 mL) に 2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブテン (5.2 mL, 50 mmol) と濃塩酸 (8 mL) を入れ、室温で 1 時間半以上攪拌した。その後、上澄みを分液ロートに入れて分離し、マイクロ蒸留によって精製した。しかしながら、沸点が近いので、副生成物である 2-クロロ-2-メチル-3-ブテンを完全に除去することはできなかった。

無色オイル、収量 2.3 g (22.23 mmol)、純度 92%、収率 44%

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.73 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ), 1.77 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ), 4.09 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ , 8.1 Hz), 5.42-5.47 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ).

#### 2.2.8.2) (3-Methyl-2-butenyl)trimethoxysilane の合成 <sup>42)</sup>



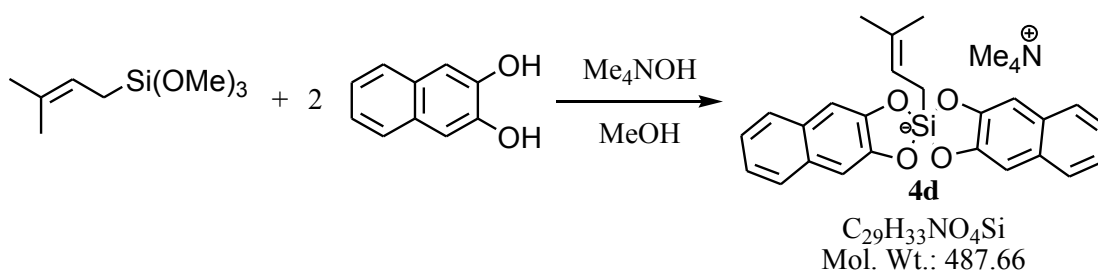
市販品の塩化銅 (I) (222.8 mg, 2.25 mmol) を入れた二口ナス型フラスコ (100 mL) に三方コック、滴下ロートを取り付け、窒素置換後、トリエチルアミン (4.2 mL, 30 mmol) と乾燥エーテル (8 mL) を加え氷浴で冷やした。滴下ロートから塩化アリル (3.3 mL, 40 mmol) の乾燥エーテル溶液 (5 mL) を加えた後、トリクロロシラン (3.4 mL, 36 mmol) の乾燥エーテル溶液 (7 mL) を滴下した。室温で 4 時間攪拌し、生成した塩を空気中での素早い吸引ろ過により分離した後、ろ液を窒素雰囲気にした滴下ロートのついた三口丸底フラスコに入れ、乾燥エーテル (75 mL)、トリエチルアミン (13.6 mL, 97.5 mmol) を加え、氷浴で冷やした。メタノール (4.3 mL, 105 mmol) の乾燥エーテル溶液 (22.5 mL) を滴下し、室温まで昇温したのち、一晩攪拌した。生成した塩を素早い吸引ろ過により取り除き、常圧蒸留によりエーテルを取り除き、減圧蒸留によって精製を行った。

無色オイル 収量 2.10 g (11.02 mmol)、収率 37%、bp 63 °C / 5 mmHg

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.55 (2H, d,  $\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ , 8.3 Hz), 1.62 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ), 1.70 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ), 3.56 (9H, s, OMe), 5.16 (1H, t,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ , 8.2 Hz).

#### 2.2.8.3) Tetramethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) prenylsiliconate の合成





2,3-ジヒドロキシナフタレン (640.7 mg, 4 mmol)、プレニルトリメトキシシラン (0.42 mL, 2 mmol)、水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、0.84 mL, 2 mmol) を用い、**4a** と同様の操作で合成した。

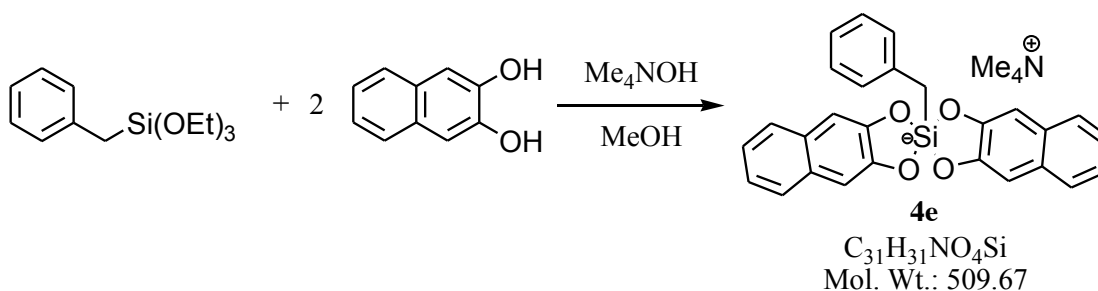
白色固体、収量 920.6 mg、純度 90%、収率 85%

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): 1.36 (6H, d, CMe<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, 7.3 Hz), 1.49 (2H, d, CH<sub>2</sub>Si, 8.3 Hz), 3.05 (12H, s, Me<sub>4</sub>N), 5.07-5.12 (1H, m, CMe<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>), 6.92 (4H, s, aromatic H), 7.12 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.2 Hz), 7.53 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>CN): 17.4, 20.1, 25.7, 56.0 (4C), 104.8 (4C), 122.6, 122.8 (4C), 126.7 (4C), 127.6, 130.6 (4C), 152.5 (4C). <sup>29</sup>Si NMR (CD<sub>3</sub>CN): -77.3. IR (KBr): 3033, 1628, 1590, 1469, 1259, 1165.

HRMS (ESI): m/z calculated for C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>Si<sup>-</sup> 413.1204, found: 413.1233.

E<sub>ox</sub> (MeCN) = +0.67 V.

### 2.2.9) Tetramethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) benzylsiliconate (**4e**) の合成



二口のナス型フラスコ (25 mL) に 2,3-ジヒドロキシナフタレン (320.3 mg, 2 mmol) を加え、窒素置換した。メタノール (0.5 mL) を添加し、2,3-ジヒドロキシナフタレンを溶かした後、シリンジでベンジルトリエトキシシラン (0.26 mL, 1 mmol) を加えて、メタノール-氷浴で約 -20 °C まで冷やした。シリンジで水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、0.42 mL, 1 mmol) を滴下し、1 時間攪拌し、室温に昇温した後一晩攪拌した。真空ポンプで溶媒を減圧留去し、復圧後、エーテルと少量

のメタノールを加え吸引ろ過すると白色の結晶が得られ、真空下で2時間以上乾燥させた。

白色固体、収量 496.4 mg (0.97 mmol)、収率 97%

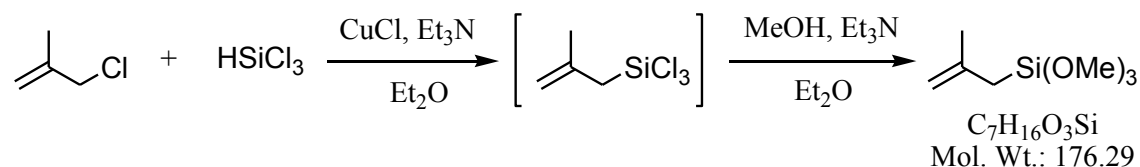
$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): 2.08 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 3.07 (12H, s), 6.80-6.94 (9H, m, aromatic H), 7.09 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.4 Hz), 7.51 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.4 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): 27.5, 54.4 (4C), 103.9 (4C), 121.8 (4C), 123.0, 125.8 (4C), 127.3 (2C), 128.5 (2C), 129.2 (4C), 141.2, 151.0 (4C).  $^{29}\text{Si}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): -79.4. IR (KBr): 3025, 1633, 1591, 1481, 1457, 1257, 1163.

HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Si}^-$  435.1047, found: 435.1070.

$E_{\text{ox}}$  (MeCN) = +0.80 V.

## 2.2.10) Tetramethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) methallylsiliconate (**4f**) の合成

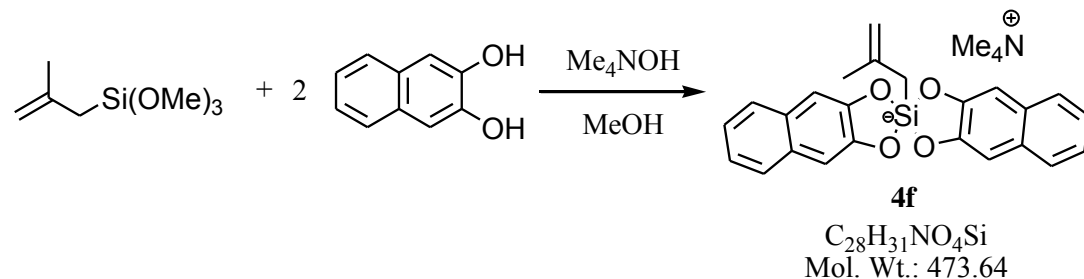
### 2.2.10.1) (2-Methyl-2-propenyl)trimethoxysilane の合成



2.2.8.2 と同様の操作により、塩化銅 (I) (222.8 mg, 2.25 mmol)、トリエチルアミン (4.2 mL, 30 mmol)、3-クロロ-2-メチル-1-プロペン (2.9 mL, 30 mmol)、トリクロロシラン (3.4 mL, 36 mmol) を用いて2-メチル-2-プロペニルトリクロロシランを合成後、トリエチルアミン (13.6 mL, 97.5 mmol)、メタノール (4.3 mL, 105 mmol) により2-メチル-2-プロペニルトリメトキシシラン (メタリルトリメトキシシラン) を合成した。無色オイル、収量 1.97 g (11.17 mmol)、収率 37%、bp 63 °C / 45 mmHg

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.67 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1.81 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 3.59 (9H, s, OMe), 4.67 (1H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 4.70 (1H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ).

### 2.2.10.2) Tetramethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) methallylsiliconate の合成



2,3-ジヒドロキシナフタレン (640.7 mg, 4 mmol)、メタリルトリメトキシシラン (0.41 mL, 2 mmol)、水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、0.84 mL, 2 mmol) を用い、**4a** と同様の操作で合成した。

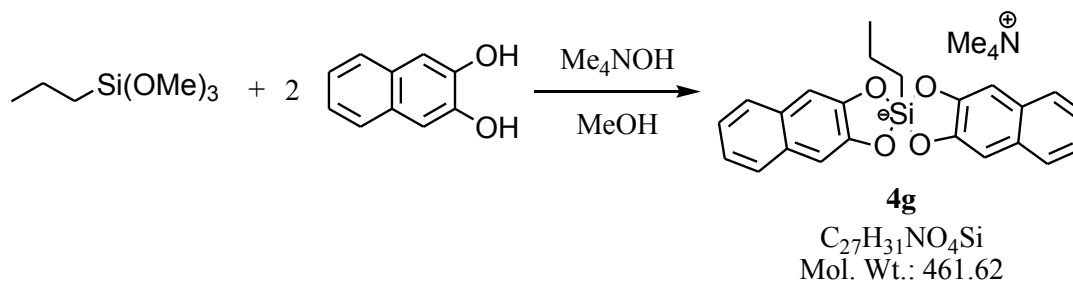
白色固体、収量 887.5 mg、純度 84%、収率 79%

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 1.60 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\underline{\text{Me}})=\text{CH}_2$ ), 1.65 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 3.05 (12H, s,  $\underline{\text{Me}}_4\text{N}$ ), 4.26-4.28 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\underline{\text{CH}}_2$ ), 6.93 (4H, s, aromatic H), 7.12 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.4 Hz), 7.52 (4H, dd-like, aromatic H, 6.0, 3.4 Hz).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 24.9, 30.0, 56.1 (4C), 104.8 (4C), 108.0, 122.8 (4C), 126.7 (4C), 130.6 (4C), 146.2, 152.5 (4C).  $^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -78.9. IR (KBr): 3034, 1636, 1590, 1477, 1262, 1165.

HRMS (ESI):  $m/z$  calculated for  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Si}^-$  399.1047, found: 399.1082.

$E_{\text{ox}}$  (MeCN) = +0.80 V.

#### 2.2.11) Tetramethylammonium bis (2,3-naphthalenediolato) propylsiliconate (**4g**) の合成



2,3-ジヒドロキシナフタレン (640.7 mg, 4 mmol)、プロピルトリメトキシシラン (0.35 mL, 2 mmol)、水酸化テトラメチルアンモニウム (25 wt% MeOH 溶液、0.84 mL, 2 mmol) を用い、**4a** と同様の操作で合成した。

白色固体、収量 857.7 mg (1.86 mmol)、収率 93%

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 0.64-0.68 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 0.78 (3H, t,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.27-1.33 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.05 (12H, s,  $\underline{\text{Me}}_4\text{N}$ ), 6.92 (4H, s, aromatic H), 7.12 (4H, dd-like, aromatic H, 6.1, 3.4 Hz), 7.52 (4H, dd-like, aromatic H, 6.1, 3.2 Hz).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 18.2, 18.8, 21.4, 56.0 (4C), 104.7 (4C), 122.7 (4C), 126.6 (4C), 130.6 (4C), 152.7 (4C).  $^{29}\text{Si NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): -74.5. IR (KBr): 3033, 2953, 2865, 1630, 1590, 1469, 1259, 1165.

$E_{\text{ox}}$  (MeCN) = +1.44 V.

### 3. 反応操作

#### 1) 一般的な操作

パイレックス製試験管 (18Φ180 mm) に基質 (0.2 mmol) とケイ素反応剤 (0.3 mmol) の順に加え溶媒 10 mL に溶かして W-ゴム栓をした。その後、窒素ガスによるバブリングを 10 分間行い、高圧水銀灯で光照射を行った。照射終了後、DMF、DMSO、DMA、NMP、DMI、HMPA を溶媒にした場合、反応溶液に水を加えてエーテルで 4 回抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄した。その後、無水硫酸ナトリウムで脱水したのち溶媒を減圧留去し、残った残留物から TLC を用いて生成物を単離・精製した。メタノール、アセトニトリル、ベンゼン、ジクロロメタンを溶媒にした場合、反応溶液をナス型フラスコに移したのち、溶媒を減圧留去し、残留物から TLC を用いて生成物の単離、精製を行った。

#### 2) 添加剤を加える場合の光反応

添加剤が固体の場合は、基質と一緒に試験管に加えた後、1)と同様の操作を行った。添加剤が液体の場合は、1)の操作で溶媒を 5 mL 加えた後にシリンジにより添加剤を加え、残りの溶媒を加え、10 分の窒素バブリング後、光照射を行った。また、添加剤の沸点が低い場合には、10 分の窒素バブリング後に、シリンジで添加剤を試験管につかないように注意深く加え、軽く振り混合した後に光反応を行った。反応終了後の操作は 1)と同様に行った。

#### 3) 暗反応

上記と同様に反応溶液を調製し、アルミホイルを試験管に巻き遮光して暗所に放置した。後処理は 1)と同様な方法で行った。

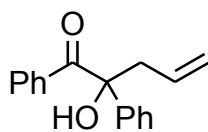
#### 4) one-pot 法

摺合枝付き試験管を使用した。これにより試薬の追加、また減圧・真空下にすることが可能となった。

上部の摺合部に三方コックを取り付けて窒素置換を行い、まず高配位型アシルケイ素反応剤の調製を行った。その後、反応溶媒 (アセトニトリル等) と基質を加え、光照射を行った。後処理は 1)と同様な方法で行った。

### 4. 生成物のスペクトルデータ

#### 2-Hydroxy-1,2-diphenylpent-4-en-1-one (9a)



$C_{17}H_{16}O_2$   
Mol. Wt.: 252.31

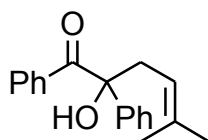
**9a**

無色結晶

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.97 (1H, dd,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 13.7, 6.8 Hz), 3.13 (1H, dd,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 13.7, 7.6 Hz), 4.21 (1H, s, OH), 5.01 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 17.1, 1.0 Hz), 5.11 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 10.3, 1.0 Hz), 5.73 (1H, ddt,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 17.3, 10.0, 7.1 Hz), 7.24-7.51 (8H, m, aromatic H), 7.73 (2H, d, aromatic H, 7.3 Hz).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 44.0, 81.4, 120.4, 125.5, 128.1 (2C), 128.9, 130.2, 132.3, 132.8, 134.6, 141.8, 200.8.

IR (KBr): 3462, 3061, 1674, 1652, 1595, 1577, 1490, 1447

**2-Hydroxy-5-methyl-1,2-diphenylhex-4-en-1-one (9b $\alpha$ )**



$C_{19}H_{20}O_2$   
Mol. Wt.: 280.36

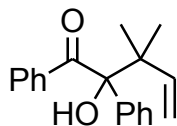
**(9b $\alpha$ )**

無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.40 (3H, s,  $CH_2CH=C\underline{Me}_2$ ), 1.65 (3H, s,  $CH_2CH=C\underline{Me}_2$ ), 2.89 (1H, dd,  $\underline{CH}_2CH=CMe_2$ , 14.2, 6.8 Hz), 3.14 (1H, dd,  $\underline{CH}_2CH=CMe_2$ , 14.2, 7.8 Hz), 4.22 (1H, s, OH), 5.07-5.11 (1H, m,  $CH_2CH=\underline{CMe}_2$ ), 7.04-7.89 (10H, m, aromatic H).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 18.0, 26.2, 38.1, 82.1, 117.4, 125.8 (2C), 128.1, 128.2 (2C), 129.0 (2C), 130.2 (2C), 132.8, 134.8, 137.6, 142.3, 201.5.

IR (NaCl): 3457, 3059, 3027, 2969, 1675, 1597, 1578, 1493, 1447

**2-Hydroxy-3,3-dimethyl-1,2-diphenylpent-4-en-1-one (9b $\gamma$ )**



$C_{19}H_{20}O_2$   
Mol. Wt.: 280.36

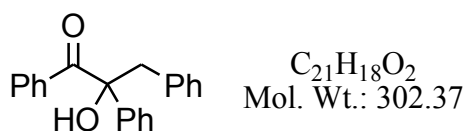
**(9b $\gamma$ )**

無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.09 (3H, s,  $\underline{CMe}_2CH=CH_2$ ), 1.34 (3H, s,  $\underline{CMe}_2CH=CH_2$ ), 3.05 (1H, s, OH), 5.17 (1H, d,  $CMe_2CH=\underline{CH}_2$ , 16.8 Hz), 5.20 (1H, d,  $CMe_2CH=\underline{CH}_2$ , 9.8 Hz),

6.19 (1H, dd,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 17.7, 10.6 Hz), 7.04-7.89 (10H, m, aromatic H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 22.9, 23.4, 46.5, 84.9, 115.8, 127.2 (2C), 127.8 (3C), 127.9 (2C), 130.1 (2C), 131.9, 137.5, 138.0, 145.1, 201.5.

### 2-Hydroxy-1,2,3-triphenylpropan-1-one (9c)

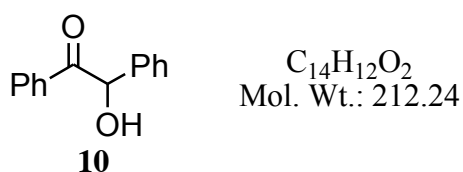


(9c)

無色結晶

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.52 (1H, d,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , 13.4 Hz), 3.77 (1H, d,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , 13.4 Hz), 4.05 (1H, s, OH), 6.93-7.71 (15H, m, aromatic H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 45.0, 82.3, 125.9 (2C), 127.2, 128.2 (2C), 128.3 (3C), 129.0 (2C), 130.4 (2C), 130.8 (2C), 133.0, 134.8, 135.2, 142.1, 200.7.

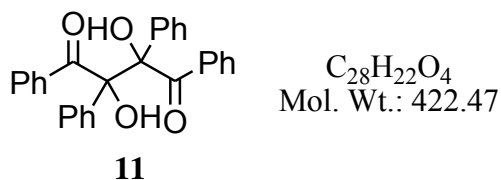
### Benzoin (10) (CAS No. 119-53-9)



無色結晶

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.57 (1H, d, OH, 5.9 Hz), 5.95 (1H, d,  $\text{PhCOCH}(\text{OH})\text{Ph}$ , 4.9 Hz), 7.24-7.51 (8H, m, aromatic H), 7.91 (2H, d,  $\text{PhCO}$ , 7.3 Hz).

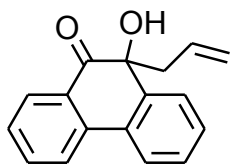
### 2,3-Dihydroxy-1,2,3,4-tetraphenylbutane-1,4-dione (11)



無色オイル

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.73 (2H, s, OH), 7.04 (4H, d,  $\text{C}(\text{OH})\text{Ph}$ , 7.3 Hz), 7.17 (4H, t,  $\text{C}(\text{OH})\text{Ph}$ , 7.6 Hz), 7.26 (2H, t,  $\text{C}(\text{OH})\text{Ph}$ , 7.4 Hz), 7.30 (4H, t,  $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ , 7.9 Hz), 7.46 (2H, t,  $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ , 7.4 Hz), 7.87 (4H, dd,  $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ , 8.4, 1.3 Hz).

### 10-Allyl-10-hydroxy-10H-phenanthren-9-one (12)



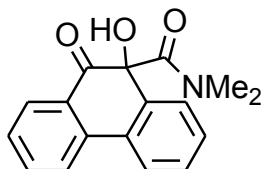
$C_{17}H_{14}O_2$   
Mol. Wt.: 250.29

**12**

黄色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.44 (1H, dd,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 13.9, 7.6 Hz), 2.54 (1H, dd,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 13.9, 7.3 Hz), 4.08 (1H, s, OH), 4.85 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 17.1, 1.5 Hz), 5.03 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 10.2, 1.7 Hz), 5.63 (1H, ddt,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 17.6, 10.0, 7.6 Hz), 7.37-7.43 (3H, m, aromatic H), 7.66-7.75 (2H, m, aromatic H), 7.82-7.84 (1H, m, aromatic H), 7.91-7.92 (2H, m, aromatic H).

***N,N*-Dimethyl-10-(9-oxo-10-hydroxy-10*H*-phenanthryl)-amide (13)**



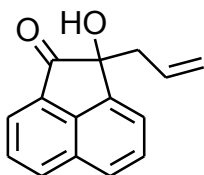
$C_{17}H_{15}NO_3$   
Mol. Wt.: 281.31

**13**

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.10 (1H, s, OH), (3H, s,  $NMe_2$ ), 3.14 (3H, s,  $NMe_2$ ), 7.22-8.09 (7H, m, aromatic H), 8.42-8.45 (1H, m, aromatic H).

MS: 281( $M^+$ , 11), 236(26), 209(2), 181(4), 152(11), 72(100).

**2-Allyl-2-hydroxy-2*H*-acenaphthylen-1-one (14)**



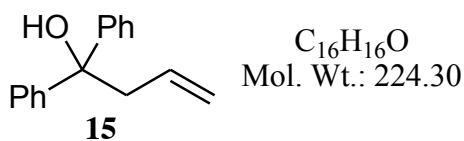
$C_{15}H_{12}O_2$   
Mol. Wt.: 224.25

**14**

無色結晶

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.70 (1H, dd,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 13.7, 8.3 Hz), 2.84 (1H, dd,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 13.7, 6.3 Hz), 5.04 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 10.3, 1.7 Hz), 5.11 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 17.1, 1.5 Hz), 5.68 (1H, dddd,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 18.3, 10.0, 8.3, 6.6 Hz), 7.70 (3H, m, aromatic H), 7.88 (1H, m, aromatic H), 7.96 (1H, d, aromatic H, 6.8 Hz), 8.12 (1H, d, aromatic H, 8.1 Hz).

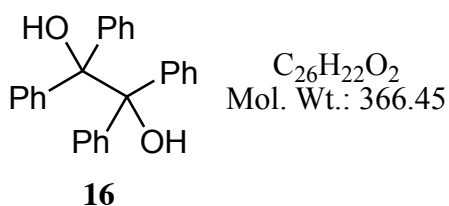
**1,1-Diphenylbut-3-en-1-ol (15) <sup>43)</sup>**



無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.56 (1H, s, OH), 3.08 (2H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 7.3 Hz), 5.17 (1H, d,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 10.8 Hz), 5.24 (1H, d,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 17.1 Hz), 5.73 (1H, ddt,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 17.3, 10.3, 7.3 Hz), 7.21-7.46 (10H, m, aromatic H).

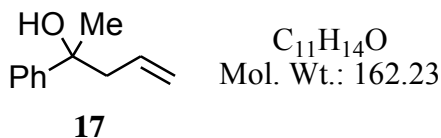
**1,2-Dihydroxy-1,1,2,2-tetraphenylethane (16)** (CAS No. 464-72-2)



白色固体

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.03 (2H, s, OH), 7.15-7.33 (20H, m, aromatic H).

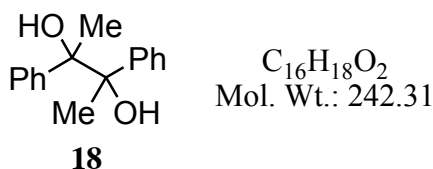
**2-Phenylpent-4-en-2-ol (17)** <sup>43)</sup>



無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.55 (3H, s, Me), 2.05 (1H, s, OH), 2.50 (1H, dd,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 13.7, 8.3 Hz), 2.70 (1H, dd,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 13.7, 6.5 Hz), 5.11-5.16 (2H, m,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ ), 5.73 (1H, dddd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 18.5, 10.3, 8.5, 6.6 Hz), 7.24 (1H, t, aromatic H, 7.1 Hz), 7.35 (2H, t, aromatic H, 7.7 Hz), 7.45 (2H, dd, aromatic H, 8.4, 1.1 Hz).

**2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylbutane (18)** (CAS No. 1636-34-6)

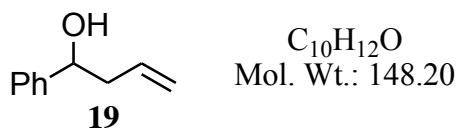


白色固体

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.51 (3H, s, Me), 1.59 (3H, s, Me), 2.29 (1H, s, OH), 2.59 (1H, s, OH), 7.18-7.26 (10H, m, aromatic H).



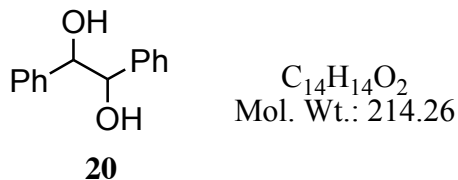
**1-Phenylbut-3-en-1-ol (19)** <sup>43)</sup>



無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.03 (1H, s, OH), 2.46-2.58 (2H, m,  $CH_2CH=CH_2$ ), 4.72-4.76 (1H, m,  $PhCH(OH)$ ), 5.13-5.20 (2H, m,  $CH_2CH=CH_2$ ), 5.81 (1H, ddt,  $CH_2CH=CH_2$ , 17.1, 10.2, 7.6 Hz), 7.25-7.38 (5H, m, aromatic H).

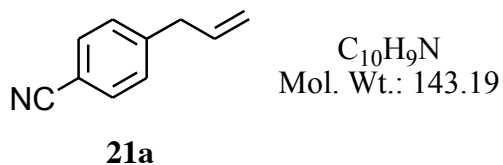
**1,2-Dihydroxy-1,2-diphenylethane (20)** (CAS No. 492-70-6)



白色固体

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.27 (1H, bs, OH), 2.91 (1H, bs, OH), 4.76 (1H, s,  $PhCH(OH)$ ), 4.87 (1H, s,  $PhCH(OH)$ ), 7.13-7.31 (10H, m, aromatic H).

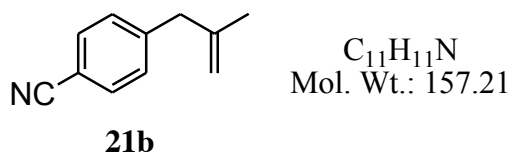
**4-Allylbenzonitrile (21a)** <sup>11d)</sup>



無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.44 (2H, d,  $CH_2CH=CH_2$ , 6.8 Hz), 5.12 (1H, dd,  $CH_2CH=CH_2$ , 16.8, 1.5 Hz), 5.14 (1H, dd,  $CH_2CH=CH_2$ , 10.0, 1.2 Hz), 5.93 (1H, ddt,  $CH_2CH=CH_2$ , 16.8, 10.2, 6.8 Hz), 7.29 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz), 7.58 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz).  
 $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 40.3, 110.2, 117.4, 119.2, 129.5 (2C), 132.4 (2C), 135.8, 145.8.  
IR (NaCl): 3081, 2957, 2923, 2228, 1607.

**4-(2-Methyl-2-propenyl)benzonitrile (21b)** <sup>11d)</sup>

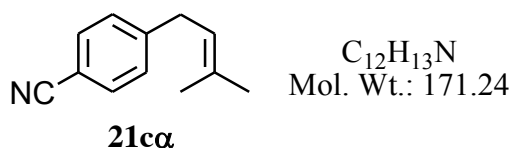


無色オイル

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.67 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\underline{\text{Me}})=\text{CH}_2$ ), 3.37 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\underline{\text{CH}}_2$ ), 4.73 (1H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 4.87 (1H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 7.30 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz), 7.58 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 22.1, 44.7, 110.1, 113.3, 119.1, 129.8 (2C), 132.2 (2C), 143.6, 145.5.

IR (NaCl): 3077, 2972, 2914, 2227, 1608.

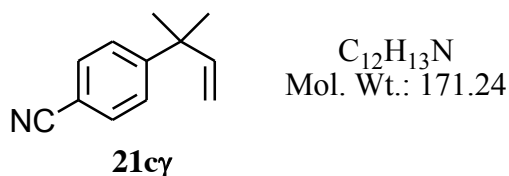
#### 4-(3-Methyl-2-butenyl)benzonitrile (21c $\alpha$ ) <sup>11d)</sup>



無色オイル

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.71 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CMe}}_2$ ), 1.76 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CMe}}_2$ ), 3.39 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ , 7.3 Hz), 5.25-5.30 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CMe}}_2$ ), 7.27 (2H, d, aromatic H, 7.1 Hz), 7.56 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz).

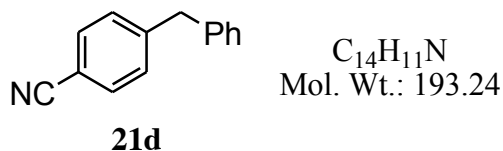
#### 4-(1,1-Dimethyl-2-propenyl)benzonitrile (21c $\gamma$ ) <sup>11d)</sup>



無色オイル

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.41 (6H, s,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.08 (1H, dd,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ , 17.4, 1.1 Hz), 5.11 (1H, dd,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$ , 10.5, 1.0 Hz), 5.97 (1H, dd,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 17.3, 10.8 Hz), 7.45 (2H, d, aromatic H, 8.5 Hz), 7.58 (2H, d, aromatic H, 8.9 Hz).

#### 4-Benzylbenzonitrile (21d) <sup>44)</sup>

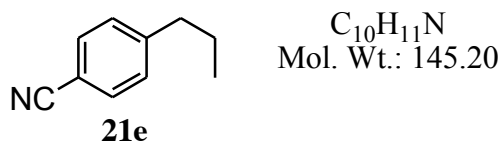


無色オイル

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.03 (2H, s,  $\underline{\text{CH}}_2\text{Ph}$ ), 7.15-7.32 (7H, m, aromatic H), 7.56 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 41.9, 110.0, 119.0, 126.6, 128.7 (2C), 128.9 (2C), 129.6 (2C), 132.2 (2C), 139.3, 146.7.

IR (NaCl): 3062, 3028, 2923, 2226, 1603.

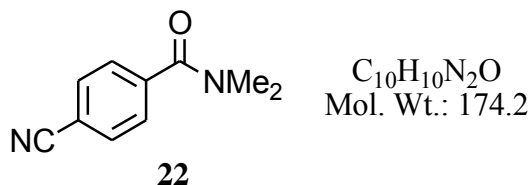
#### 4-Propylbenzonitrile (21e)



無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 0.94 (3H, t,  $CH_2CH_2CH_3$ , 7.4 Hz), 1.66 (2H, m,  $CH_2CH_2CH_3$ ), 2.64 (2H, t,  $CHCH_2CH_3$ , 7.7 Hz), 7.27 (2H, d, aromatic H, 8.1 Hz), 7.56 (2H, d, aromatic H, 8.4 Hz).

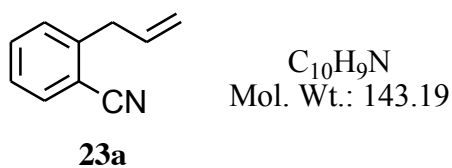
#### 4-Cyano-*N,N*-dimethylbenzamide (22)



$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.91 (3H, s,  $NMe_2$ ), 3.07 (3H, s,  $NMe_2$ ), 7.63-7.68 (4H, m, aromatic H).

MS: 174( $M^+$ , 100), 173(29), 159(18), 145(16), 131(78), 116(48), 104(28), 89(35), 72(9), 63(12), 42(27).

#### 2-Allylbenzonitrile (23a) <sup>11d)</sup>

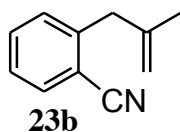


無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.54 (2H, d,  $CH_2CH=CH_2$ , 6,6 Hz), 5.05 (1H, dd,  $CH_2CH=CH_2$ , 15.2, 1.6 Hz), 5.08 (1H, dd,  $CH_2CH=CH_2$ , 8.5, 1.5 Hz), 5.89 (1H, ddt,  $CH_2CH=CH_2$ , 16.8, 10.2, 6.6 Hz), 7.22-7.57 (4H, m, aromatic H).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 38.7, 112.7, 117.6, 118.1, 126.9, 129.8, 133.0 (2C), 135.0, 143.9.

IR (NaCl): 3080, 2980, 2224, 1638.

#### 2-(2-Methyl-2-propenyl)benzonitrile (23b) <sup>11d)</sup>



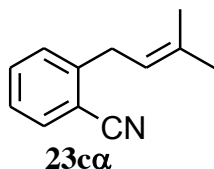
$C_{11}H_{11}N$   
Mol. Wt.: 157.21

無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.74 (3H, s,  $CH_2C(\underline{Me})=CH_2$ ), 3.55 (2H, s,  $CH_2C(Me)=\underline{CH_2}$ ), 4.68 (1H, s,  $\underline{CH_2}C(Me)=CH_2$ ), 4.89 (1H, s,  $\underline{CH_2}C(Me)=CH_2$ ), 7.30-7.35 (2H, m, aromatic H), 7.53 (1H, td, aromatic H, 7.7, 1.4 Hz) 7.63 (1H, dd, aromatic H, 7.8, 1.5 Hz).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 22.4, 42.7, 113.2, 113.4, 118.2, 126.9, 130.2, 132.8, 133.0, 143.2, 143.7.

IR (NaCl): 3078, 2972, 2936, 2224, 1650.

**2-(3-Methyl-2-butenyl)benzonitrile (23ca)** <sup>11d)</sup>

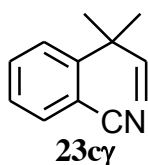


$C_{12}H_{13}N$   
Mol. Wt.: 171.24

無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.75 (6H, s,  $CH_2CH=C(\underline{Me}_2)$ ), 3.56 (2H, d,  $\underline{CH_2}CH=CMe_2$ , 7.3 Hz), 5.26-5.30 (1H, m,  $CH_2\overline{C}H=CMe_2$ ), 7.25-7.67 (4H, m, aromatic H).

**2-(1,1-Dimethyl-2-propenyl)benzonitrile (23cy)** <sup>11d)</sup>

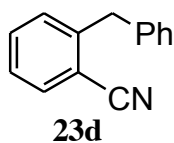


$C_{12}H_{13}N$   
Mol. Wt.: 171.24

無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.58 (6H, s,  $\underline{CMe}_2CH=CH_2$ ), 5.04 (1H, d,  $CMe_2CH=\underline{CH_2}$ , 18.1 Hz), 5.19 (1H, dd,  $CMe_2CH=\underline{CH_2}$ , 10.6, 0.9 Hz), 6.11 (1H, dd,  $CMe_2\overline{C}H=CH_2$ , 17.4, 10.6 Hz), 7.25-7.67 (4H, m, aromatic H).

**2-Benzylbenzonitrile (23d)** <sup>44)</sup>



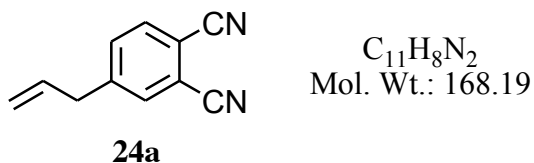
$C_{14}H_{11}N$   
Mol. Wt.: 193.24

無色オイル

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.21 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.22-7.34 (8H, m, aromatic H), 7.50 (1H, td, aromatic H, 7.7, 1.5 Hz), 7.64 (1H, dd, aromatic H, 7.4, 1.3 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 40.3, 112.7, 118.3, 126.8, 126.9, 128.9 (2C), 129.1 (2C), 130.2, 133.0, 133.1, 138.9, 145.1.

IR (NaCl): 3063, 3028, 2926, 2223, 1598.

#### 4-Allyl-1,2-dicyanobenzene (24a)

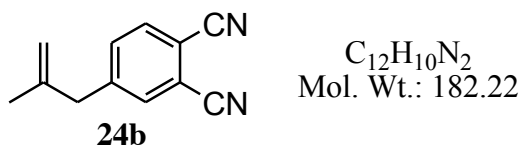


無色固体

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.51 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 6,6 Hz), 5.16 (1H, dd,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 17.1, 1.5 Hz), 5.23 (1H, dd,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 10.1, 1.3 Hz), 5.90 (1H, ddt,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 16.8, 10.0, 6.6 Hz), 7.56-7.75 (3H, m, aromatic H).

MS: 168( $\text{M}^+$ , 100), 167(73), 141(83), 128(7), 114(46), 100(5), 88(9), 63(10), 51(4), 39(20).

#### 4-(2-Methyl-2-propenyl)-1,2-dicyanobenzene (24b)

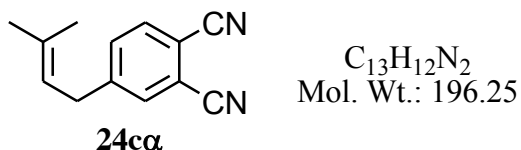


無色固体

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.68 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 3.42 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 4.75 (1H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 4.95 (1H, s,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$ ), 7.56 (1H, dd, aromatic H, 8.1, 1.7 Hz), 7.64 (1H, s, aromatic H), 7.74 (1H, d, aromatic H, 7.8 Hz).

MS: 182( $\text{M}^+$ , 75), 181(34), 167(100), 154(25), 141(26), 140(39), 127(9), 114(22), 88(7), 63(7), 41(18), 39(25).

#### 4-(3-Methyl-2-butenyl)-1,2-dicyanobenzene (24ca)

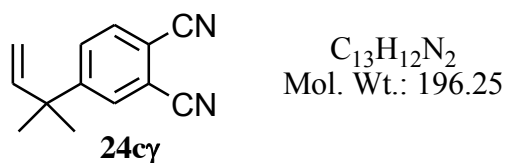


無色固体

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.71 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ), 1.79 (3H, s,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ), 3.44 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ , 7.3 Hz), 5.23-5.27 (1H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$ ), 7.51-7.85 (3H, m, aromatic H).

MS: 196( $\text{M}^+$ , 51), 195(6), 182(14), 181(100), 154(43), 141(16), 127(19), 114(15), 55(13), 41(11), 39(11).

#### 4-(1,1-Dimethyl-2-propenyl)-1,2-dicyanobenzene (24c $\gamma$ )

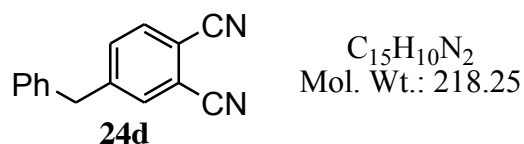


無色固体

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.43 (6H, s,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.13 (1H, dd,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 17.3, 0.7 Hz), 5.20 (1H, dd,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 10.6, 0.6 Hz), 5.94 (1H, dd,  $\text{CMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 17.3, 10.7 Hz), 7.51-7.89 (3H, m, aromatic H).

MS: 196( $\text{M}^+$ , 27), 195(5), 182(14), 181(100), 154(43), 141(23), 127(21), 114(13), 55(5), 41(9), 39(7).

#### 4-Benzyl-1,2-dicyanobenzene (24d)

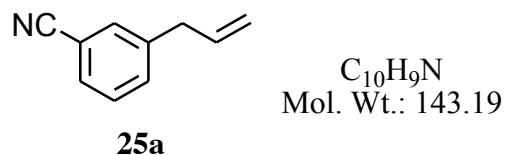


無色固体

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.09 (2H, s,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 7.13-7.77 (8H, m, aromatic H).

MS: 218( $\text{M}^+$ , 100), 217(59), 190(30), 91(46), 65(11), 51(8), 39(7).

#### 3-allylbenzonitrile (25a) <sup>45)</sup>

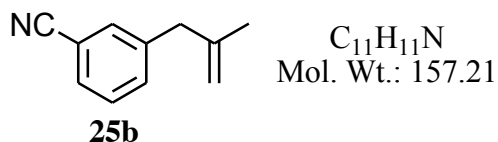


無色オイル

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.42 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 6.6 Hz), 5.10 (1H, dd,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 17.1, 1.5 Hz), 5.15 (1H, dd,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 10.1, 1.6 Hz), 5.93 (1H, ddt,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 16.8, 10.2, 6.6 Hz), 7.37-7.52 (4H, m, aromatic H).

MS: 143(M<sup>+</sup>, 100), 142(74), 128(6), 116(70), 103(6), 89(21), 76(6), 63(13), 51(7), 39(15).

**3-(2-Methyl-2-propenyl)benzonitrile (25b)**

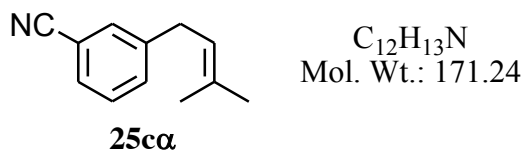


無色オイル

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.67 (3H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 3.34 (2H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 4.73 (1H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 4.87 (1H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 7.39-7.52 (4H, m, aromatic H).

MS: 157(M<sup>+</sup>, 65), 156(25), 142(100), 129(17), 116(28), 115(34), 89(18), 63(9), 51(5), 39(15).

**3-(3-Methyl-2-butenyl)benzonitrile (25ca)**

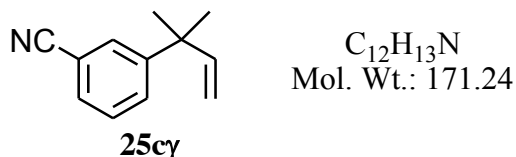


無色オイル

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.71 (3H, s, CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>), 1.77 (3H, s, CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>), 3.37 (2H, d, CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>, 7.3 Hz), 5.25-5.30 (1H, m, CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>), 7.34-7.64 (4H, m, aromatic H).

MS: 171(M<sup>+</sup>, 55), 157(12), 156(100), 140(7), 129(57), 116(32), 89(12), 77(6), 63(6), 51(6), 41(9), 39(10).

**3-(1,1-Dimethyl-2-propenyl)benzonitrile (25cy)**

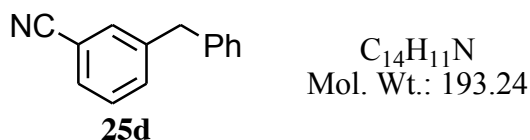


無色オイル

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.41 (6H, s, CMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), 5.08 (1H, dd, CMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 17.3, 1.0 Hz), 5.11 (1H, dd, CMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 10.7, 1.0 Hz), 5.97 (1H, dd, CMe<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 17.3, 10.5 Hz), 7.34-7.64 (4H, m, aromatic H).

MS: 171(M<sup>+</sup>, 31), 157(12), 156(100), 140(9), 129(56), 116(34), 89(8), 77(8), 63(5), 51(6), 41(7), 39(7).

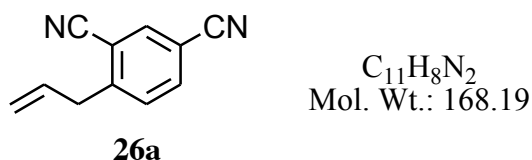
### 3-Benzylbenzonitrile (25d) <sup>44)</sup>



<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.01 (2H, s, CH<sub>2</sub>Ph), 7.14-7.67 (9H, m, aromatic H).

MS: 193(M<sup>+</sup>, 100), 192(43), 178(6), 165(27), 91(16), 82(6), 65(6), 51(5), 39(4).

### 4-allyl-1,3-dicyanobenzene (26a)

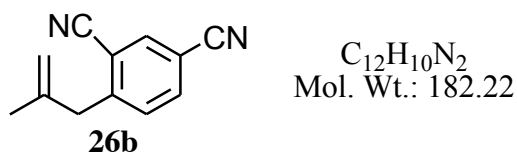


無色固体

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.68 (2H, d, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 6,6 Hz), 5.17 (1H, dd, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 17.0, 1.3 Hz), 5.24 (1H, dd, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 10.0, 1.2 Hz), 5.93 (1H, ddt, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 16.8, 10.3, 6.6 Hz), 7.51 (1H, d, aromatic H, 8.1 Hz), 7.81 (1H, dd, aromatic H, 8.1, 1.7 Hz), 7.92 (1H, s, aromatic H).

MS: 168(M<sup>+</sup>, 100), 167(20), 141(99), 114(51), 100(4), 88(12), 75(10), 63(11), 51(5), 39(16).

### 4-(2-Methyl-2-propenyl)-1,3-dicyanobenzene (26b)



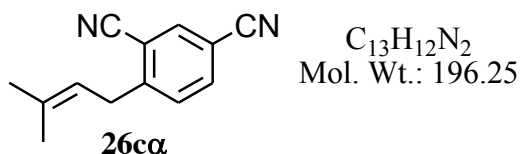
無色固体

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.75 (3H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 3.61 (2H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 4.69 (1H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 4.96 (1H, s, CH<sub>2</sub>C(Me)=CH<sub>2</sub>), 7.50 (1H, dd, aromatic H, 8.1, 0.5 Hz), 7.81 (1H, dd, aromatic H, 8.2, 1.8 Hz) 7.93 (1H, s, aromatic H).

MS: 182(M<sup>+</sup>, 86), 181(100), 167(17), 154(24), 142(24), 140(29), 127(11), 115(21), 114(21), 88(7), 63(6), 41(19), 39(25).



#### 4-(3-Methyl-2-butenyl)-1,3-dicyanobenzene (26c $\alpha$ )

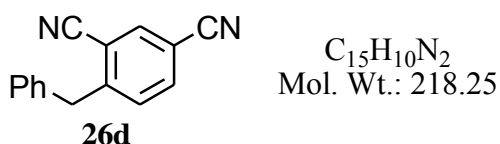


無色固体

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 1.75 (3H, s,  $CH_2CH=CMe_2$ ), 1.78 (3H, s,  $CH_2CH=CMe_2$ ), 3.63 (2H, d,  $CH_2CH=CMe_2$ , 7.3 Hz), 5.22-5.27 (1H, m,  $CH_2CH=CMe_2$ ), 7.48 (1H, dd, aromatic H, 8.1, 0.5 Hz), 7.79 (1H, dd, aromatic H, 8.2, 1.8 Hz) 7.91 (1H, s, aromatic H).

MS: 196( $M^+$ , 87), 195(56), 181(100), 168(10), 156(65), 155(67), 154(58), 141(23), 127(31), 114(23), 101(7), 88(6), 75(7), 63(7), 55(15), 41(17), 39(19).

#### 4-Benzyl-1,3-dicyanobenzene (26d)

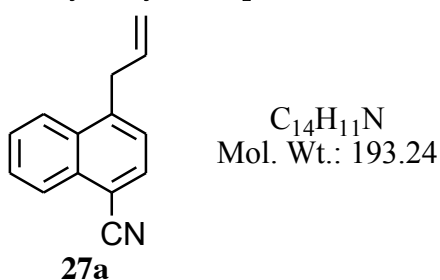


無色固体

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 4.27 (2H, s,  $CH_2Ph$ ), 7.21-7.36 (5H, m, aromatic H), 7.40 (1H, d, aromatic H, 8.1 Hz), 7.77 (1H, dd, aromatic H, 8.1, 1.8 Hz) 7.90 (1H, s, aromatic H).

MS: 218( $M^+$ , 100), 217(15), 190(23), 91(10), 82(3), 65(4), 51(5), 39(3).

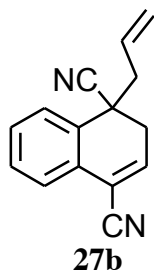
#### 4-Allyl-1-cyanonaphthalene (27a) <sup>34)</sup>



無色結晶

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.89 (2H, d,  $CH_2CH=CH_2$ , 6.3 Hz), 5.10 (1H, dd,  $CH_2CH=CH_2$ , 17.2, 1.4 Hz), 5.17 (1H, dd,  $CH_2CH=CH_2$ , 10.3, 1.4 Hz), 6.04-6.11 (1H, m,  $CH_2CH=CH_2$ ), 7.40 (1H, d, aromatic H, 7.2 Hz), 7.64 (1H, t, aromatic H, 7.2 Hz), 7.69 (1H, t, aromatic H, 7.2 Hz), 7.86 (1H, d, aromatic H, 7.2 Hz), 8.11 (1H, d, aromatic H, 8.3 Hz), 8.27 (1H, d, aromatic H, 8.3 Hz).

1-Allyl-1,4-dicyano-1,2-dihydronaphthalene (27b) <sup>34)</sup>

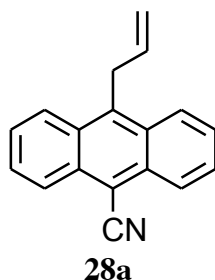


$C_{15}H_{12}N_2$   
Mol. Wt.: 220.27

無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.46 (1H, dd,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 13.9, 8.3 Hz), 2.54 (1H, dd,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 13.9, 6.3 Hz), 2.92 (1H, dd, 2- $\underline{CH_2}$ , 18.3, 6.1 Hz), 3.00 (1H, dd, 2- $\underline{CH_2}$ , 18.3, 3.4 Hz), 5.14 (1H, d,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 16.8 Hz), 5.27 (1H, d,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 10.2 Hz), 5.73-5.82 (1H, m,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ ), 6.74 (1H, dd, 3- $\underline{CH}$ , 6.0, 3.5 Hz), 7.42-7.59 (4H, m, aromatic H).

9-Allyl-10-cyanoanthracene (28a)

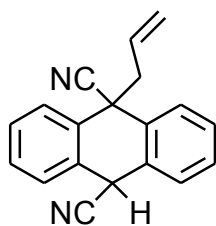


$C_{18}H_{13}N$   
Mol. Wt.: 243.30

黄色固体

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 4.41 (2H, d,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 5.6 Hz), 4.92 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 17.3 Hz), 5.11 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 10.0 Hz), 6.13-6.21 (1H, m,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ ), 7.61 (2H, t, aromatic H, 7.7 Hz), 7.71 (2H, t, aromatic H, 7.6 Hz), 8.31 (2H, d, aromatic H, 8.5 Hz), 8.46 (2H, d, aromatic H, 8.5 Hz).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 32.6, 105.3, 117.2, 117.8, 125.5 (2C), 126.3 (2C), 126.7 (2C), 128.6 (2C), 129.4 (2C), 133.2 (2C), 135.4, 139.4.  
IR (KBr): 3071, 2973, 2212, 1633.  
MS: 243( $M^+$ , 100), 242(28), 228(64), 215(43), 201(8), 189(9), 121(9), 108(11), 94(10).

9-Allyl-9,10-dicyano-9,10-dihydroanthracene (28b) (2種のジアステレオマー混合物)



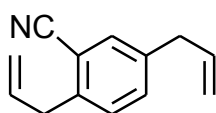
$C_{19}H_{14}N_2$   
Mol. Wt.: 270.33

**28b**

黄色固体

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.59 (1H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 7.3 Hz), 2.86 (1H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 7.3 Hz), 4.96 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 17.0, 1.3 Hz), 5.02 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 17.0, 1.3 Hz), 5.14 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 10.1, 1.3 Hz), 5.18 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 10.1, 1.6 Hz), 5.53 (0.5H, ddt,  $CH_2CH=CH_2$ , 17.3, 10.0, 7.3 Hz), 5.66 (0.5H, ddt,  $CH_2CH=CH_2$ , 17.3, 10.0, 7.3 Hz), 7.45-7.52 (4H, m, aromatic H), 7.81-7.87 (4H, m, aromatic H).  
MS: 270( $M^+$ , 3), 230(18), 229(100), 228(31), 203(11), 202(11), 201(10), 175(6).

### 2,5-Diallylbenzonitrile (29)

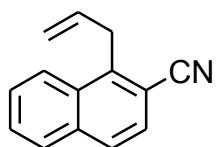


$C_{13}H_{13}N$   
Mol. Wt.: 183.25

**29**

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.38 (2H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 6.3 Hz), 3.58 (2H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 6.6 Hz), 5.11-5.16 (4H, m, 2 x  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ ), 5.88-5.97 (2H, m, 2 x  $CH_2CH=CH_2$ ), 7.24-7.26 (2H, m, aromatic H), 7.45 (1H, d, aromatic H, 2.2 Hz).  
MS: 183( $M^+$ , 93), 167(39), 165(43), 142(100), 128(36), 115(85), 102(8), 89(17), 77(19), 63(12), 51(13), 39(21).

### 1-Allyl-2-cyanonaphthalene (30a)



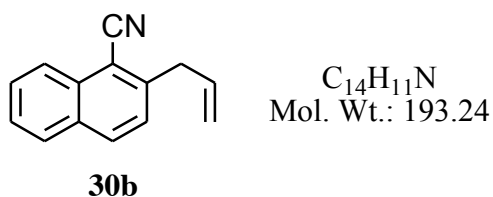
$C_{14}H_{11}N$   
Mol. Wt.: 193.24

**30a**

無色結晶

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 4.12 (2H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 6.1 Hz), 5.05-5.14 (2H, m,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ ), 6.00-6.10 (1H, m,  $CH_2CH=CH_2$ ), 7.57-7.65 (3H, m, aromatic H), 7.80 (1H, d, aromatic H, 8.3 Hz), 7.88-7.90 (1H, m, aromatic H), 8.09-8.13 (1H, m, aromatic H).

### 2-Allyl-1-cyanonaphthalene (30b)

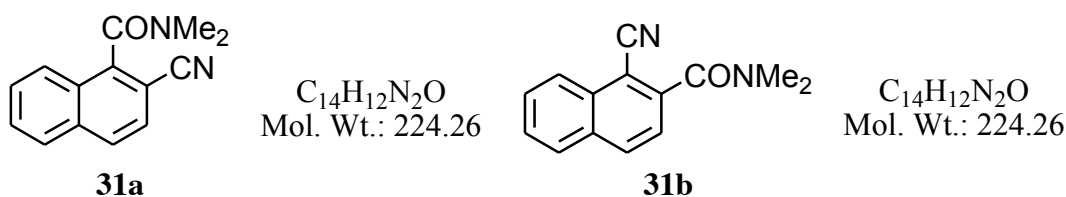


無色結晶

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.82 (2H, dd,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 6,6, 1.5 Hz), 5.15-5.21 (2H, m,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ ), 5.97-6.07 (1H, m,  $CH_2CH=CH_2$ ), 7.43 (1H, d, aromatic H, 8.5 Hz), 7.55-7.59 (1H, m, aromatic H), 7.66-7.70 (1H, m, aromatic H), 7.88 (1H, d, aromatic H, 8.3 Hz), 8.00 (1H, d, aromatic H, 8.6 Hz), 8.21-8.24 (1H, m, aromatic H).

### 2-Cyano-*N,N*-dimethyl-1-naphthamide (31a)

1-Cyano-*N,N*-dimethyl-2-naphthamide (31b) 混合物



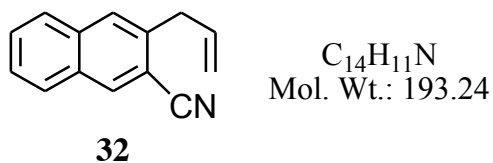
$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 2.76-2.95 (6H, m,  $NMe_2$ ), 7.39-8.57 (6H, m, aromatic H).

GC で分割可能であった。

MS: 224( $M^+$ , 9), 196(60), 195(100), 181(14), 166(25), 140(24), 139(20), 42(10).

MS: 224( $M^+$ , 18), 196(48), 195(100), 181(18), 166(21), 140(22), 139(18), 42(12).

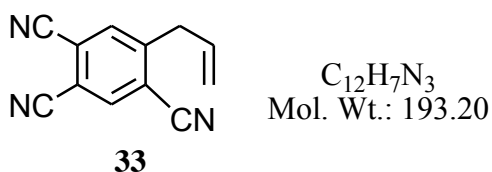
### 2-Allyl-3-cyanonaphthalene (32)



$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.73 (2H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 6,6 Hz), 5.00-5.29 (2H, m,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ ), 5.97-6.09 (1H, m,  $CH_2CH=CH_2$ ), 7.50-7.86 (5H, m, aromatic H), 8.22 (1H, s, aromatic H)

MS: 193( $M^+$ , 100), 178(15), 165(42), 140(19), 139(15), 82(9).

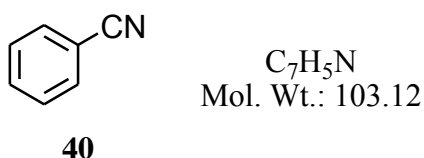
### 1-Allyl-2,4,5-tricyanobenzene (33) <sup>11c)</sup>



無色結晶

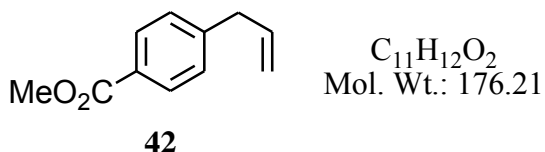
$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.73 (2H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 6,6 Hz), 5.24 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 17.1, 1.2 Hz), 5.34 (1H, dd,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ , 10.1, 1.1 Hz), 5.90 (1H, ddt,  $CH_2\overline{CH}=CH_2$ , 16.8, 10.0, 6.6 Hz), 7.82 (1H, s, aromatic H), 8.05 (1H, s, aromatic H).

**Benzonitrile (40)** (CAS 100-47-0)



$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 7.47 (2H, t, aromatic H, 7.7 Hz), 7.61 (1H, t, aromatic H, 7.7 Hz), 7.64-7.67 (2H, m, aromatic H).

**Methyl 4-allylbenzoate (42)**<sup>46)</sup>



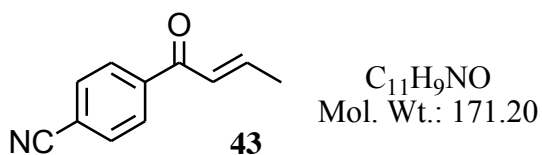
無色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.44 (2H, d,  $\underline{CH}_2CH=CH_2$ , 6,6 Hz), 3.90 (3H, s, OMe), 5.07-5.12 (2H, m,  $CH_2CH=\underline{CH}_2$ ), 5.96 (1H, ddt,  $CH_2\overline{CH}=CH_2$ , 17.1, 10.5, 6.6 Hz), 7.24-7.27 (2H, m, aromatic H), 7.97 (2H, d, aromatic H, 8.4 Hz).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 40.3, 52.1, 116.7, 128.2, 128.7 (2C), 129.9 (2C), 136.5, 145.6, 167.2.

MS: 176( $M^+$ , 47), 145(92), 117(100), 91(20), 63(6), 51(4), 39(7).

IR (NaCl): 3079, 3003, 2951, 2842, 1721, 1639, 1611, 1574, 1508, 1434, 1278, 1178, 1106, 1020.

**1-(4-Cyanophenyl)but-2-en-1-one (43)**

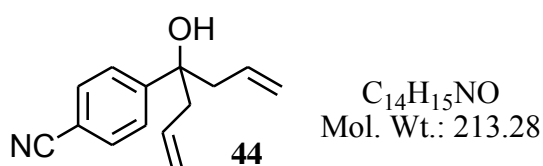


無色オイル

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.03 (3H, dd,  $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , 6.9, 1.6 Hz), 6.86 (1H, dq,  $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , 15.4, 1.6 Hz), 7.12 (1H, dq,  $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , 15.4, 6.9 Hz), 7.77 (2H, dt, aromatic H, 8.5, 1.7 Hz), 7.98 (2H, dt, aromatic H, 8.2, 1.7 Hz).

MS: 171( $\text{M}^+$ , 53), 170(14), 156(16), 142(5), 130(60), 115(5), 102(49), 75(16), 69(100), 51(10), 41(25), 39(17).

#### 1-Allyl-1-(4-cyanophenyl)but-3-en-1-ol (44)

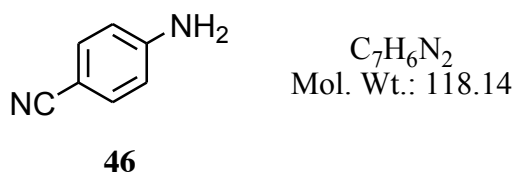


無色オイル

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.24 (1H, s, OH), 2.53 (2H, dd,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 13.9, 8.3 Hz), 2.67 (2H, dd,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 13.9, 6.6 Hz), 5.10 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 16.8 Hz), 5.11 (2H, d,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 10.7 Hz), 5.51-5.61 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.52 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz), 7.64 (2H, d, aromatic H, 8.3 Hz).

MS: 172(11), 131(9), 130(100), 102(20), 41(4).

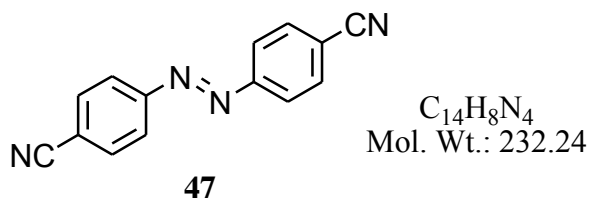
#### 4-Cyanoaniline (46) (CAS No. 623-04-1)



黄色固体

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.12 (2H, bs,  $\text{NH}_2$ ), 6.65 (2H, dt, aromatic H, 9.1, 2.2 Hz), 7.42 (2H, dt, aromatic H, 9.1, 2.2 Hz).

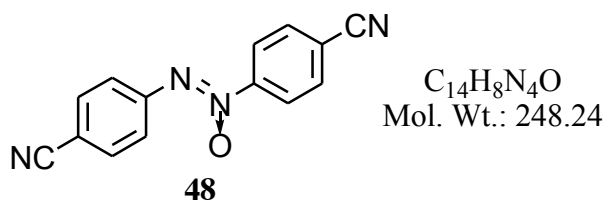
#### 4,4'-Dicyanoazobenzene (47) <sup>47)</sup>



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.85 (2H, dt, aromatic H, 8.6, 1.8 Hz), 8.04 (2H, dt, aromatic H, 8.6, 1.8 Hz).

MS: 232( $\text{M}^+$ , 20), 130(25), 102(100), 76(10), 75(16), 51(10).

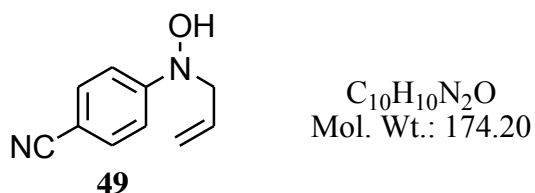
#### 4,4'-Dicyanoazoxybenzene (48) <sup>47)</sup>



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.80 (1H, dt, aromatic H, 8.9, 2.0 Hz), 7.87 (1H, dt, aromatic H, 9.3, 1.9 Hz), 8.23 (1H, dt, aromatic H, 8.9, 2.0 Hz), 8.46 (1H, dt, aromatic H, 8.9, 2.0 Hz).

MS: 248( $\text{M}^+$ , 14), 232(5), 220(6), 193(3), 130(24), 116(19), 102(100), 90(16), 76(11), 75(16), 62(6), 51(11).

#### 4-(*N*-hydroxy-*N*-allylamino)benzotrile (49)

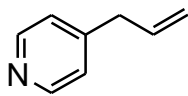


$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.39 (2H, dt,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 6.1, 1.2 Hz), 5.33 (1H, dq,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 10.2, 1.1 Hz), 5.38 (1H, dq,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 17.3, 1.4 Hz), 6.02 (1H, ddt,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 16.6, 10.2, 6.1 Hz), 6.94 (2H, dt, aromatic H, 7.9, 1.0 Hz), 7.53 (2H, dt, aromatic H, 8.9, 2.1 Hz).

OH は検出されなかった。

MS: 174( $\text{M}^+$ , 27), 173(17), 134(34), 133(100), 118(61), 117(42), 102(26), 90(46), 75(12), 64(22), 63(21), 51(10), 41(85), 39(23).

#### 4-Allylpyridine (51) (CAS No. 80880-49-5)<sup>48)</sup>



**51**

$C_8H_9N$   
Mol. Wt.: 119.16

黄色オイル

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 3.39 (2H, d,  $\underline{CH_2}CH=CH_2$ , 6.6 Hz), 5.10-5.18 (2H, m,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ ), 5.93 (1H, ddt,  $CH_2CH=\underline{CH_2}$ , 17.1, 10.2, 6.8 Hz), 7.13 (2H, d, aromatic H, 5.9 Hz), 8.51 (2H, d, aromatic H, 6.1 Hz).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ): 39.5, 117.5, 124.1 (2C), 135.3, 149.1, 149.9 (2C).

MS: 119( $M^+$ , 42), 118(100), 117(21), 91(37), 65(11), 51(12), 39(14).



## V. 参考文献

1. 杉森彰, 化学新シリーズ 光化学, 裳華房 (1998).
2. 徳丸克己, 有機光化学反応論, 東京化学同人 (1973).
3. G. J. Kavarnos, 小林宏 翻訳, 光電子移動, 丸善 (1997).
4. (a) K. Ohga, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 617. (b) K. Ohga, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 213. (c) A. J. Y. Lan. R. O. Heuckeroch, P. S. Mariano, *J. Am. Soc. Chem.* **1987**, *109*, 2738. (d) I. S. Cho, C. L. Tu, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3594. (e) S. Fukuzumi, M. Fujita, S. Noura, K. Ohkubo, T. Suenobu, Y. Araki, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1857. (f) D. W. Cho, U. C. Yoon, P. S. Mariano, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, *44*, 204.
5. (a) P. Livant, J. Northcott, T. R. Webb, *J. Organometallic Chem.* **2001**, *620*, 133. (b) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics*, **2008**, *27*, 457.
6. A. Takuwa, Y. Nishigaichi, K. Yamashita, H. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1990**, 639.
7. D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259.
8. K. Maruyama, Y. Matano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, 2218.
9. K. Maruyama, H. Iwahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, *62*, 816.
10. 佐藤淳, 環境ホルモンのしくみ, 日本実業出版社.
11. (a) K. Mizuno, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1988**, 1507. (b) K. Mizuno, K. Nakanishi, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1988**, 1833. (c) M. Mella, E. Fasani, A. Albini, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6210. (d) K. Nakanishi, K. Mizuno, Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 2371.
12. Y. Kubo, T. Imaoka, T. Shiragami, T. Araki, *Chem. Lett.*, **1986**, 1749.
13. (a) 水下彰, 島根大学大学院修士論文 (2001). (b) A. Takuwa, N. Fujii, H. Tagawa, H. Iwamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, *62*, 336.
14. 山本嘉則, 成田吉徳, 有機金属化学 (有機合成化学講座 6), 丸善 (1983).
15. 水野一彦, 大辻吉男, *有合化*, **1989**, *47*, 916.
16. S. Fukuzumi, T. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5503.
17. (a) 川村康晴, 島根大学大学院修士論文 (2003). (b) 川村康晴, 西垣内寛, 岩本秀俊, 宅和暁男, 日本化学会第 79 春季年会 (甲南大学), **3PB-218** (2001).
18. C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1371.
19. (a) G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *328*, C17. (b) A. Hosomi, S. Kohra, K. Ogata, T. Yanagi, Y. Tominaga, *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 2415.
20. (a) Y. Nishigaichi, A. Suzuki, T. Saito, A. Takuwa, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*,

5149. (b) Y. Nishigaichi, A. Suzuki, A. Takuwa, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 211.
21. (a) 鈴木明, 西垣内寛, 宅和暁男, 2004 年光化学討論会 (つくば), **1P041**. (b) 鈴木明, 西垣内寛, 岩本秀俊, 宅和暁男, 日本化学会西日本大会 (広島大学), **2G05** (2003). (c) 鈴木明, 島根大学大学院修士論文 (2005).
22. R. M. Lorence, G. N. Green, R. B. Gennis, *J. Bacteriol.* **1984**, *157*, 115.
23. 関東化学株式会社, 製品安全データシート No. 35008.
24. D. Kost, I. Kalikhman, S. Krivonos, R. Bertermann, C. Burschka, R. E. Neugebauer, M. Pulm, R. Willeke, R. Tache, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1083.
25. 下西昭弘, 西垣内寛, 宅和暁男, 日本化学会第 86 春季年会 (日本大学), **3PB-235** (2006).
26. ドナー数は以下の文献を引用している。(a) Y. Marcus, *J. Solution Chem.* **1984**, *13*, 599. (b) C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-VCH, **2010**.
27. K. P. Dockery, J. P. Dinnocenzo, S. Frarid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1876.
28. R. Tache, M. Pulm, I. Richter, B. Wagner, R. Willeke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2169.
29. D. Wang, Z. G. Wang, M. W. Wang, Y. J. Chan, L. Liu, Y. Zhu, *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, *10*, 327.
30. (a) W. H. Stevenson III, S. Wilson, J. C. Martin, and W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 6340. (b) A. Hosomi, H. Hayashida, S. Kohra, and Y. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1411. (c) A. Boudin, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, and C. Reye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, *61*, 101. (d) M. Kira, K. Sato, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4599. (e) G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, L. Gerbier, C. Reye, J. L. Aubagnac, and B. EL. Amrani, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1988**, *82*, 259. (f) D. F. Evans, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, C. Y. Wong, and J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2383. (g) K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *J. Organometallic Chem.*, **1996**, *506*, 85. (h) J. Tateiwa, A. Hosomi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 1445.
31. N. Quici, M. E. Morgada, G. Piperata, P. Babay, R. T. Gettar, M. I. Litter, *Catal. Today*, **2005**, *101*, 253.
32. E<sub>r</sub>値は以下の文献を引用している。 C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319.
33. M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed., Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**. その中に引用された参考文献を参照している。励起状態の酸化電位 (V) は、基底状態 (V) と励起エネルギー (kJ) の

酸化電位から計算した。

$$E^*_{\text{ox}} = E_{\text{ox}} - 0.0104E_s$$

34. (a) K. Mizuno, K. Terasaka, M. Ikeda, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5819. (b) K. Mizuno, T. Nishiyama, K. Terasaka, M. Yasuda, K. Shima, Y. Otsuji, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9673.
35. 6配位型有機ケイ素反応剤の光促進された分子内アルキル転位反応の例; (a) Wagler, J.; Doert, T.; Roewer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2441. (b) Wagler, J.; Roewer, G.; Gerlach, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1279.
36. A. McNally, C. K. Prier, D. W. C. MacMillan, *Science*, **2011**, *334*, 1114.
37. H. J. Kruger, R. H. Holum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2955.
38. T. Sakurai, H. Sukegawa, H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2875.
39. 伊藤秀夫, 日本化成工業株式会社, 特許出願公告 昭 26-4927.
49. (a) M. Poirier, M. Simard, J. D. Wuest, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1296. (b) J. P. Ragot, C. Steeneck, M-L. Alcaraz, R. J. K. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1999**, 1073.
41. 日本化学会編、実験化学講座第4版、第24巻、有機合成VI、146、丸善(1991).
42. A. Yanagisawa, S. Habaue, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8955.
43. W.-K. Su, Y.-M. Zhang, Y.-S. Li, *Chinese J. Chem.*, **2001**, *19*, 381.
44. M. Amatore, C. Gosmini, *Chem. Commun.* **2008**, 5019.
45. B. C. Lee, J.-Y. Paik, D. Y. Chi, K.-H. Lee, Y. S. Choe, *Bioconjugate Chem.* **2004**, *15*, 104.
46. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5531.
47. Z. Hou, Y. Fujiwara, H. Taniguchi, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 3118.
48. M. Ishikura, M. Kamada, I. Oda, T. Ohta, M. Terashima, *J. Heterocyclic Chem.* **1987**, *24*, 377.

## VI. 謝辞

本研究全般にわたってご指導、激励して下さいました島根大学大学院総合理工学研究科・西垣内寛教授、宅和暁男名誉教授、岩本秀俊准教授、中田健也准教授、久保恭男教授、半田真教授、ESI-MS の測定にご協力してくださった中部大学総合工学研究所・成田吉徳教授、九州大学先導物質化学研究所・太田雄大助教、島根大学大学院総合理工学研究科・池上崇久准教授に心から感謝いたします。また研究を進めていく上でご指導していただいた島根大学における諸先輩方に深く感謝いたします。また、研究を進めていく上で心の支えとなっていたいただいた後輩の皆様をはじめ、島根大学総合理工学部有機化学研究室の皆様に深く御礼を申し上げます。

平成 27 年 1 月 20 日

松岡 大介

## VII. 関連論文

- (1) 題 目 Photo-substitution of dicyanoarenes by hypervalent allylsilicon reagents via photo-induced electron transfer

著者名 (全員) Daisuke Matsuoka, Yutaka Nishigaichi

学術雑誌名 (巻, 号, 頁)

Chemistry Letters, 第 43 巻, 第 4 号, 559-561 ページ

発行年月 2014 年 4 月

- (2) 題 目 Allyl-transfer reaction from photo-excited hypervalent allylsilicon reagent toward dicyanobenzenes

著者名 (全員) Daisuke Matsuoka, Yutaka Nishigaichi

学術雑誌名 (巻, 号, 頁)

Chemistry Letters, 第 44 巻, 第 2 号, 163-165 ページ

発行年月 2015 年 2 月