

N-10

C₆₀ を増感剤とする一重項酸素の 1,3-シクロヘキサジエンへの [4 + 2] 付加環化反応**[4 + 2] cycloaddition of singlet oxygen to 1,3-cyclohexadiene using C₆₀ as a triplet sensitizer**○阿部弘亮¹, 鈴木隼也², 早川麻美子³, 青山忠⁴, 大内秋比古⁴*Kosuke Abe¹, Junya Suzuki, Mamiko Hayakawa², Tadashi Aoyama³, Akihiko Ouchi³

Photochemical [4 + 2] cycloaddition of 1,3-cyclohexadiene (**2**) with ¹O₂, using C₆₀ as a sensitizer, gave expected peroxide **3**, which was converted to diol **4**. The yield of **4** and recovery of C₆₀ was determined by GC and HPLC analyses. The conversion of **2** reached to 100% after 10 min irradiation and the yield of **4** was 81%.

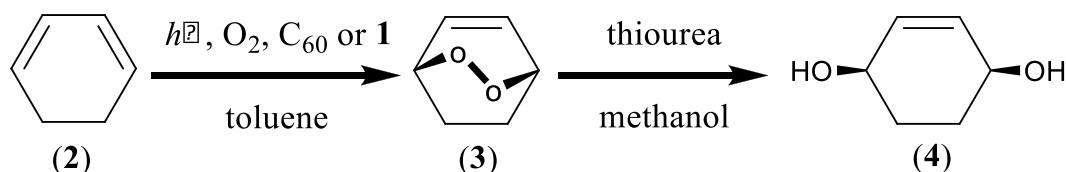
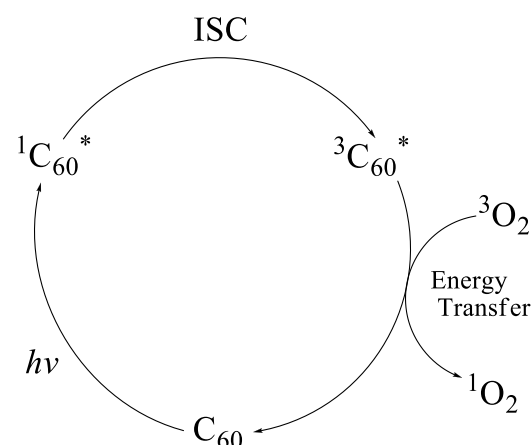
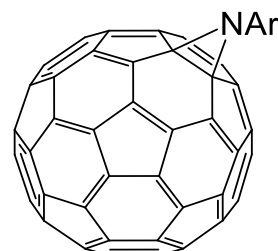
1. 緒言

1985 年に存在が確認された C₆₀ fullerene は機能・用途ともに既に多く報告されている。その中に、光増感作用を持つ物質として、Foote らは酸素存在下で光励起した C₆₀ により効率良く一重項酸素が生成することを報告している¹⁾。これは C₆₀ fullerene の光励起(¹C₆₀ → ¹C₆₀^{*}), 項間交差(ISC)(¹C₆₀^{*} → ³C₆₀^{*}), ³O₂ へのエネルギー移動(³C₆₀^{*} → ¹O₂)によるものである(Figure 1)²⁾。

また、C₆₀ には多様な誘導体が存在し、中には 1,2-(*N*-Arylaziridino)[60]fullerene (**1**) (Figure 2) のように容易に合成でき、置換基 Ar を変えることで **1** の三重項状態のエネルギーレベルを制御できるものも報告されている³⁾。他の増感剤として rose Bengal や methylene blue などが挙げられるが、これらは構造が決まっているため三重項エネルギーレベルを変えることは出来ない。

一重項酸素を利用した反応の一つに、共役ジエンとの Diels-Alder 型 [4 + 2] 付加環化反応による環状ペルオキシドの形成がある。*α*-terpinene からの ascaridole 合成が代表的であり、様々な増感剤を用いて古くから合成されてきた。しかし三重項状態のエネルギーを最適化した研究は行われてこなかった。

本研究では Scheme 1 の反応について C₆₀ と種々の **1** を増感剤として一重項酸素を生成し [4 + 2] 付加環化反応を行い、**1** の三重項エネルギー変化による反応効率への影響について明らかにするために基本骨格である C₆₀ を用いた詳細な検討を行った。1,3-cyclohexadiene (**2**) の [4 + 2] 付加環化反応により生成する過酸化合物 **3** は不安定なため、反応効率は **3** を還元した **4** によって評価することとした。

**Scheme 1.** [4 + 2] cycloaddition reaction of singlet oxygen to 1,3-cyclohexadiene**Figure 1.** Generation of singlet oxygen using C₆₀ as photosensitizer**Figure 2.** 1,2-(*N*-Arylaziridino)-[60]fullerene (**1**)

2. 実験

2 と **4** の定量は GC を用い、**4** を標準物質として **2** のキャリブレーションを行い、変換率、収率を算出した。また C_{60} の回収率は HPLC を用いて求めた。

2.1 C_{60} を増感剤とした 1,3-cyclohexadiene の光反応

褐色の 25 mL メスフラスコに 2.16 mg (0.12 mM) の C_{60} を秤量し、分光分析用トルエンを少量加え、水浴中で超音波処理を行い完全に溶解させた。これに 100 μ L マイクロシリンジを用いて秤量した 60.10 mg (30.00 mM) の 1,3-cyclohexadiene (**2**) を加え、トルエンでメスアップした(反応前試料)。攪拌子を入れたパイレックス製 30 mL ナスフラスコに 10 mL の反応前試料をホールピペットで入れ、ト字型三方コックを取り付けた。三方コックの側部からアスピレーターで約 200 hPa に減圧しながら 10 秒間超音波処理をすることで溶液を脱気し、次いで、三方コックの上部から酸素封入する操作を 10 回繰り返して、容器内を酸素に置換した。その後、3 回酸素の封入と排出を繰り返して酸素封入したバルーンを取り付け、容器内を大気圧酸素雰囲気とした。この反応溶液を攪拌しているところに、15 cm water filter, L-39 cut off filter および IR cut off filter を通した 500 W Xe ランプの光を所定時間照射{75 mW/cm² (計測中心波長 405 nm, 15 cm water filter 通過後)}した。照射後 thiourea を 114 mg (5.0 eq) と、けい光分析用メタノールを 10 mL を加え、容器全体をアルミホイルで包み、暗所で 3 時間攪拌した。攪拌後の溶液をメンブランフィルターを通して、25 mL メスフラスコに移し分光分析用トルエンでメスアップした(GC・HPLC 測定試料)。次いで、ナスフラスコとメンブランフィルターを二硫化炭素で洗浄し、これを先のメンブランフィルターでろ過し、10 mL メスフラスコに移し、二硫化炭素でメスアップした(HPLC 測定試料)。GC 測定は光反応前後と還元反応後に行い、HPLC 測定は光反応前と還元反応後に行った。

3. 結果と考察

C_{60} を用いた **2** の変換率と **4** の収率の時間変化を調査した。**2** の変換率は 2 min で 48%, 3 min で 70%, 5 min で 94% で、10 min で 100% となった。しかし、変換率基準の収率は、2 min から 10 min にかけて 90% から 80% に緩やかに減少した。これは照射中に原料 **2** と生成物 **3** が溶液中に同時に存在すると、生成物 **3** が **2** と反応することを示唆している。また、照射時間 2 min と 5 min では、還元反応後の GC 測定では、光反応直後に比べて原料のピーク面積が減少した。すなわち **2** の変換率は、照射時間 2 min では 60%, 3 min では 72% と高くなったので、原料 **2** が暗所で他の化合物と反応する事が分かった。

C_{60} の回収率はやや不安定ではあるが、照射時間が 2 min から 45 min にかけて大きな変化が見られることはなく、全データを通し 80% を下回ることはなかった。

4. 結言

C_{60} を増感剤として用いた一重項酸素と 1,3-cyclohexadiene (**2**) の光反応を行ったところ、10 min で反応が完全に進行し、収率は約 80% となった。また、収率が 2 min から 10 min にかけて緩やかに減少していることから、照射中に原料 **2** と生成物 **3** が反応している可能性が考えられたが、副生成物の同定には至っていない。

5. 参考文献

- 1) Albogast, J. R.; Darmany, A. P.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F. N.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 11-12.
- 2) Albogast, J. R.; Foote, C. S.; Kao, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2277-2279.
- 3) Ouchi, A.; Awen, B. Z. S.; Hatsuda, R.; Ogura, R.; Ishii, T.; Araki, Y.; Ito, O., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13364-13365.