ミセル系を用いた光二量化反応に於けるミセル効果及びその立体規制への応用に関する研究

甲第2号

加藤　健

ミセル系を用いた光二量化反応に於けるミセル効果及びその立体規制への応用に関する研究

加　藤　　健

目　　　　　次

総論の部

実験の部

総 論 の 部

第　一　章

緒　　　　論

自然界に於ける生体内のメカニズムは，多種多様の化学反応が高度にシステム化されており，それぞれの反応は特異的に目的方向へ高収率で進行するのが常である。この様な合目的な反応は殆どの場合，生体環境として許される緩和な条件下に於いて容易に高選択性，高活性を発現する酵素という生体触媒の作用によるものであり，実験室での化学反応に比べ驚く程効率が良く合理的であり，非常に興味深い。

これら一連のあざやかな生体内反応を分子レベルで解明し，化学的にシミュレートする学問が，"Biomimetic chemistry"として近年大きな注目を集めている。[1] その中でも，非常に精巧かつ合理的な"反応場"を持つと考えられる酵素の機能を有機化学の面から分子レベルで解明し，その生体機能をシミュレートすることにより，より優れた機能を有する系を開発しようとする試みが活発に行なわれている。この分野の歴史は，1971年アメリカでの"Bioorganic chemistry誌"の発刊に見られる様に非常に新しいにもかかわらず，ここ10年の間に見覚ましい発展を遂げている。[2]

極めて効率の良いあざやかな反応を成し遂げる，酵素反応の推進力の根源とも言える，特異的な"基質－酵素複合体"の形成は様々な分子認識によるものである。例えば，加水分解酵素の一つであるα－キモトリプシンは，その酵素内に疎水ポケットと呼ばれる疎水性の反応場を持ち，疎水性相互作用により疎水性基を有する基質を選択的に取り込むことにより，その活性中心に反応部位が位置し効率良く反応が行なわれる。[3]

この様な酵素の反応場に於ける"分子認識"をシミュレートしたモデルとして，シクロデキストリン，シクロファン，クラウン化合物，及びミセルなど[2〜5]があり，"ホストーゲスト複合体"に関する酵素モデル反応の研究が盛んに行なわれている。

シクロデキストリンについて一例をあげれば，Cramerにより見い出されたク

ロルマンデル酸エステルの加水分解反応に於けるシクロデキストリンの触媒効果によって，水溶液中で疎水性分子認識により基質をその空洞に取り込んで触媒上の官能基が反応を促進する作用，すなわち酵素モデルが初めて示された。[6] その後酵素モデルとして，多くの研究が行なわれ，[4] 1976年田伏らによって合成された"キャップドーシクロデキストリン"の疎水面積の拡大により，天然酵素とほぼ同じ基質取り込みが示された。[7] 又，その新しい有機合成化学への応用としては，Breslowらのα－シクロデキストリンによるアニソールのパラ位特異的クロル化の報告[8]や田伏らによるビタミンK類に関する位置特異的かつ一段階高収率合成[9]などが報告され，酵素モデルとしてのシクロデキストリンの有機合成化学への応用へと発展している。

一方，界面活性剤の分子集合体であるミセルは，その構造がアポ酵素や生体膜に類似しており，ミセル中心は極性環境下に存在する酵素内部の反応点にたとえられることから，極性環境の中に構築された疎水性反応場としての効果が期待される。又，その触媒作用が酵素動力学と類似のMichaelis－Menten型であることから，先のシクロデキストリンなどと同様に，ミセル系を応用した酵素モデル反応の研究が活発に行なわれている。[2,3,5] この様なミセル系を用いた酵素モデル反応は，1968年Buntonらによるパラニトロフェニルエステルの加水分解反応の報告[10]が最初であり，その後ミセル系での加水分解反応による様々な酵素モデル反応が行なわれており，中でも界面活性剤分子に触媒官能基を導入した，いわゆる機能性ミセルに於いては酵素に匹敵する程の活性が得られている。[11] 又，界面活性剤分子に不斉中心を導入した光学活性ミセルによる不斉選択性[12]や，光合成のモデルに関したエネルギー移動[13]などの研究も行なわれている。

これらのミセル系に於ける酵素モデル反応の研究の成果は目覚ましいにもかかわらず，有機合成化学への応用としては，エマルジョン系の反応[14]や相間移動触媒[15]の例があるものの，シクロデキストリンの場合に見られる様な，ホスト分子としての酵素に於ける反応場をミセルにシミュレートした例はあまり見られない。

基質分子をホストとしてのミセルに取り込ませ，水の中に構築された疎水環境下での反応を，有機合成化学の面からとらえた例はあまり見られず，この様な反応が行なわれた場合，種々のミセル効果により，非常に効果的な，反応の加速性

や選択性などが期待される。基質－ミセルの相互作用を解明し，酵素モデルとしてのミセルによる酵素的機能を有機合成化学に応用することは，生体内反応様の効率の良い反応系の開発に対する非常に有力な方法であると考えられる。

以上のことから，著者は生物有機化学の立場から，生体類似の反応場としてミセル系に着目し，ミセル系を有機合成化学に応用することにより，高活性，高選択性を有する反応系の開発の基礎研究として，光二量化反応を用いての，ミセル効果の解明及びそれに基づく反応制御を目指し，本研究に着手した。

第　二　章

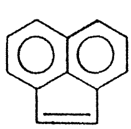
ミセルによる濃縮効果の検討 ― アセナフチレンの光二量化反応

これまで行なわれたミセル系を用いた酵素モデル反応は，加水分解反応に代表される様にミセル表面（Stern層）に於いて起こっている。しかしながら，前章で述べた様に，ミセルと酵素との類似性の一つは，水溶液系に存在する酵素の内部の反応点と，水溶液中に構築されたミセル内部の疎水反応場との類似性である。

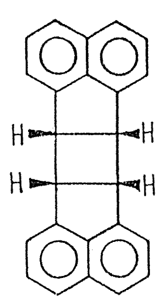
そこで著者は，ミセル系での光二量化反応を検討するに当たり，先ず，酵素類似の反応場としてミセル内部の疎水領域での反応を計画した。このことは，疎水性基質がミセルにより水へ可溶化されることにより，本来水に不溶性な基質の水溶液での反応が可能となることや，又，ミセルの可溶化によるミセル内への基質の濃縮効果などが期待される。この様な反応系は，有機合成化学に新しい反応場を提供することになるものと考えられる。

これらの観点から，ミセル系に於ける光二量化反応を検討するに当たり，すでに有機溶媒中に於いて広く光二量化反応が行なわれ，その反応機構に関しても研究されている[16]アセナフチレン(1)を疎水性基質として選び検討した。[17]

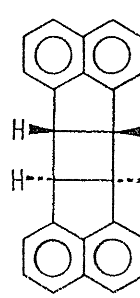
界面活性剤は，非イオン性界面活性剤としてポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン－ヘキサデシルエーテル（ＰＢＣ－３４）を，又，アニオン性界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム塩（ＳＤＳ）を用いた。



(1)



(2)



(3)

反応はそれぞれの界面活性剤溶液に基質(1)を可溶化させ，窒素気流下室温(17−25℃)で100W 高圧水銀ランプをパイレックスフィルターを用いて，4時間照射することによって行なった。ミセル系の対照として，同一条件下ベンゼン中での反応も行った。

反応後，反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーあるいは薄層分離により分離し，二量体はシス二量体(2)及びトランス二量体(3)の混合物として単離し，核磁気共鳴(^{1}H−NMR)スペクトルに於いて，(2)のシクロブタン環プロトンはδ4.90に，又(3)のシクロブタン環プロトンは芳香環のアニソトロピーにより高磁場シフトしδ4.10にそれぞれ単一線として認められることから，その積分比に基づいて(2)及び(3)の生成比を求めた。反応の結果をTable 1に示した。

Table 1に示した様に，ベンゼン中での反応に於いては，全体に二量体の収率が非常に低かった。(＜10％)又，(2)の(3)に対する生成比は(1)の初濃度の低下に伴ない減少した。更に，(1)が3.2 mMの場合には，二量体の生成は認められず，(1)の回収のみであった。(Run 4)

Table 1. Photodimerization of acenaphthylene (1)

Run	Solvent	Conc. (mM)	% Recovered (1)	% Yield of (2)+(3)	Ratio (2) : (3)
1	Benzene	1340	86.9	9.8	22.3 : 1
2		100	84.0	8.2	14.4 : 1
3		24	91.1	8.1	3.5 : 1
4		3.2	97.9	0	
5	1% aq. PBC-34	4.9[a]	0	97.3	0.77 : 1
6		4.9[a,b]	0	98.4	1.06 : 1
7		1.9	0	85.4	0
8	5% aq. PBC-34	19	0	94.5	0.80 : 1
9		9.7	0	93.3	0.78 : 1
10		1.9	0	91.2	0.13 : 1
11	10% aq. PBC-34	28[a]	0	96.0	0.88 : 1
12		19	0	95.1	0.93 : 1
13		1.9	0	94.4	0.06 : 1
14	5% aq. SDS	9.7	0	96.5	2.7 : 1

a) Saturated solution. b) Bubbles continuously with a fine stream of air.

これに対してミセル系の反応に於いては，いずれの場合にもほぼ定量的（85.4－98.4％）に反応が進行し，(2)及び(3)の生成比に関しては，(1)の濃度が4.9－28 mMの範囲に於いては，ほとんど変化は認められなかった。（Run 5, 8, 9, 11及び12）しかしながら(1)の1.9 mMに於いては，(2)の生成比が大きく減少し優先的に(3)が得られた。（Run 7,10及び13）又，これらの結果はPBC－34の濃度変化（1－10％）により変化しなかった。反応溶液に空気を通した酸素存在下の反応では，(2)の生成比に増加が認められた。（Run6）又，SDSを用いた場合には，同濃度のPBC－34を用いた場合に比べ(2)の生成比が3.5倍に増加した。（Run 14）

以上の結果から，ミセル系に於ける(1)の光二量化反応が有機溶媒系での反応に比較して，その反応収率が非常に高いこと，特にベンゼン中では二量体が得られなかった3.2 mMよりも低濃度である1.9 mMに於いても，ほぼ定量的に二量体が得られたことは，(1)がミセルに取り込まれたことによって(1)の反応系に於ける濃度が局部的に高められたことによるものと考えられる。すなわち，これはミセルの濃縮効果によるものであると考えられる。（Fig. 1）

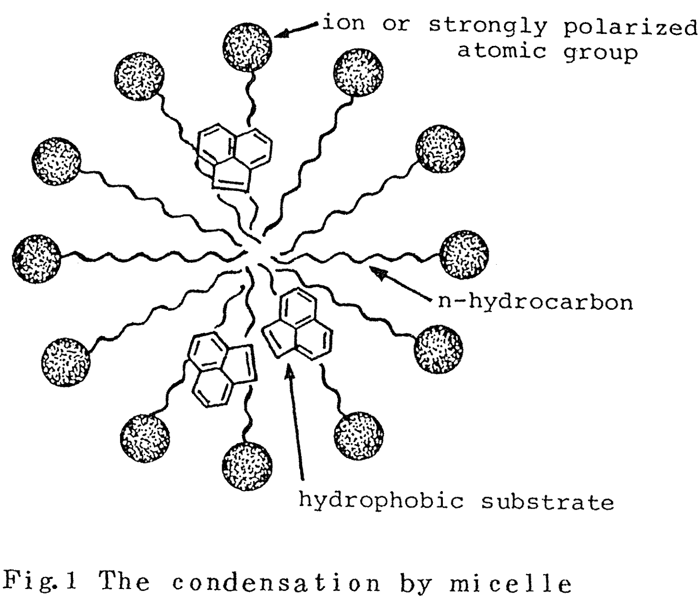


Fig.1 The condensation by micelle

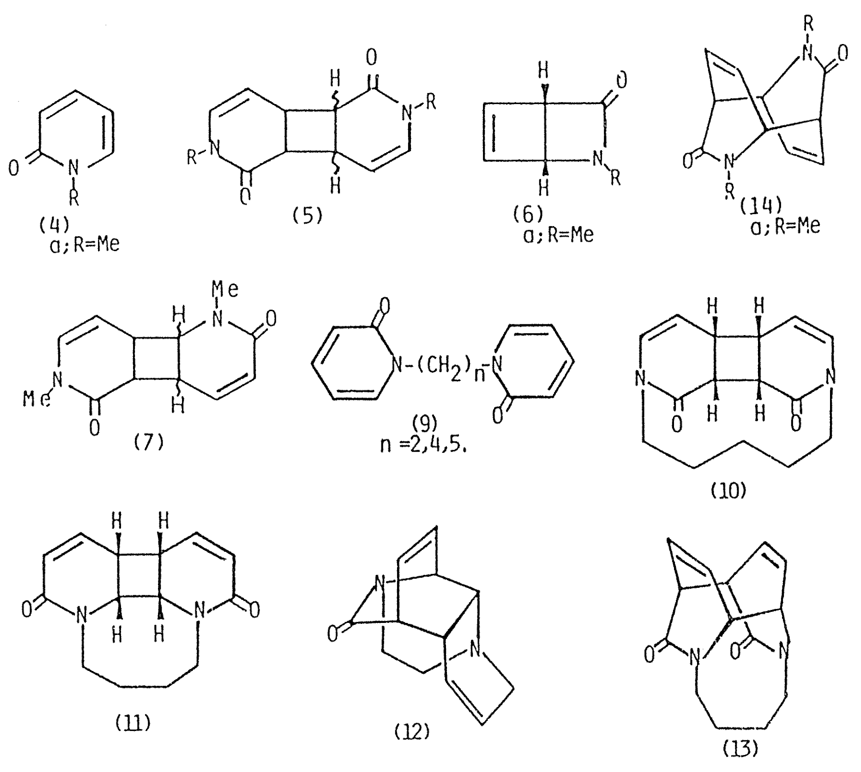
(1)の有機溶媒系での反応に於いて，(2)は励起一重項から，又，(3)は励起三重項から生成され，(1)が高濃度な程，又，酸素分子などの三重項消去剤の存在により，(2)の生成が増加することが報告されている。[16] これらのことから，ミセル系での反応に於いて4.9－28 mMの範囲ではPBC－34の濃度が変化しても（1－10％）(2)及び(3)の生成比がほぼ一定であるのは，いずれの場合にもPBC－34ミセル中に取り込まれた(1)の反応にあずかる濃度が同程度であるためであると考えられる。又，1.9 mMという低濃度に於いては，ミセル内に可溶化されている(1)の反応にあずかる濃度が，先の濃度の場合に比べて減少しているために(2)の生成が減少したものと考えられる。このことから，1.9－4.9 mMの範囲に於いて(2)及び(3)の生成比は連続的に変化していることが示唆される。

酸素存在下の反応に於いて，(2)の生成比の増加が認められたことから，ミセル内部に於いても酸素分子は三重項消去剤として作用していると考えられる。

第　三　章

N－メチル－2－ピリドンの水溶液中での光反応に於ける三種の新〔4＋4〕二量体の単離とその構造決定

N－メチル－2－ピリドン（4a）の光反応はTaylorらによって初めて報告され，単離された成績体はそのU．V．スペクトル，ダイポールモーメント，水素化反応，エポキシ化及び熱分解などのデータから，二量体(5)と報告された。[18] 後にAyerら[19] 及びPaquetteら[20]は ^{1}H－NMRデータから（14）の構造を提出し，これはX線結晶解析により確認されている。[21] またCoreyらは，低濃度の2－ピリドンの光反応は原子価異性体(6)を与えることを報告している。[22] 一方，Hammondらは，（4a）（neat）の光反応で新しい二種の二量体(7)及び(8)を単離し，その一方(7)の構造は，非対称な〔2＋2〕二量体であり，他方(8)は構造未知化合物として報告している。[23]

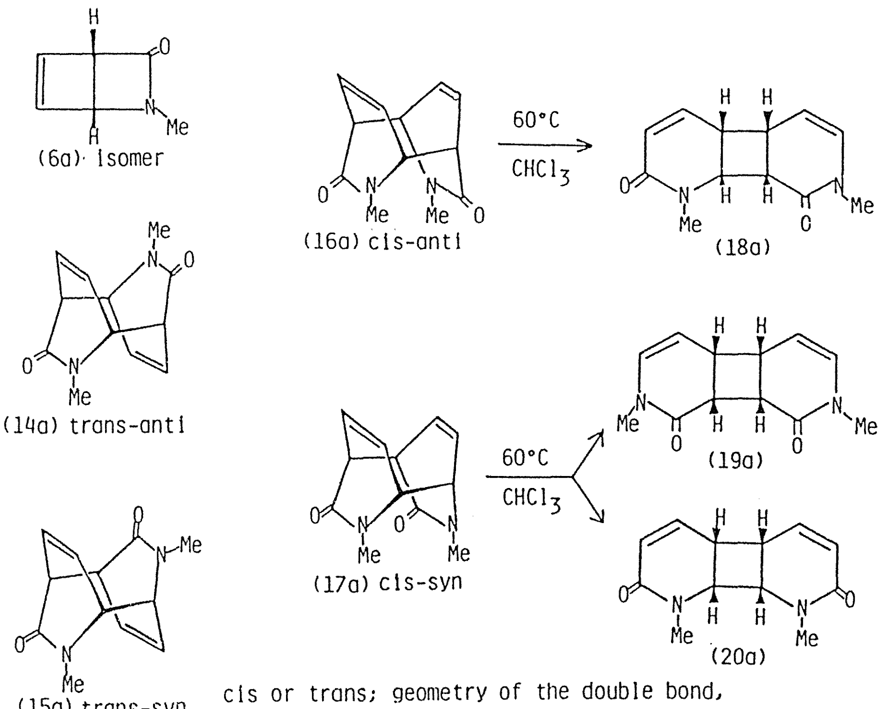


Schema 1

更に，N－N′－ポリメチレン－ビス－2－ピリドン類(9)の増感剤を用いた分子内光環状付加反応に於いて，〔2＋2〕(10)及び(11)，〔2＋4〕(12)，及び〔4＋4〕付加体(13)を与えることが報告されている。[24)](Schema 1)

著者は次章で述べる様に，酵素による基質特異性や立体選択性などの配向性をN－アルキル－2－ピリドンの光二量化反応に於けるミセル効果に期待した。そこでミセル系での反応に先だち，先ず，(4a)の水溶液中に於ける光反応を詳細に再検討し，(4a)から得られる可能な二量体を単離構造決定することを試みた。その結果，構造既知の(14a)の他に新たに三種の〔4＋4〕二量体(15a)，(16a)及び(17a)を単離し，その構造を検討した。[25)]

(4a)の0.5M水溶液に窒素気流中20℃で，400W高圧水銀ランプをパイレックスフィルターを用いて15時間照射することにより反応を行なった。反応後成績体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって注意深く分離することにより，構造既知の〔4＋4〕付加体(14a) mp. 222－222.5℃ (lit[20)] 221.5－222℃)(51%)及び(4a)の異性体(6a)(<1%)の他に，三種の新化合物(15a)(0.6%)，(16a)(11.2%)，及び(17a)(6.8%)，それに未反応の(4a)(19%)をそれぞれ単離した。(Schema 2)



cis or trans; geometry of the double bond,
syn or anti ; configuration of the amide,

Schema 2

化合物 (14a)，(15a)，(16a)，及び (17a) は共に I. R. スペクトルに於いて，1640cm^{-1} に非共役二重結合を示し，U. V. スペクトルに於いては end吸収を示した。これら (14a)－(17a) 及び (13) の ^{1}H－NMR データを Table 2 に示した。これらのスペクトルデータから，(14a)－(17a) は〔4＋4〕付加体であると推定される。これらの化合物 (14a)－(17a) は熱的に安定性が異なり，(14a) 及び (15a) はクロロホルム中の加熱 (60℃) により変化は認められなかったが，(16a) 及び (17a) は同条件下変化が認められた。

Table 2. ^{1}H-N.m.r. spectral data for 〔4+4〕 dimers(14a)-(17a),(13).

Compd.	3,3′-H	4,4′-H	5,5′-H	6,6′-H	N-CH_3
(14a)	3.58[a] ddd J 10,5,2	6.17 ddd J 8,5,2	6.63 ddd J 8,5,2	3.96[a] ddd J 10,5,2	2.75 s
(15a)	3.43[b] m	6.42 m	6.42 m	4.08[b] m	2.83 s
(16a)	3.63[a] m	6.17 m	6.17 m	4.10[a] m	2.93 s
(17a)	3.60[b] m	5.90 m	6.50 m	4.08[b] m	2.93 s
(13)[c]	2.62[b] m	5.92 m	6.59 m	4.06[b] m	—

a) Changes to doublet(J=10Hz) on irradiation of 4,4′-H or 5,5′-H.
b) Changes to singlet on irradiation of the 4,4′-H or 5,5′-H. c) Ref. 24.

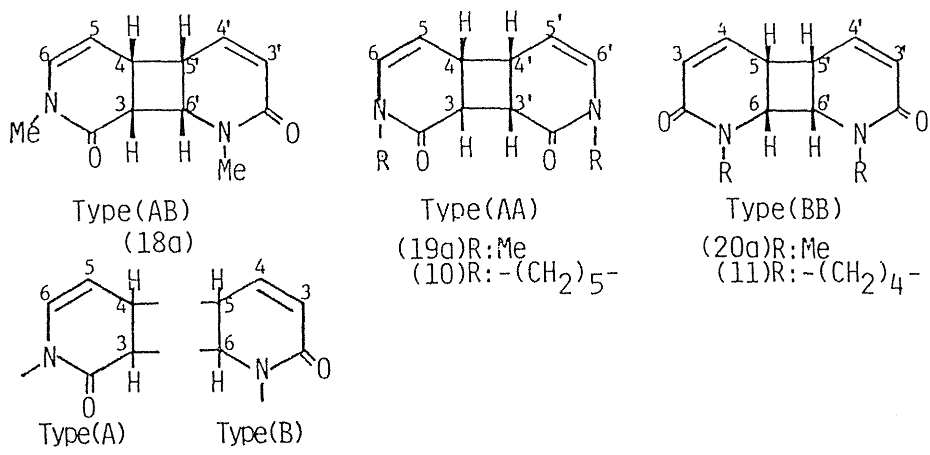
Table 3. ^{1}H-N.m.r. spectral data for 〔2+2〕 dimers(18a)-(20a),(10),(11).

Compd.	3,4-H[a]	5-H[b]	6-H[c]	3′-H[d]	4′-H[e]	5′-H[a]	6′-H[f]	N-CH_3
(18a)	3.2-3.8	4.77	6.02	5.83	6.40	3.2-3.8	4.2-4.7	2.98, 2.95
(19a)	3.2-3.8	4.87	5.97					2.97
(20a)				5.90	6.27	3.4-3.7	4.2-4.4	2.90
(10)[g]	3.6-4.0	4.3-4.6	6.07					—
(11)[g]				5.92	6.14	3.7-3.9	4.2-4.4	—

a) Multiplet. b) Multiplet, changes to doublet on irradiation of 3,4-H and/or 5′-H. c) Doublet, J=8 Hz; changes to singlet on irradiation of 5-H. d) Doublet, J=10 Hz. e) Doublet of triplets, J=10 and 2 Hz; changes to broad doublet on irradiation of 3,4-H and/or 5′-H. f) Multiplet; changes to broad singlet on irradiation of 3,4-H and/or 5′-H. g) Ref. 24.

すなわち，（16a）からはただ一種の油状物質（18a）が84％の収率で得られた。一方，（17a）からは二種の化合物（19a）及び（20a）がそれぞれ45％及び55％の生成比で得られた。（Schema 2）又，化合物（14a）−（17a）は上記の（4a）の光反応の条件下では変化は認められなかった。しかし，40℃に於いて同様の光反応を行なうと（14a）及び（15a）では変化は認められなかったが，（16a）の場合は一部（18a）への変化が認められ，又，（17a）の場合は一部（19a）及び（20a）への変化が認められた。化合物（18a），（19a），及び（20a）それに（10）及び（11）の ^{1}H−NMRデータをTable 3に示した。

Table 3に示した様に，（18a），（19a）及び（20a）と既知化合物である分子内付加体（10）及び（11）の ^{1}H−NMRデータは酷似していることによって，（18a），（19a）及び（20a）の立体構造を明らかにした。化合物（18a）に見られる δ4.77及び δ6.02はJ＝8Hzでカップリングが認められ，このプロトンはそれぞれ（10）の〔A〕タイプのC−5位及びC−6位のビニルプロトンに帰属される。又，δ5.83及び δ6.40はJ＝10Hzでカップリングが認められ，このプロトンは，それぞれ（11）の〔B〕タイプのC−3位及びC−4位のビニルプロトンとして帰属される。C−4′及びC−5位のプロトンはさらにシクロブタン環プロトンとカップリングしている。δ2.98及び δ2.95のシグナルは，非等価な二つのN−メチルプロトンを示している。以上のことから，（18a）は〔A〕



Type(AB)
(18a)

Type(AA)
(19a)R:Me
(10)R:-(CH$_2$)$_5$-

Type(BB)
(20a)R:Me
(11)R:-(CH$_2$)$_4$-

Type(A)

Type(B)

及び〔B〕の両タイプを持つ非対称な構造であり，シクロブタン環の立体化学は，(16a)から(18a)への変換がCope転位と考えられ，その様な転位反応を可能にすることから，すべてシス配位であると推定した。(Fig 2)

一方，化合物(19a)及び(20a)はそれぞれ〔A〕タイプのみ，及び〔B〕タイプのみの構造を持つ〔AA〕及び〔BB〕の対称的な構造であると推定される。
すなわち，(19a)に見られるδ4.87及びδ5.97はJ＝8Hzでカップリングが認められ，(10)の〔A〕タイプのC－5位及びC－6位のビニルプロトンとして帰属され，C－5位のプロトンは更にシクロブタン環プロトンとカップリングしており，(10)同様〔A〕タイプのみの構造であると推定した。また(20a)に見られるδ5.90及びδ6.27はJ＝10Hzでカップリングが認められ(11)の〔B〕タイプのC－3及びC－4位のビニルプロトンとして帰属され，C－4位のプロトンは更にシクロブタン環プロトンとカップリングしており，(11)同様〔B〕タイプのみの構造であると推定した。又，これらのシクロブタン 環の立体配位は，(17a)から(19a)及び(20a)への加熱による変換はCope転位と考えられることから，いずれもすべてシス配位であると推定した。(Fig.3)

更に，(18a)のI.R.スペクトルは1665cm^{-1}(c=o)，1610 scm^{-1}(c=c)によるα，β－不飽和アミドの吸収を示し，U.V.スペクトルはλmax 262 nm (ε 3210)を示した。また(19a)はI.R.スペクトルに於いて1665cm^{-1}に強いエナミドの吸収を示し，U.V.スペクトルはλmax 263 nm (ε 7330)を示した。他方，(20a)はI.R.スペクトルに於いて1670(c=o)，1615 scm^{-1} (c=c)にα，β－不飽和アミドの吸収を示し，U.V.スペクトルは，λmax257 nm (ε 2230)を示した。
これらのI.R.及びU.V.スペクトルもまた(18a)，(19a)及び(20a)に対して推定した構造(Fig.2，Fig.3)を指示するものである。

(16a)から(18a)へ，又(17a)から(19a)及び(20a)への加熱による変化はCope転位によるものであると考えられるため(16a)及び(17a)をそれぞれCope系としての 1,5－ヘキサジエン系を持つ構造としてシス体を，更に加熱によりただ一種の転位生成物，(18a)を与える(16a)はアンチ構造，二種の転位生成物(19a)及び(20a)を与える(17a)をシン構造を有すると推定した。

この（16a）及び（17a）の構造は ¹H－NMRに於けるデカップリング操作によるプロトン間の相互関係によっても説明される。（16a）のC－4，4′位及びC－5，5′位のビニルプロトン（δ6.17）を照射することによってC－3位及びC－6位のメチンプロトンはC－6′及びC－3′位のメチンプロトンとJ＝10Hzでカップリングしているのが認められた。(Fig6)　しかしながら（17a）の場合には，C－4，4′位（δ5.90）及びC－5，5′位（δ6.50）を照射するとC－3，3′位（δ3.60）及びC－6，6′位（δ4.08）はそれぞれ単一線になったことから，C－3，3′位あるいはC－6，6′のメチンプロトン間のカップリングのないことが

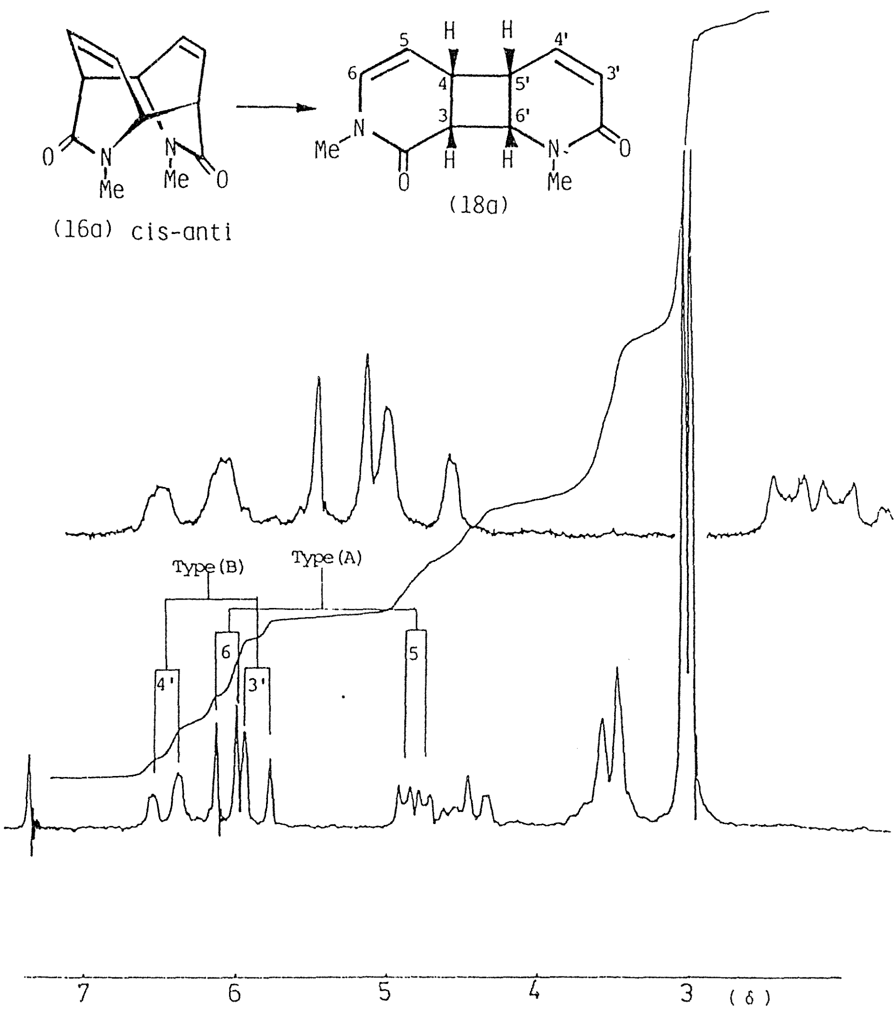


Fig.2 ¹H-NMR spectrum of (18a)

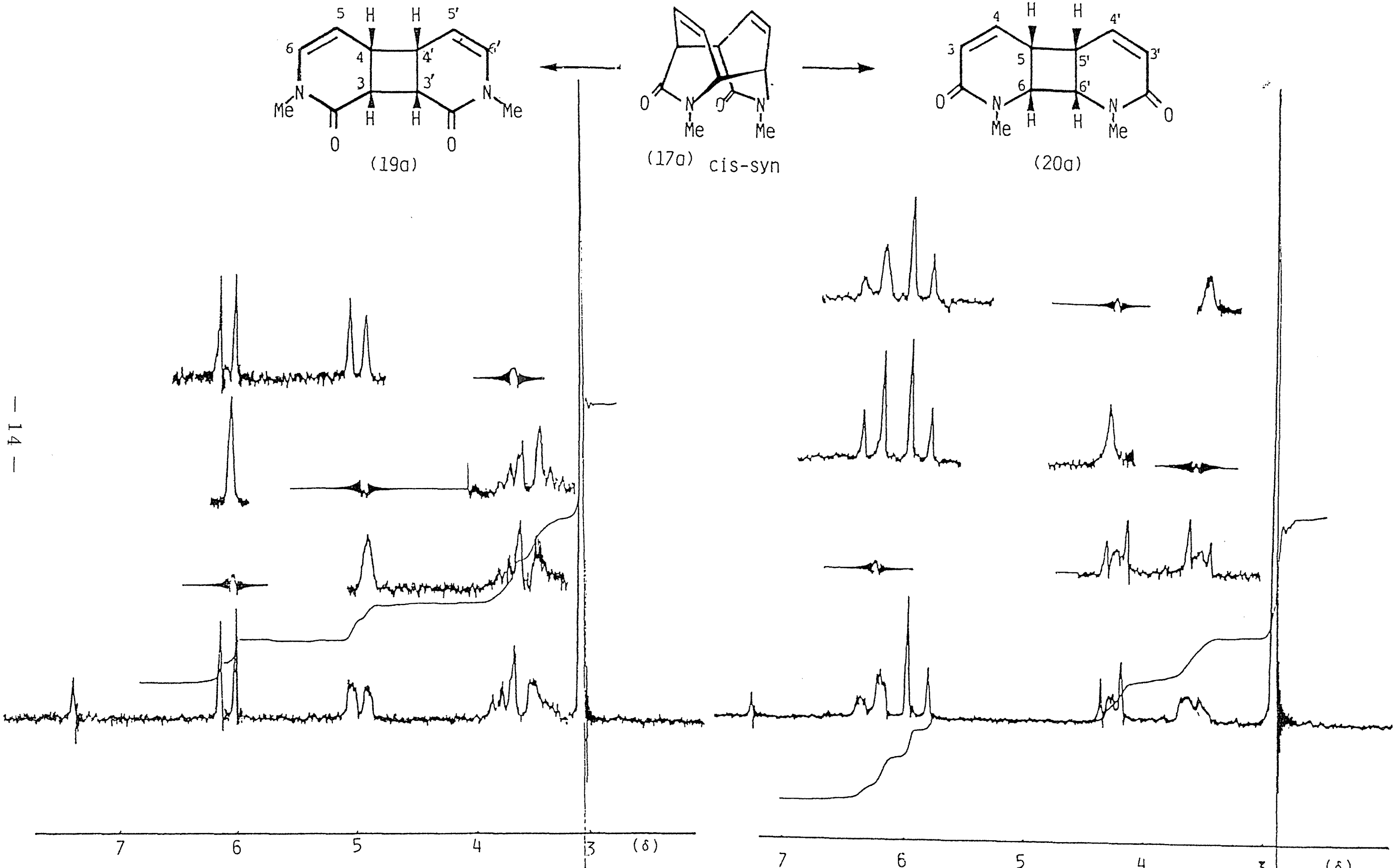


Fig. 3 ^{1}H—NMR spectra of (19a)and(20a)

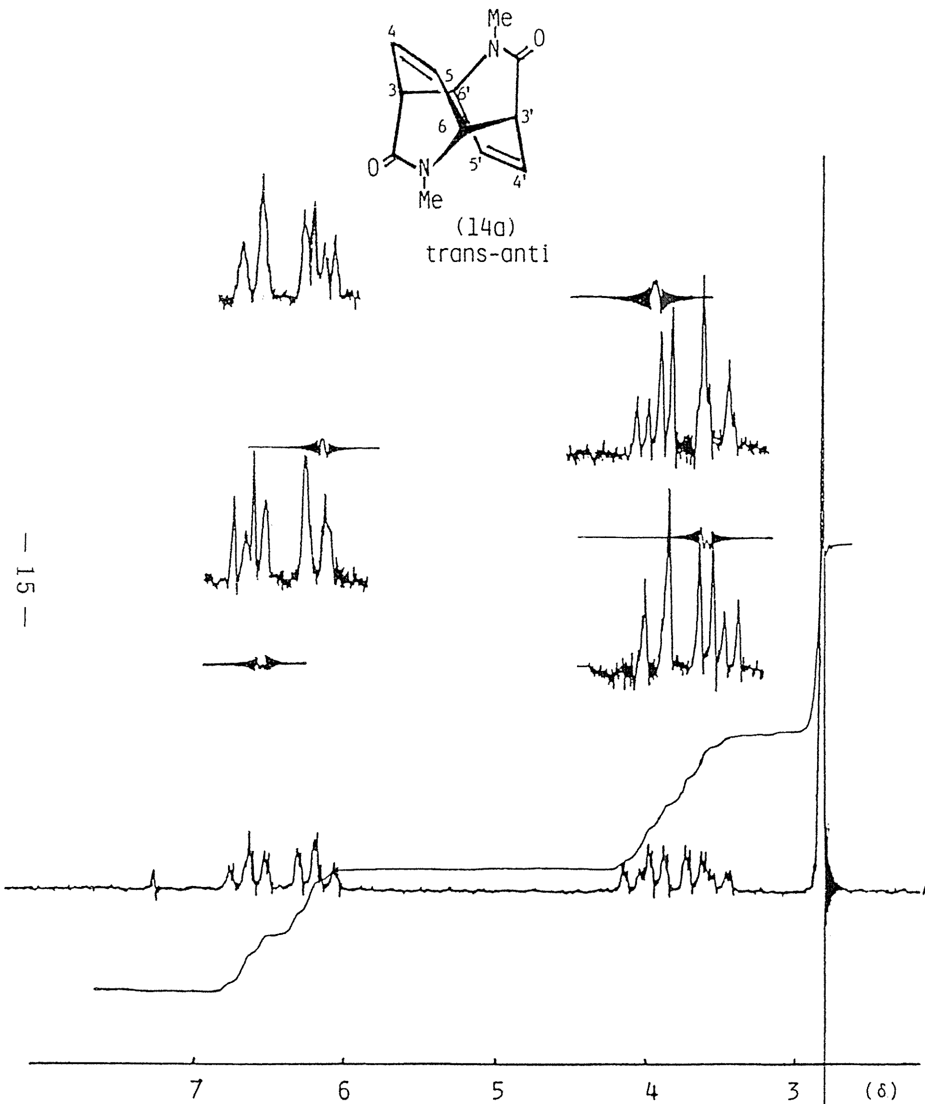


Fig.4 ^{1}H—NMR spectrum of (14a)

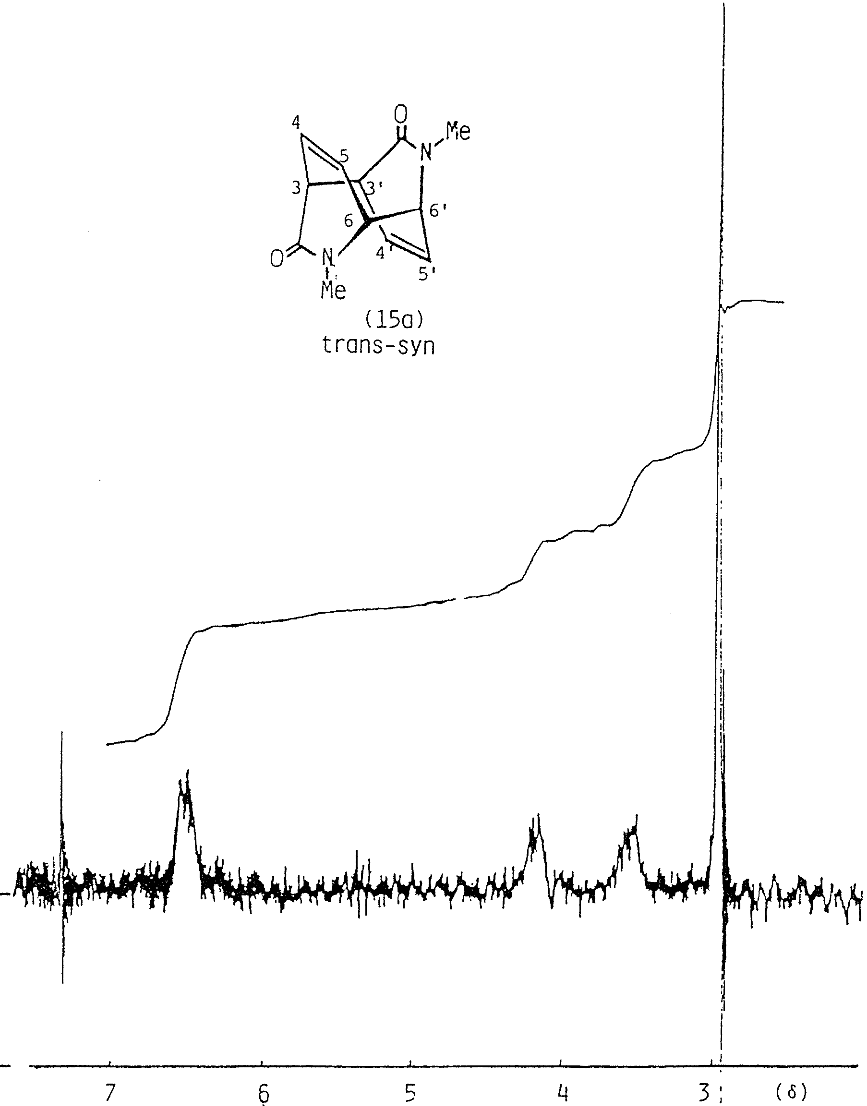


Fig.5 ^{1}H—NMR spectrum of (15a)

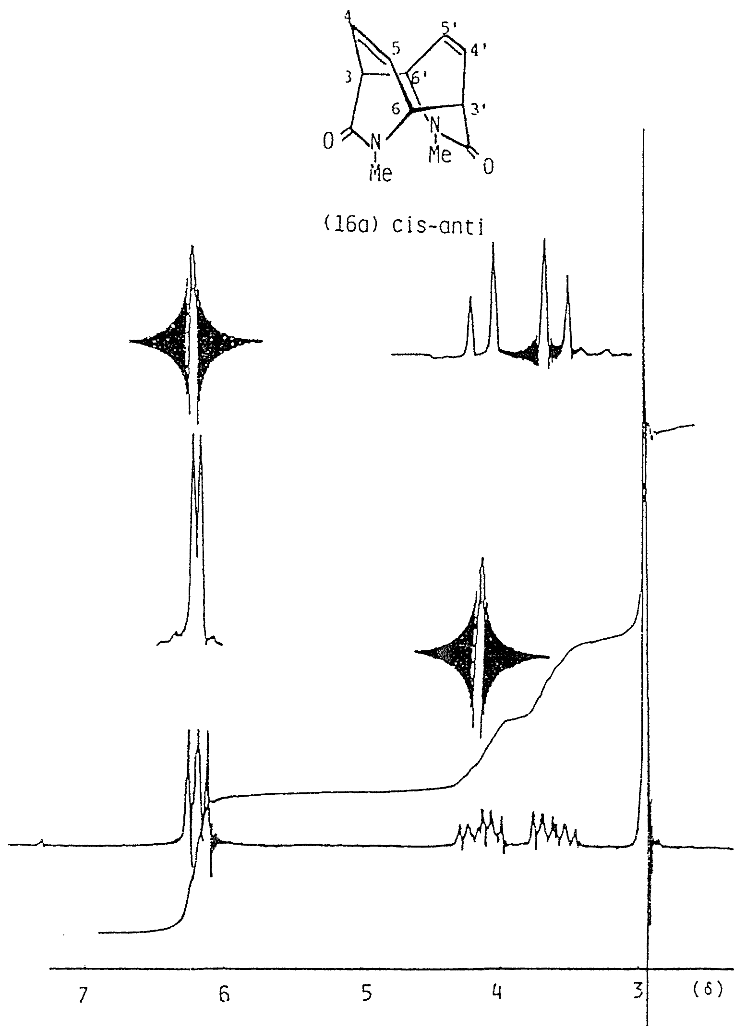


Fig. 6 ^{1}H—NMR spectrum of (16a)

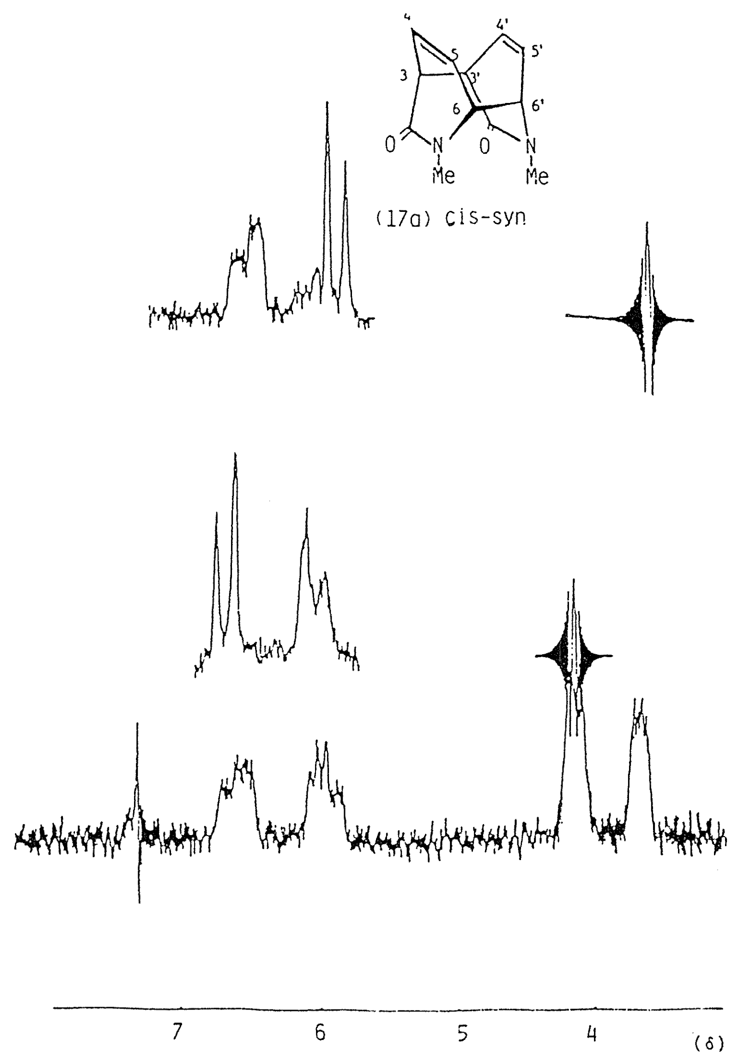


Fig 7 ^{1}H—NMR spectrum of (17a)

明らかになった。これらの結果からも（16a）及び（17a）に対して推定した構造の正しさが支持される。(Fig.6,7)

一方，加熱によって変化しなかった（14a）及び（15a）はトランス体であり，これらについても同様に説明できる。すなわち（14a）のC－4,4′位（δ617）及びC－5,5′位（δ6.63）のビニルプロトンを照射すると，C－3位（δ3.58）及びC－6位(δ3.96)のメチンプロトンはそれぞれC－6′位及びC－3′位のメチンプロトンとJ＝10Hzでカップリングが認められた。(Fig. 4)（15a）の場合には，C－4，4′位及びC－5,5′位（δ6.42）のビニルプロトンを照射するとC－3，3′位及びC－6，6′位のメチンプロトンは，それぞれδ3.43及びδ4.08に単一線として認められたことから，C－6, 6′位及びC－3, 3′位のメチンプロトン間のカップリングのないことを示した。(Fig.5)

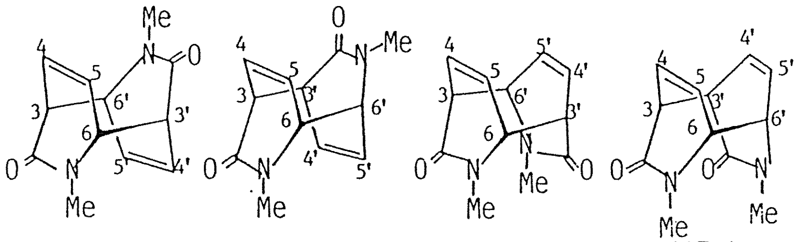
以上のことより，（14a）及び（15a）の構造をトランス－アンチ二量体及びトランス－シン二量体と推定した。又，（14a）の ^{1}H－NMRデータは既報のデータ[26]と一致した。

以上の様に三種の新しい生成物（15a），（16a）及び（17a）の構造を決定したことにより，N－メチル－2－ピリドン（4a）の光反応に於いて，四種の可能な〔4＋4〕付加体がすべて得られることが判明した。また（4a）の水溶液中の光反応に於いては〔2＋2〕及び〔2＋4〕付加体は得られなかった。

Hammondらは（4a）(neat)での光反応に於いて，シリカゲル薄層分離により（6a）及び（14a）の他に，二種の新しい二量体(7)及び(8)を報告している。[23] しかし，(7)の構造が与えられている二量体の，報告されている ^{1}H－NMRスペクトルは，（18a）の ^{1}H－NMRスペクトル（Fig.2）と一致し，又，もう一方の構造未知の二量体(8)の示されている ^{1}H－NMRスペクトルは，（20a）の ^{1}H－NMRスペクトル（Fig.3）と一致している。そこで著者は，（4a）(neat）での光反応を再検討したところ，成績体として（14a），（15a），（16a）及び（17a）の〔4＋4〕二量体のみが80：1：16：3の生成比で得られた。

（16a）及び（17a）の安定性について検討した結果，（16a）は室温下，クロロホルム中シリカゲルと撹拌することによって，徐々に（18a）を与えた。又，（17a）はクロロホルム中の還流によって（19a）及び（20a）をほぼ同量与えたが，一方室温下，クロロホルム中シリカゲルと撹拌すると，優先的に（20a）を，痕跡量の（19a）を伴なって与えた。

以上の結果からHammondらによって報告された,二種の新二量体(7)及び(8)は,シリカゲル薄層分離の操作により(16a)及び(17a)から転位して得られた(18a)及び(20a)であると考えられる。



(14a) trans-anti　　(15a) trans-syn　　(16a) cis-anti　　(17a) cis-syn

cis or trans; geometry of the double bond,
syn or anti ; configuration of the amide.

第 四 章

ミセルの反応場に於ける成績体の立体規制効果の検討

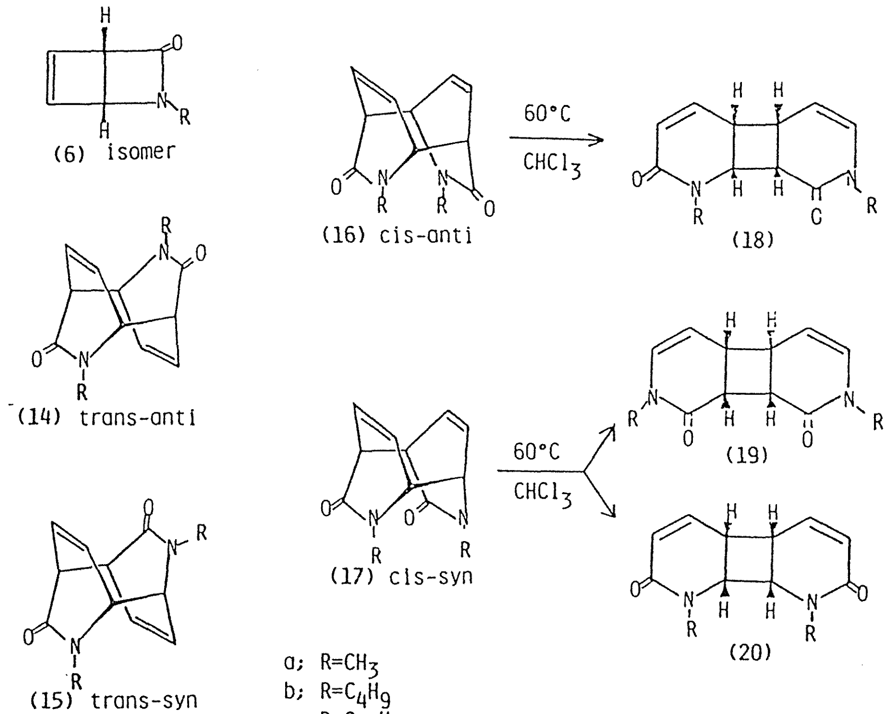
前章で述べたN－メチル－2－ピリドンの光反応に於ける，4種の〔4＋4〕二量体の構造決定に基づき，第二章で述べたミセルによって得られた酵素類似の濃縮効果による反応の加速性，及び更に発展してミセルによる配向効果の検討に着手した。すなわち，N－アルキル置換2－ピリドンのミセル系での光二量化反応に於いて，ミセルの配向効果に基づくシス二量体の生成比増加を期待し，反応場としてのミセルによる，より高度な反応制御を目指して，ミセル系の反応場に於ける基質－ミセル相互作用の解明を試みた。

第一節　N－アルキル－2－ピリドン類の光二量化反応に於ける溶媒効果

前章で述べた様に，N－メチル－2－ピリドン（4a）の光反応に於いて，可能な〔4＋4〕二量体がすべて得られることが判明したので，種々のアルキル基置換体についてのミセル系での光二量化反応に先だち，単一溶媒系での光二量化反応に於ける溶媒効果を検討した結果，水溶液及び非水溶媒系に於いて明白な溶媒効果が得られた。[26b)]

N－アルキル置換体として，長鎖のアルキル基を持ち水に難溶性のN－ドデシル－2－ピリドン（4e），又，水溶性のアルキル誘導体として，N－ブチル－2－ピリドン（4b）及びN－メチル－2－ピリドン（4a）を用いて，水，エタノール及びベンゼン中での光反応を検討した。反応はそれぞれ，調製した試料溶液を25℃で，400W高圧水銀ランプを窒素気流下パイレックスフィルターを用いて15時間照射することにより行ない，反応後シリカゲル薄層分離により成績体を分離した。（Schema 3）

結果をTable 4に示した。又，新しく得られた成績体（6b，e）及び（14b,e）－（17b，e）すなわち原料の異性体及び四種の〔4＋4〕二量体の構造は，（4a）



Schema 3

Table 4. Photoreaction of N-alkyl-2-pyridones(4a), (4b) and (4e).

Compd.	Solvent	Concn. (mM)	Conver-sion (%)[a]	Yield of dimers(%)[b]	D/I[c]	Distribution of dimers (%)[d] t-a	t-s	c-a	c-s
(4a)	H_2O	170	94	79	6.6	67	1	22	10
		100	97	60	3.5	65	2	22	11
		32	95	49	1.6	62	3	22	13
	abs. EtOH	170	62	52	5.8	56	0	44	0
		32	66	41	1.6	64	0	36	0
	Benzene	1000	70	70	(100%D)	52	0	48	0
		170	82	72	7.2	60	0	40	0
		100	85	50	4.5	61	0	39	0
		10	88	25	0.5	67	0	33	0
(4b)	H_2O	170	93	71	4.2	61	4	19	16
		100	100	74	3.9	60	4	19	17
		30	100	51	1.2	62	3	18	17
		10	100	28	0.5	61	4	18	17
(4e)	abs. EtOH	100	87	21	0.8	72	0	28	0
		34	92	21	0.4	72	0	28	0
	Benzene	100	96	23	0.9	73	0	27	0
		34	100	16	0.3	75	0	25	0

a) Based on recovered starting material. b) Of isolated material. c) Ratio of dimers to isomer. d) t-a; trans-anti, t-s; trans-syn, c-a; cis-anti, c-s; cis-syn.

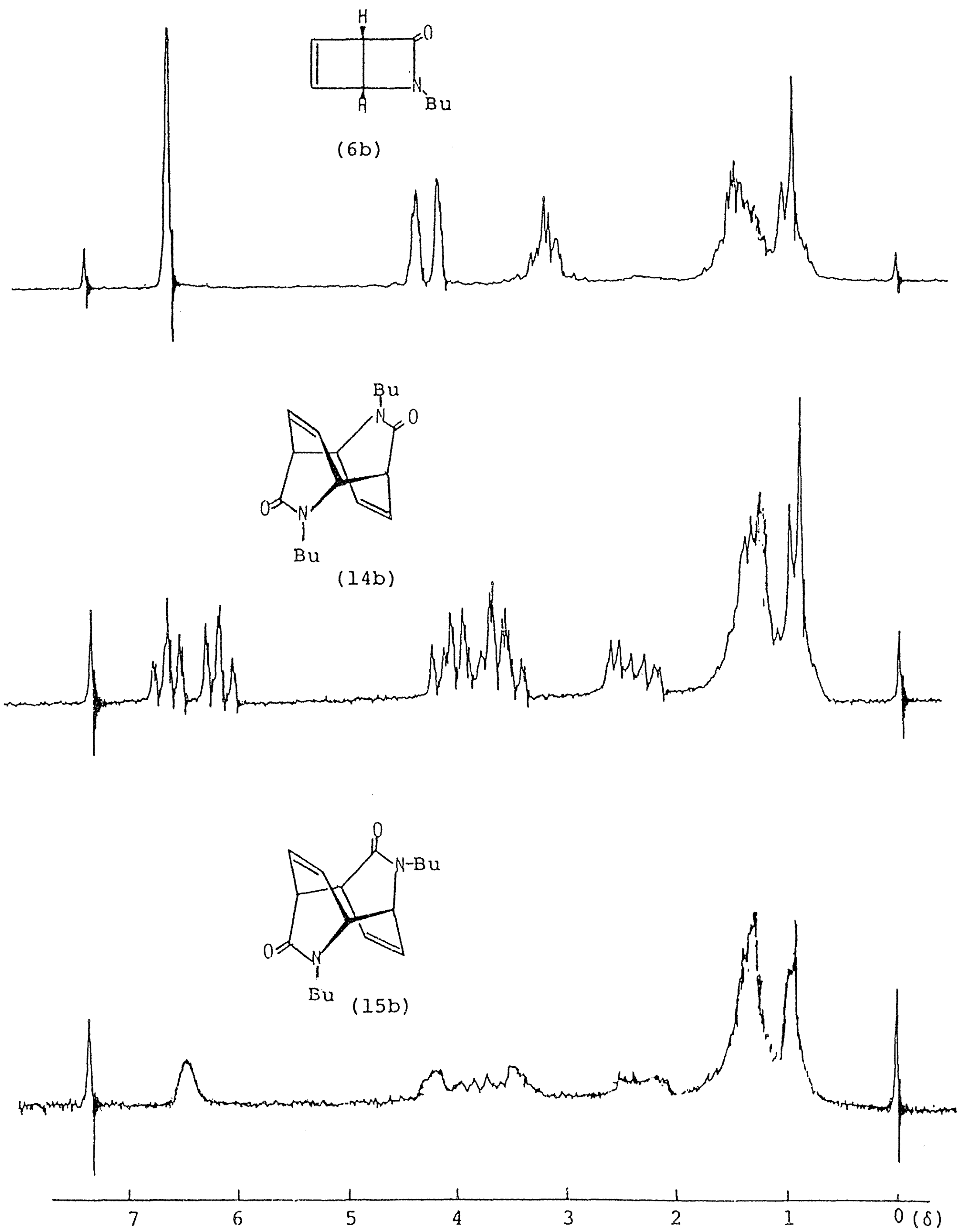


Fig.8 ^{1}H–NMR spectra of (6b), (14b)and(15b).

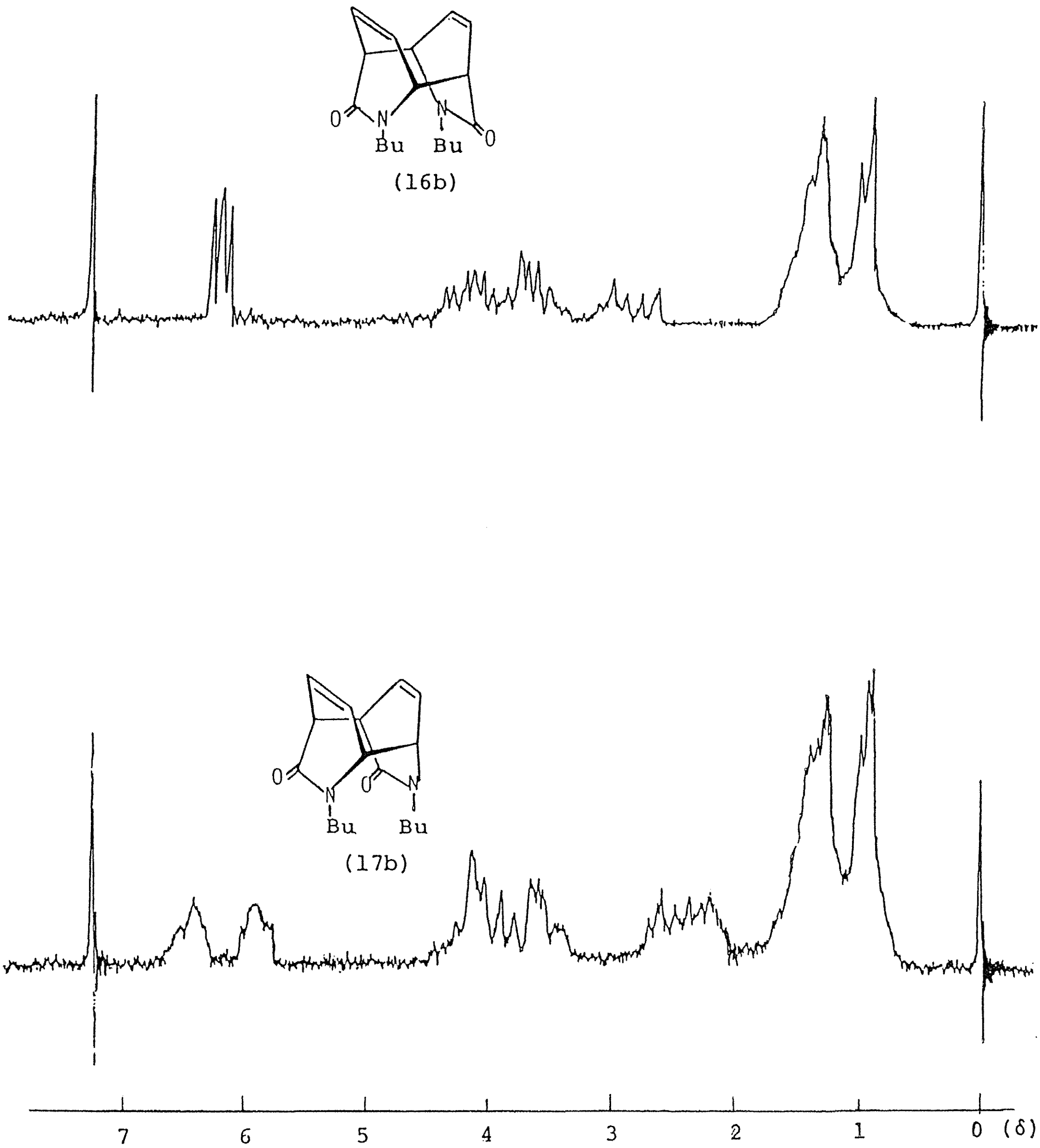


Fig.9 ^{1}H–NMR spectra of (16b)and(17b)

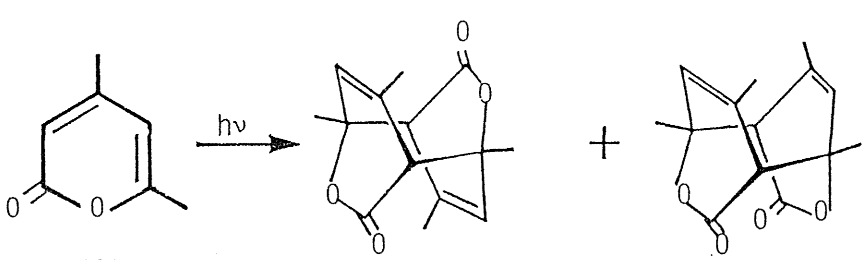
の場合同様，クロロホルム中の加熱により，(16b,e)は(18b,e)を，一方(17b,e)は(19b，e)及び(20b，e)を与えたこと，又，これらの^{1}H−NMRスペクトルは，(4a)の反応の成績体(6a)及び(14a)−(17a)の場合と，ピリドン環に由来するプロトンが全く同じパターンを示したことから，^{1}H−NMRを用いて，その構造を決定した。^{1}H−NMRデータは，Table 19(P.75〜79)に示した。又，(4b)の場合の成績体の^{1}H−NMRスペクトルをFig 8, 9に示した。

Table 4に示した様に，いずれの系に於いても，基質濃度の低下に伴ない二量体の異性体に対する割合〔D／I〕は減少した。

水溶性の(4a)及び(4b)の場合には，水溶液中の反応では，四種の〔4＋4〕二量体がすべて得られた。又，これらの四種の二量体の生成比はそれぞれの基質に於いて，基質濃度の変化とは無関係にほぼ一定であり，濃度依存性は認められなかった。

一方(4a)及び(4e)のエタノール及びベンゼン中の反応では，アンチ二量体(14a，e)及び(16a，e)のみを与え，シン二量体(15a，e)及び(17a，e)の生成は認められなかった。

この様な非水溶媒系の反応でアンチ二量体のみを与えるという例は，de Mayoらによって，4, 6−ジメチル−2−ピロン(21)のベンゼン中の反応に於いて，〔4＋4〕アンチ二量体(22)及び(23)のみを与えると報告したものがある。[26)] (Schema 4)　しかし，これと水溶液中の反応との比較は行なわれていない。尚，このメカニズムについては，今後の検討を要する。



(21)　(22)　(23)

Schema 4

第二節　ＳＬミセル系に於けるＮ－アルキル－２－ピリドン類の光二量化反応

前述した様に，酵素反応に於ける配向性を，ミセル効果に期待し，反応場に於けるミセル－基質の相互作用を詳細に検討すると同時に，反応制御を目指し，Ｎ－アルキル－２－ピリドン類を用いてミセル系での光二量化反応を検討した。すなわち，Ｎ－ドデシル－２－ピリドン（４ｅ）の様な分子内に疎水性基として長鎖のアルキル基と，親水性基としてのピリドン環の両親媒性基を持つ基質をミセルに可溶化し，反応を行なった場合に，Fig.10 に示した様な，ピリドン環をミセル表面に，アルキル鎖をミセル内部に向けた界面活性剤同様の配向性によって，単一溶媒系での反応に比べて，シス二量体の生成比の増加が期待されることから，有機溶媒系（非水系）では得られないシス－シン二量体，及び全体として生成比の低いシス二量体の，ミセルの配向性による生成比増加を目指し，種々のアルキ

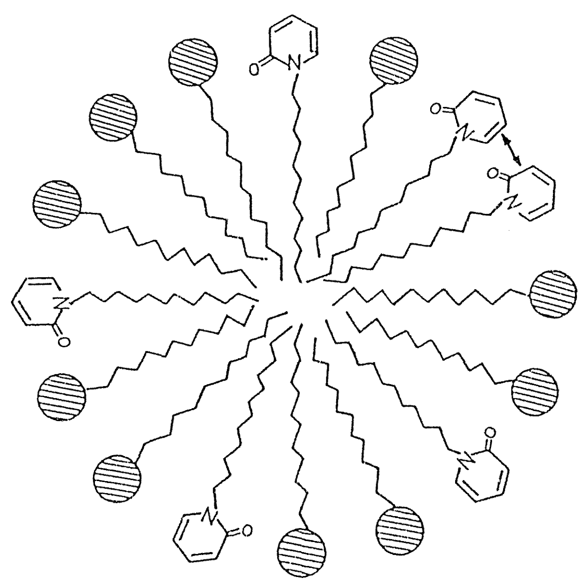
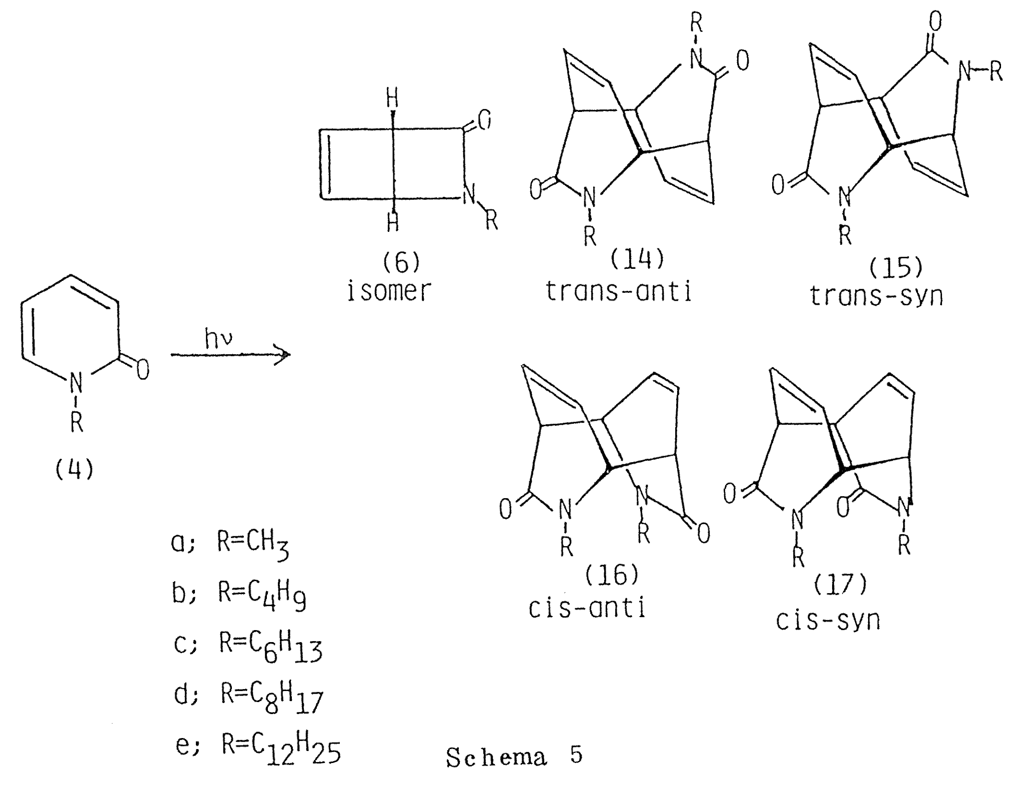


Fig 10

ル鎖の基質を選び，水に難溶性の基質として（4c－e)，又，水溶性基質として（4a，b）を用いて，ミセル系に於ける光反応を検討した。[27]

ミセル系としては，アニオン性界面活性剤ラウリル酸のナトリウム塩（ＳＬ）の３％水溶液を用いた。反応は各基質を３０－１７０ｍＭの濃度範囲（１７０ｍＭは（4e）の飽和濃度）で３％ＳＬ水溶液に可溶化したものについて，前節の，Ｎ－アルキル誘導体の場合と同条件下での光照射により行なった。反応後，少量の５％塩酸を用いて反応溶液を酸性とした後，塩化メチレンで抽出し，アルミナカラムにより，ラウリル酸を除いたものについて，シリカゲル薄層分離を行ない，それぞれについて，五種の成績体を分離した。（Schema 5） 新しく得られた成績体（6c，d)，(14c，d)－(17c，d)，(15e)，及び（17e）の構造は，前節の（4b）の場合同様に，^{1}H－ＮＭＲを用いて決定した。



Schema 5

Table 5 Photoreaction of (4c), (4d), and (4e).

Compd.	Medium (solv.)	Concn. (mM)	Conversion (%)[a)]	Dimers (%)[b)]	D/I[c)]	Distribution of dimers (%)[d)] t-a	t-s	c-a	c-s	cis : trans
(4c)	Micelle 3%aq.SL	170	90	70	5.4	75	3	8	14	22:78
		100	100	67	4.8	66	6	9	19	28:72
		30	100	51	1.1	60	8	6	26	32:68
(4d)	Micelle 3%aq.SL	170	90	68	5.2	75	4	7	14	21:79
		60	95	53	1.6	61	6	9	24	33:67
		30	100	43	0.9	58	7	8	27	35:65
(4e)	abs. EtOH	167	99	30	1.3	73	0	27	0	27:73
		100	87	23	0.8	72	0	28	0	28:72
		34	92	23	0.4	72	0	28	0	28:72
	abs. Benzene	100	96	24	0.9	73	0	27	0	27:73
		34	100	16	0.3	75	0	25	0	25:75
	Micelle 3%aq.SL	167	87	59	2.7	59	8	16	17	33:67
		100	93	38	1.3	58	6	13	23	36:64
		34	100	25	0.6	55	6	4	35	39:61

a) Based on the recovered starting compound.

b) Yield of dimers based on the conversion, the other isolated product was only isomer.

c) The ratio of the dimers to the isomer.

d) t-a : trans-anti, t-s : trans-syn, c-a : cis-anti, c-s : cis-syn.

Table 6 Photoreaction of (4a) and (4b).

Compd.	Medium (solv.)	Concn. (mM)	Conversion (%) a)	Dimers (%) b)	D/I c)	Distribution of dimers (%) d) t-a	t-s	c-a	c-s	cis : trans
(4a)	H_2O	170	94	84	6.6	67	1	22	10	32:68
		100	97	61	3.5	65	2	22	11	33:67
		32	95	52	1.6	62	3	22	13	35:65
	Micelle 3%aq.SL	170	88	68	8.1	62	2	24	12	36:64
		100	91	77	5.9	63	2	22	13	35:65
		32	100	43	1.3	59	3	25	13	38:62
(4b)	H_2O	170	93	76	4.2	61	4	19	16	35:65
		100	100	74	3.9	60	4	19	17	36:64
		30	100	51	1.2	62	3	18	17	35:65
	Micelle 3%aq.SL	170	100	70	4.1	63	5	16	16	32:68
		100	100	67	2.8	61	4	14	21	35:65
		30	87	51	1.6	59	4	15	22	37:63

a), b), c) and d) Refer to Table 5.

Table 7 Solubilities of (4c), (4d) and (4e)

Compd.	alkyl chain	H_2O (M)	3%aq.SL (M)
(4c)	C_6H_{13}	2.8×10^{-2}	3.2×10^{-1}
(4d)	C_8H_{17}	3.0×10^{-3}	2.2×10^{-1}
(4e)	$C_{12}H_{25}$	3.8×10^{-5}	1.7×10^{-1}

^{1}H−NMRデータはTable 19 (P.75〜79)に示した。反応の結果をTable 5及びTable 6に，又，対照として同条件下の単一溶媒系の結果も併せて示した。水に難溶性な(4c−e)の水及びミセルへの溶解度は，Table 7に示した。

Table 5に示した様に，ⅰ)水に最も難溶性な(4e)に於いて，有機溶媒中での反応に比較して，ミセル系では，同濃度に於いて二量体の生成比は増加した。ミセル系では，アンチ二量体(14e)及び(16e)の生成比は，有機溶媒中の反応に比べ減少し，有機溶媒中の反応では得られなかったシン二量体(15e)及び(17e)を与えた。ⅱ)ミセル系での(4c−e)の反応に於いて〔D／I〕は基質濃度の低下と共に低下した。又，これは，(4c)>(4d)>(4e)の順であった。ⅲ)さらに，ミセル系での(4c−e)の反応に於いて，シス−シン二量体(17)が基質濃度の低下に伴ない増加した。又，シス二量体(16)及び(17)のトランス二量体(14)及び(15)に対する割合は基質濃度の低下に伴ない増加した。しかし主成績体はいずれの場合も，トランス−アンチ二量体(14)であった。これらの結果から次のことが考察される。

ⅰ)の結果から，(4e)のミセル系の反応に於いて，有機溶媒中の反応の場合に比べ二量体の生成比が増加したのは，ミセルの濃縮効果によるものであると考えられる。又，ミセル系に於いて，前述(第一節)した様に，水溶液中でのみ得られたシン二量体(15e)及び(17e)が得られたことから，ミセル系での(4e)の反応場は水溶液と類似の環境であることが示唆される。又ⅱ)の結果から，〔D／I〕の濃度依存性は，単一溶媒系の二量化反応の場合と同様のものと考えられ，一方，基質間の〔D／I〕の順序は，アルキル鎖が長くなる程〔D／I〕が減少している。(Fig. 11)　ⅲ)の結果から，シス−シン二量体(17c−e)の生成比に関して濃度依存性が認められたのは，両親媒性基質としての(4c−e)が親水性部としてのピリドン環をミセル表面に向けたFig.10に示した様な配向性により，もたらされたものであると考えられる。

しかしながら，ミセル系のいずれの場合に於いても主成績体は，有機溶媒系同様トランス−アンチ二量体(14)であったことは，以下の理由によるものであると考えられる。

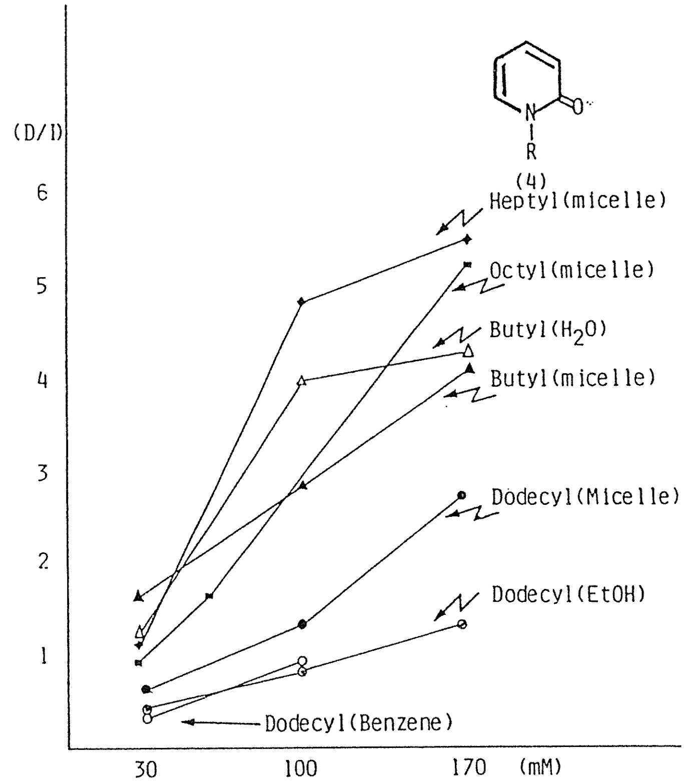


Fig.11 The D/I vs. thc concentration of (4)

第一に，ミセル内部は静的でも剛直でもなく，可溶化された物質でも比較的大きな易動性を持ち，[28] ミセル形成の場合と同様に可溶化も静的ではなく動的平衡状態であること。またミセル中での基質の滞留時間は約10^{-6} sec程度との報告もある。[29] 第二に，Table 7に示した様に（4c－e）は水に対しては非常に溶け難い化合物であるが，用いたミセル系には同じ10^{-1} Mの溶解度を示し，又，ミセル内部の炭化水素部と同様の環境と考えられるシクロヘキサンには，（4c－e）はすべて可溶であることから，（4c－e）は親水性基としてのアミドを有してはいるものの，分子全体としてはかなり疎水性が大きい基質と考えられる。これらのことから，ミセル内に可溶化された（4c－e）は，その多くが配向性を持たずに存在しており，その結果トランス－アンチ二量体（14）が有機溶媒系同様に主成績体として得られたものと考えられる。

又，その可溶化位置は，シン二量体が得られたことから，水の存在する環境で

あると考えられ，ミセル内部の疎水領域でも，比較的ミセル表面に近い位置と考えられる。

ミセルの構造については，これまでHartleyモデル[30]が一般的であったが,最近，Menger[31]はミセルの構造について，CPKモデルを用いて立体的に検討した結果,ミセルはHartleyモデルから予想されるよりもはるかに隙間だらけであり,そこには水分子が入り込み，("aqueous-grooves"と呼ばれている)ミセル内でも炭素数が表面から6個程度のところまでは，水存在下の環境にあることを，又，ミセル中心部程，炭化水素の密度が高くなることから，ピレンの様な親水性基を全く持たない化合物でも，このミセル内の水存在下の比較的表面近く(Stern region)に取り込まれることを報告している。

これらのことから，(4c-e)はFig.12に示した様な，比較的ミセル表面近く(Stern region)に配向性を持たずに可溶化されているものと考えられる。

又，シス二量体のトランス二量体に対する生成比〔C/T〕は，Fig.13に示した様に，水あるいはエタノールの単一溶媒系での反応では〔C/T〕は基質に対

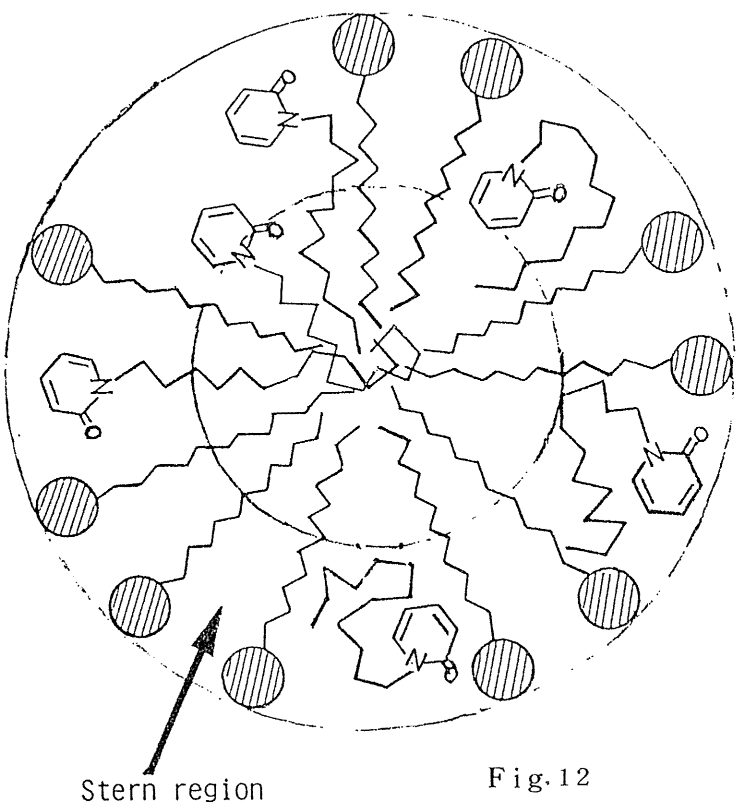


Fig.12

する濃度依存性が認められないが，ミセル系に於いては明らかに基質濃度の低下に伴ない増加しており，顕著な濃度依存性が認められた。この濃度依存性は(4c)及び（4d）に於いて，特に顕著に認められ，Fig.12 の様な可溶化状態の中でも，一部 Fig.10 に近い状態にあるためにこの様な配向性が得られたものと考えられる。（4e）の場合には，アルキル鎖が長く分子全体が長くなるため，Fig.12がより優先するものと考えられる。

一方，Table 5, 6 に示した様に，水溶性の（4a）及び（4b）の場合には，（4b）のミセル系での反応に於いて，（4c－e）の場合に比べて，アルキル鎖が短かくなっているにもかかわらず，二量体の生成比は減少した。これは（4b）が水溶性であることから，ミセル系に於いても，バルク相の水相への遊離が大きいと考えられるため，ミセルによる濃縮効果はあまり得られなかったためと考えられる。しかしながら（4b）のシクロヘキサンへの溶解度は 6.6×10^{-2} Mであり，わずかではあるが疎水性としての効果が期待される。Fig.13 に示した様に（4b）に於いても，〔C／T〕に濃度依存性が認められ，ミセルに可溶化された（4b）

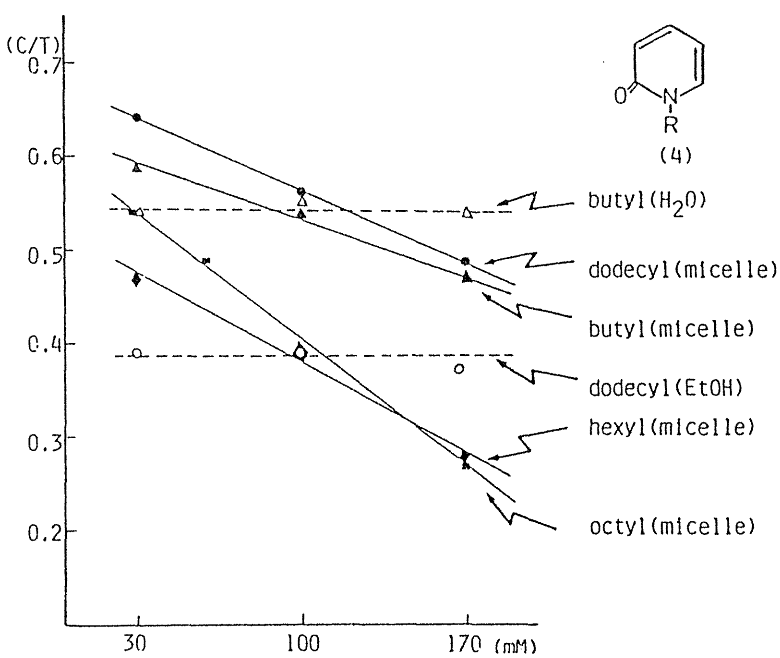


Fig. 13 The C/T vs. the concentration of (4).

は一部（4c-e）同様Fig.10に示した状態に近い状態にある結果，配向性が得られたものと考えられる。

これに対して，最小のアルキル鎖を持つ（4a）の場合には，ミセル系に於いて〔C／T〕に濃度依存性は認められなかった。

第三節　ＣＴＡＢミセル系に於ける Ｎ－ω－カルボキシアルキル－２－ピリドン類の光二量化反応

前節のＮ－アルキル－２－ピリドン類の場合のミセルによる配向性は，アルキル鎖がオクチル及びヘキシルの場合に，ラウリル及びブチルの場合より大きく認められたが，これは，ピリドン環の親水性基としての認識が十分ではないなどの理由により，満足すべき結果ではなかった。

そこで，更に反応場としてのミセルによる配向性を上げることを検討し，ピリドン環のアミドよりも，より親水性基であるカルボキシル基をＮ－アルキル鎖の末端に持たせ，このカルボキシル基との強い静電相互作用を期待し，界面活性剤として，カチオン性界面活性剤ヘキサデシルートリメチルアンモニウムーブロマイド（ＣＴＡＢ）を用いたミセル系での光反応に着目した。

すなわち，Fig.14 に示した様に基質のカルボキシル基が，ミセル表面に於いて界面活性剤のイオンヘッドグループとの静電相互作用により強く引きつけられ，ピリドン環をミセルコアに向けた，前節の (4b-e) の場合とは逆向きのより効果的な配向性が期待され，光反応に於いて，シス二量体のより大きな生成比増加が期待される。そこでメチレン鎖の異なる基質，(4f-h) を用いてＣＴＡＢミセル系での光二量化反応に於ける配向性を検討した。[32]　(Schema 6)

反応は，それぞれの基質を 0.1 M ＣＴＡＢ水溶液に可溶化し，前節のＮ－アルキル誘導体の場合同様の条件下で反応を行なった。対照として水及びエタノール中の反応も同条件下で行なった。反応後，ミセル系については，イオン交換樹脂を用いて，ＣＴＡＢを除去し，異性体 (6f-h) を，また二量体 (14f-h)－(17f-h) はメチルエステルとしてシリカゲル薄層分離によって単離した。成績体 (6f-h) 及び (14f-h)－(17f-h) の構造は，前述したＮ－アルキル体同様 ^{1}H－NMRを用いて決定した。
反応の結果をTable 8 に，^{1}H－NMRデータをTable 19 (P.75～79) に示した。

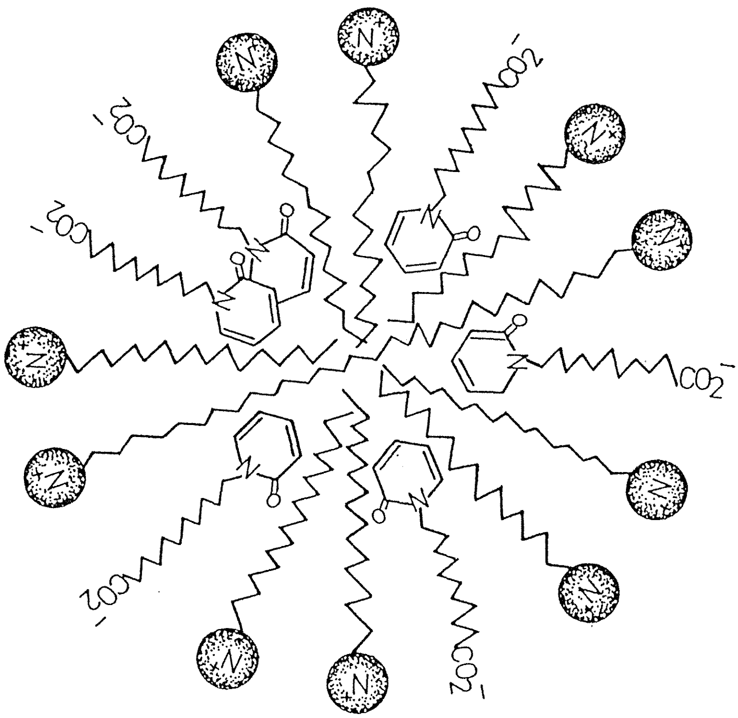
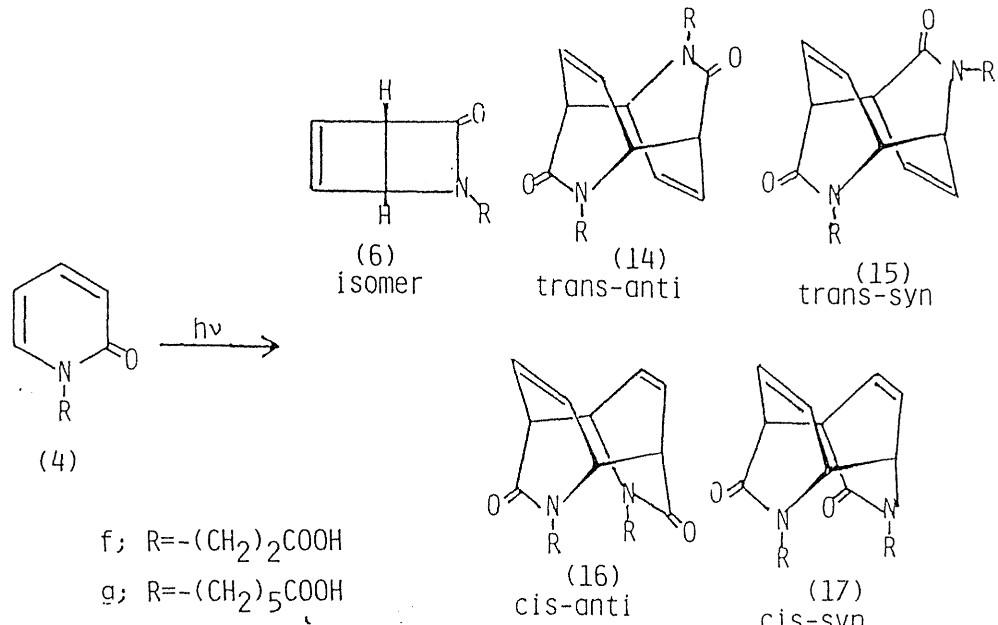


Fig.14



f; R=-$(CH_2)_2$COOH

g; R=-$(CH_2)_5$COOH

h; R=-$(CH_2)_{10}$COOH

Schema 6

Table 8 Photoreaction of (4f), (4g) and (4h).

Compd.[a]	Medium (solv.)	Concn. (mM)	Conversion (%)[b]	Dimers (%)[c]	D/I[d]	Distribution of dimers (%)[e] t-a	t-s	c-a	c-s	cis : trans
(4f)	abs. EtOH	100	80	37	1.7	75	0	25	0	25:75
		22.4	100	41	1.2	85	0	15	0	15:85
		7.2	100	7	0.1	100	0	0	0	0:100
	H_2O	100	94	56	3.3	71	2	13	14	27:73
		22.4	83	39	1.0	79	0	8	13	21:79
		7.2	92	16	0.3	84	0	0	16	16:84
	Micelle 0.1M aq. CTAB	22.4	93	26	0.7	50	0	27	23	50:50
		7.2	100	16	0.3	51	0	23	26	49:51
(4g)	Micelle 0.1M aq. CTAB	22.4	100	26	1.1	62	0	25	13	38:62
		7.2	100	19	0.4	65	0	21	14	35:65
(4h)	abs. EtOH	100	81	36	0.8	81	0	19	0	19:81
		22.4	100	17	0.3	81	0	19	0	19:81
		7.2	90	5	0.1	100	0	0	0	0:100
	H_2O[f]	100	100	38	1.1	62	0	22	16	38:62
		22.4	100	45	1.0	66	0	18	16	34:66
		7.2	100	15	0.2	83	0	0	17	17:83
	Micelle 0.1M aq. CTAB	22.4	100	38	0.9	70	0	15	15	30:70
		7.2	90	15	0.2	91	0	0	9	9:91

a) The solubilities of (4f), (4g) and (4h) in water are 2.5×10^{-1}, 2.3×10^{-1} and 7.2×10^{-5}M, respectively.

b) Based on the recovered starting material.

c) Yield of dimers, based on the conversion, the other isolated product was only isomer.

d) The ratio of dimers to the isomer.

e) t-a: trans-anti, t-s: trans-syn, c-a: cis-anti, c-s: cis-syn.

f) Used as the sodium salts on account of slight solubilities in water.

Table 8に示した様に，エタノール中での反応では，N－アルキル誘導体の場合同様にアンチ二量体（14f-h）及び（16f-h）のみの生成が認められ，シン二量体（15f-h）及び（17f-h）の生成は認められなかった。しかし，水溶液中の反応に於いては，アンチ二量体の生成に加えてシン二量体の生成も認められた。又，エタノール中及び水溶液中共に基質濃度の低下に伴ないトランス二量体の生成比は増加した。

一方，ミセル系に於いては，（4f）の場合にトランス二量体と同量のシス二量体が得られ，水溶液中の反応に比べ，シス－アンチ二量体（16f）及びシス－シン二量体（17f）の生成比が大きく増加した。又，基質のメチレン鎖が長くなるとシス二量体の生成比は減少した。これは，基質濃度7mMの場合に顕著に現われている。すなわち，メチレン数が2個の（4f）ではシス二量体49％，5個の（4g）では35％，更に10個の（4h）では9％とメチレン数の増加に伴ないシス二量体の生成比は大きく減少した。この様な結果は，先のN－アルキル体(4a-e)と比較すると，非常に興味深い結果である。すなわち，前節の（4a-e）の場合には，アルキル鎖の長い基質に於いてシス二量体の生成比に増加が見られたのに対して，この様にメチレン鎖の最も短い（4f）について非常に大きな配向性が得られたことである。又ミセル系では，いずれの場合にもシス－シン二量体を与えた。これらの結果より次のことが考察される。

メチレン鎖が10個の（4h）の場合，水への溶解度は7.2×10^{-5}Mで水に対して非常に難溶性であり，又，シクロヘキサンへの溶解度は10^{-3}M以下であり，シクロヘキサンにも溶け難いことから，N－アルキル誘導体（4c-e）（アルキル：C_6-C_{12}）がシクロヘキサンに可溶なのに比べて，カルボキシル基が親水性基として，強く作用していることが示唆される。このことから，（4h）はFig.14に示した様に，カルボキシル基は，強くミセル表面に引きつけられ，ピリドン環をミセル内部に向けた配向性が期待されるが，シス二量体の生成比は，最小であり，70－90％のトランス二量体を与えたのはFig.15-Aに示した様な，ミセル内の炭化水素部分で（4h）はメチレン鎖が長いためにピリドン環が自由に動くたであると考えられる。

又，（4h）はミセル系で22.4mMでシス－アンチ二量体（16h）とシス－シン二量体（17h）は同じ生成比であり，7.2mMでは，シス－シン二量体（17h）

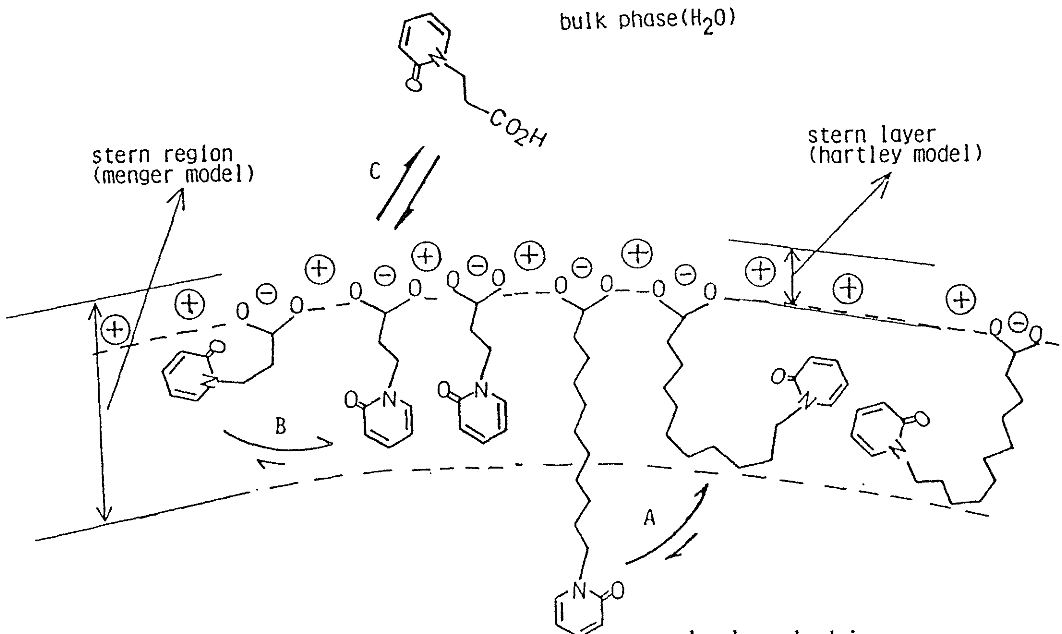


Fig.15

のみを与えた。これは，(4h)の水溶液中の反応と類似していることから，(4h)のミセル系での反応場は，水溶液類似の環境であると考えられ，前節で述べたMengerの報告[31)]にある"aqueous grooves"による水存在下の"Stern region"がピリドン環の反応場であることを示唆するものである。(Fig. 15)

一方，メチレン鎖の短い(4f)の場合には，そのカルボキシル基の作用によりミセル表面に引きつけられ，又，メチレン鎖が短いため(4h)の場合の様なミセル内でのピリドン環の動きがなく，Fig.15−Bに示した様な効果的な配向性によりシス二量体の生成比が極めて大きく増加したと考えられる。しかし，(4f)は水への溶解度は2.5×10^{-1} Mで比較的大きく，バルク相への遊離度も大きいと考えられる(Fig.15−C)ことから，(4f)の場合，バルク相での配向性を持たない反応によりトランス二量体が生成したものと考えられる。

以上のことから，メチレン鎖は短く，ピリドン環はミセル表面近くに位置する状態にミセルに取り込まれることが配向性を増大し，シス二量体の生成に有利となるものと考えられる。

第四節　ＣＴＡＢミセル系に於ける Ｎ—２′—カルボキシエチル—４—アルキル—２—ピリドン類の光二量化反応

前節で述べた様に，メチレン鎖の短い（4f）に於いて，極めて大きな配向性が認められた。しかし，この基質ではバルク相での反応などによりシス二量体と同量のトランス二量体の生成も認められた。

そこで，（4f）で得られた配向性をさらに完全なものとする目的で（4f）の分子構造を再検討した。すなわち，（4f）のバルク相への遊離を抑え，さらにミセル表面でピリドン環をミセル内部に向かせることにより，シス二量体生成への配向性は完全なものとなることが期待される。この様な配向性を得るには，ミセル表面からのピリドン環の位置を変えずに，ピリドン環の先により疎水性な構造が必要と考えられる。この観点から，（4f）のピリドン環の4-位に疎水性基として，アルキル基を導入したＮ－２′－カルボキシエチル－４－アルキル－２－ピリドン誘導体（4i）及び（4j）を基質として，Fig.16 に示した様な完全なる配向性を期待し，ＣＴＡＢミセル系での反応に於ける配向性を検討した。[32]（Schema 7）

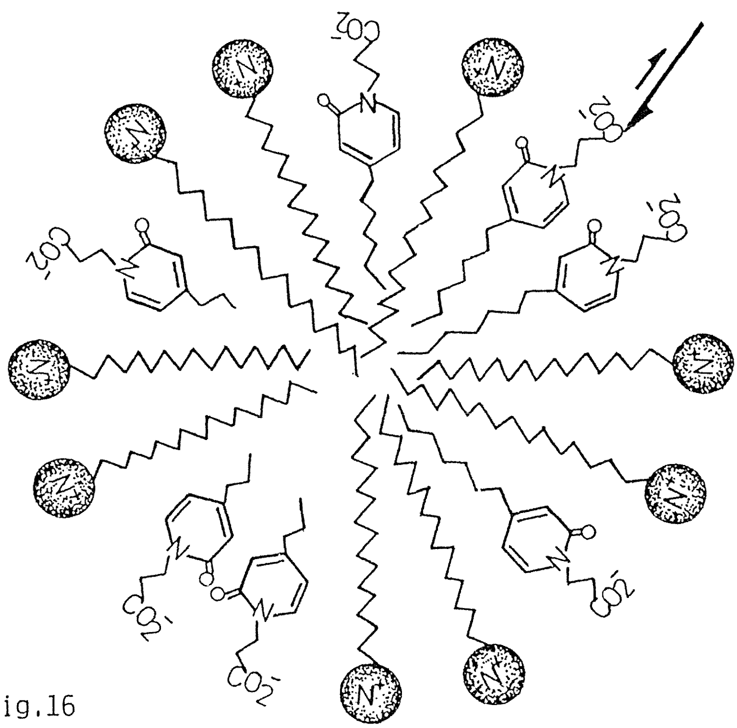
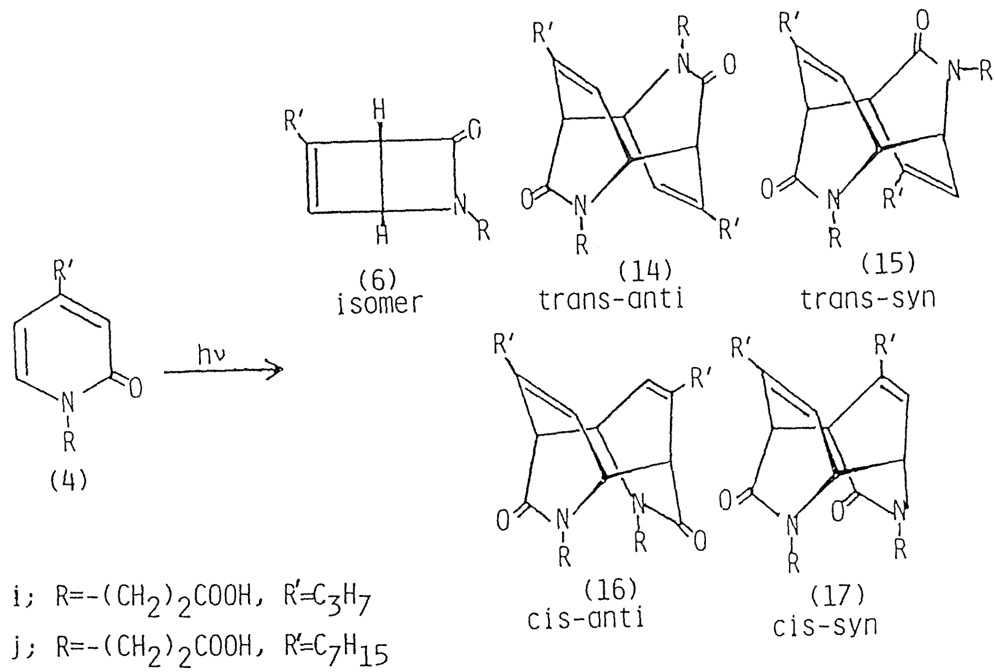


Fig.16

(4i)及び(4j)の水への溶解度はそれぞれ 7.8×10^{-3}，及び 4.0×10^{-5} Mであり，対照として行なった水溶液の反応では，Na塩として用いた。反応，分離精製及び成績体の構造決定は前節同様に行なった。^{1}H－NMR データは Table 19 (P.75～79)に示した。反応の結果をTable 9に示した。

Table 9に示した様に，ⅰ)エタノールの反応に於いて，(4i)の場合，100 mMで二量体の収率は12％でトランス－アンチ二量体(14i)であり，22.4mMでは異性体(6i)のみを与え二量体の生成は認められなかった。又，(4j)の場合には，100mMですでに二量体の生成は認められなかった。ⅱ) 水溶液中の反応では，(4i)及び(4j)の場合共，四種の二量体の生成が認められ，特にこれまでの基質(4a－h)に比べて，トランス－シン二量体(15i, j)が大きな生成比を与えた。ⅲ) ミセル系に於いては，(4i)の場合22.4mMでトランス二量体14％に対してシス二量体86％と大きく生成比が逆転した。又，15 mM以下の濃度では，シス二量体が100％の生成比を与えた。(4j)の場合には，22.4mMに於いてすでにシス二量体100％の生成比を与えた。以上の結果から次のことが考察される。



Schema 7

Table 9 Photoreaction of (4i) and (4j).

Compd. a)	Medium (solv.)	Concn. (mM)	Conversion (%) b)	Dimers (%) c)	D/I d)	Distribution of dimers (%) e) t-a	t-s	c-a	c-s	cis : trans
(4i)	abs. EtOH	100	59	12	0.2	100	0	0	0	0:100
		22.4	100	0	0	0	0	0	0	— h)
	H_2O	500 f)	77	71	2.8	46	14	28	12	40:60
		22.4 f)	98	16	0.2	48	24	14	14	28:72
		7.2	96	3	~0	79	21	0	0	0:100
	Micelle 0.1M aq. CTAB	22.4	95	29	— g)	14	0	49	37	86:14
		15.0	84	17	0.3	0	0	65	35	100:0
		7.2	100	13	— g)	0	0	44	56	100:0
(4j)	abs. EtOH	100	66	0	0	0	0	0	0	— h)
	H_2O	22.4 f)	97	21	0.3	43	16	26	15	41:59
	0.1M aq. CTAB	22.4	100	12	— g)	0	0	61	39	100:0

a) The solubilities of (4i) and (4j) in water are 7.8×10^{-3}M and 4.0×10^{-5}M, respectively.

b) Based on the recovered starting material.

c) Yield of dimers based on the conversion, the other isolated product was only isomer.

d) The ratio of dimers to the isomer.

e) t-a:trans-anti, t-s:trans-syn, c-a:cis-anti, c-s:cis-syn.

f) Used as the sodium salts on account of slight solubilities in water.

g) The isomer was not isolated.

h) Only isomer was obtained.

ⅰ)の結果から，前節の（4f）に比べて二量体の収率が非常に低下しているのは，（4i）及び（4j）の4位のアルキル基による立体障害によるものであると考えられる。ⅱ）の結果から，（4a－h）に比べ最高のトランス－シン二量体（15i，j）の生成比を与えたのは，生成した（15i，j）の構造に於いて，トランス二量体については，トランス－アンチ二量体（14i，j）の方がトランス－シン二量体（15i，j）よりも，4位のアルキル基とカルボキシエチル基との相互関係が大きな立体障害をもたらすことが分子模型から示唆される。この理由により水溶液中では，生成した二量体の立体障害の少ないトランス－シン二量体（15i，j）の生成比が増加したものと考えられる。ⅲ）の結果から，ミセル系に於いてシス二量体が選択的に100％の生成比で得られたことは，4－位にアルキル基を導入したことにより，Fig. 16に示した様な極めて効果的な配向性により，シス二量体生成への完全な選択性が得られたためであると考えられる。

又，ミセル系でのシス－アンチ二量体の生成比は大きく，特に4位に長いアルキル鎖を導入した（4j）の場合には，60％の生成比を与えた。これは，生成した二量体の構造に於いて，シス－アンチ二量体（16i，j）の方がシス－シン二量体（17i，j）よりも置換基間の相互関係が少ないためとも考えられるが，前節のTable 8に認められる様に長い側鎖を持つ（4h）のシス二量体では，エタノール中ではシス－アンチ二量体（16h）のみを与え，水溶液，ミセル系共に22.4mMではほぼ同量，7.2mMでは立体障害の大きいと考えられるシス－シン二量体（17h）のみを与えたことから，二量体の構造についての相互関係よりも，溶媒効果に影響されると考えられる。

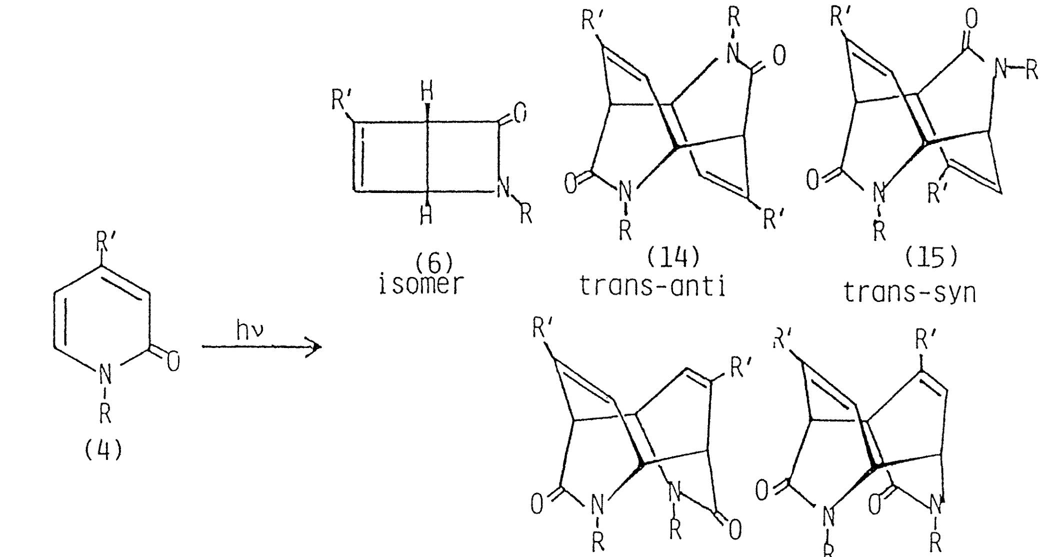
すなわち，（4f）ではミセル系に於いて，シス－アンチ二量体（16f）及びシス－シン二量体（17f）がほぼ同量得られているのに対して，（4i，j）では，シス－アンチ二量体（16i，j）がシス－シン二量体（17i，j）より大きな生成比を与えたのは，ミセル系に於いて（4i，j）が（4f）よりも，より非水的な環境の反応場に存在していることを示唆するものであり，さらにトランス体を全く与えなかったことから，Fig.16に示したピリドン環をミセルコアに向けた完全な配向性を強く示唆するものである。

第五節　逆ミセル系に於けるN－ω－カルボキシアルキル－2－ピリドン類及びその4－アルキル誘導体の光二量化反応

多くの両親媒性基質は，無極性溶媒中数分子または数十分子からなる集合体を形成する。この集合体は構成する分子の配向が，水溶液系ミセルとは逆なので逆ミセルと言われる。[33] この集合体についての詳しいデータが報告されてから，[34] まだ10年程であり比較的新しい。この逆ミセルは，一定量の水をその中心部に可溶化し，この可溶化された水は通常の溶媒としての水とはかなり違うことが明らかにされており，より効果的な酵素反応のモデルとして用いられている。[35] すなわち，酵素モデル系としては非極性環境の中に造られた極性場として意義がある。この様な逆ミセル系を酵素類似の反応場として有機合成に応用した場合，ミセル内に取り込まれた反応種は，ミセル中心の極性部に強く濃縮され，その結果様々な反応の加速性及び選択性が期待される。逆ミセルによる酵素的機能の注目される研究は，1972年 Fendlerらによって行なわれた2, 3, 4, 6－テトラメチル－α－D－グルコースの変旋光の加速効果[36]がはじまりであるが，その他に水溶液系ミセルの場合同様に，ほとんどが加水分解反応に示される。[33]

そこで著者は，逆ミセル系での光反応が行なわれていないことから，先に述べた水溶液系ミセルの場合同様の目的で，すなわち酵素類似の反応場としての逆ミセルの有機合成化学への応用として，そのミセル効果を検討することにより，反応制御を目指し逆ミセル系での光二量化反応を行なった。[32]

反応は，N－ω－カルボキシアルキル－2－ピリドン（4f－j）を基質とし，逆ミセル系としては，すでにその形成について検討されている系[37]の両親媒性分子（界面活性剤）を用い，ドデシルアミン酢酸塩（0.12M）－ドデシルアミン（0.12M）－水（0.69M）－シクロヘキサンを使用した。（Schema　8）ドデシルアミンは基質のカルボキシル基との相互作用を目的として使用した。反応は前節と同条件で行なった。反応後，イオン交換樹脂を用いてドデシルアミンを除き，二量体（14）－（17）をメチルエステルとして，シリカゲル薄層分離により分離した。反応の結果をTable 10に示した。又，対照としてエタノール及び水溶液中の



(4) → hν → (6) isomer, (14) trans-anti, (15) trans-syn, (16) cis-anti, (17) cis-syn

f; R =-$(CH_2)_2COOH$, R′=H
g; R =-$(CH_2)_5COOH$, R′=H
h; R =-$(CH_2)_{10}COOH$, R′=H
i; R =-$(CH_2)_2COOH$, R′=C_3H_7
j; R =-$(CH_2)_2COOH$, R′=C_7H_{15}

Schema 8

データを併せて示した。

Table 10 から次の結果が認められた。

まず，(4f-h)に於いては，i)いずれの場合にもエタノール，及び水溶液の反応に比べ逆ミセル系では二量体の収率が増加した。又，これは低濃度な程(7.2 mM)顕著であった。 ii)(4f)の場合，エタノール及び水溶液の反応に比べ逆ミセル系でのシス二量体(16f)及び(17f)の生成比が大きく増加した。一方(4h)の場合には，水溶液中の反応に比べシス二量体の生成比は減少した。又，逆ミセル系での二量体の生成比は基質のメチレン鎖の増加に伴なって減少した。iii)逆ミセル系に於いて，(4f)及び(4g)の場合にはシス－アンチ二量体(16f，g)及びシス－シン二量体(17f，g)を与えたが，(4h)の場合にはシス－アンチ二量体(16h)のみを与えシス－シン二量体(17h)は与えなかった。以上の結果から次のことが考察される。

i)の結果は，(4f)及び(4g)については，Fig.17に示した様な逆ミセル中

Table 10 Photoreaction (4f), (4g), (4h), (4i) and (4j) in reversed micellar system.

Compd. [a]	Medium (solv.)	Concn. (mM)	Conversion (%) [b]	Dimers (%) [c]	D/I [d]	Distribution of dimers (%) [e]				cis : trans
						t-a	t-s	c-a	c-s	
(4f)	abs. EtOH	100	80	37	1.7	75	0	25	0	25:75
		22.4	100	41	1.2	85	0	15	0	15:85
		7.2	100	7	0.1	100	0	0	0	0:100
	H_2O	100	94	56	3.3	71	2	13	14	27:73
		22.4	83	39	1.0	79	0	8	13	21:79
		7.2	92	16	0.3	84	0	0	16	16:84
	Reversed micelle	22.4	96	45	1.5	58	2	16	24	40:60
		7.2	100	33	0.9	53	0	21	26	47:53
(4g)	Reversed micelle	22.4	87	44	1.1	56	11	15	18	33:67
		7.2	100	27	0.9	58	0	18	24	42:58
(4h)	abs. EtOH	100	81	36	0.8	81	0	19	0	19:81
		22.4	100	17	0.3	81	0	19	0	19:81
		7.2	90	5	0.1	100	0	0	0	0:100
	H_2O [f]	100	100	38	1.1	62	0	22	16	38:62
		22.4	100	45	1.0	66	0	18	16	34:66
		7.2	100	15	0.2	83	0	0	17	17:83
	Reversed micelle	22.4 [i]	90	50	2.2	77	0	23	0	23:77
		7.2	97	28	1.0	85	0	15	0	15:85

Table 10 (continue)

Compd. a)	Medium (solv.)	Concn. (mM)	Conver-sion(%) b)	Dimers (%) c)	D/I d)	Distribution of dimers (%) e) t-a	t-s	c-a	c-s	cis : trans
(4i)	abs. EtOH	100	59	12	0.2	100	0	0	0	0:100
		22.4	100	0	0	0	0	0	0	— h)
	H_2O	500 f)	77	71	2.8	46	14	28	12	40:60
		22.4 f)	98	16	0.2	48	24	14	14	28:72
		7.2	96	3	~0	79	21	0	0	0:100
	Rever-sed micelle	22.4	96	22	0.4	21	0	51	28	79:21
		15.0	96	12	0.2	0	0	50	50	100:0
		7.2	100	7	—g)	0	0	64	36	100:0
(4j)	abs. EtOH	100	66	0	0	0	0	0	0	— h)
	H_2O	22.4 f)	97	21	0.3	43	16	26	15	41:59
	Rever-sed micelle	22.4	100	15	—g)	0	0	62	38	100:0

a) The solubilities of (4f), (4g), (4h), (4i) and (4j) in water are 2.5×10^{-1}, 2.3×10^{-1}, 7.2×10^{-5}, 7.8×10^{-3} and 4.0×10^{-5} M, respectively.

b) Based on the recovered starting material.

c) Yield of dimers, based on the conversion, the other isolated product was only isomer.

d) The ratio of dimers to the isomer.

e) t-a:trans-anti, t-s:trans-syn, c-a:cis-anti, c-s:cis-syn.

f) Used as the sodium salts on account of slight solubilities in water.

g) The isomer was not isolated.

h) Only isomer was obtained.

i) saturated solution.

心部に於いて，基質のカルボキシル基が強い静電相互作用により捕獲され，逆ミセル内への非常に強い濃縮効果の結果であると考えられる。 これは，前節のCTABの場合（Table 8）に比べても大きいことが示される。 ⅱ)の結果から（4f）の場合には，Fig.17−Aに示した様な効果的な配向性により，シス二量体の生成比が増加したものと考えられる。

一方，（4h）の場合にはメチレン鎖が長いため，ミセル内でのピリドン環の運動により（Fig.17−B）あるいはミセル間での平衡によって（Fig 17−C）トランス−アンチ二量体（14h）が主成績体となり，配向性には不利な状態にあることが示唆される。

この様な考察から，基質のメチレン鎖は短く，ピリドン環の動きが小さい程，配向性に有利となりより大きなシス二量体の生成比を与えたものと考えられる。ⅲ)の結果から，メチレン鎖の短い（4f）の場合に，シス−アンチ二量体（16f）に対して，シス−シン二量体（17f）の割合が多く得られたが，これはこの逆ミセル系のwater pool近傍が，（4f）の反応場であり，極性環境下で反応が行なわれていることを示唆している。

しかし，（4h）の場合には，反応場はミセル中心部からは離れた非水環境の反応場であることが示唆され，（Fig.17−B） その結果シス−シン二量体（17h）は得られず，シス−アンチ二量体（16h）のみが得られたものと考えられる。又，中間のメチレン鎖を持つ（4g）の場合は，逆ミセル系に於いて ⅰ〜ⅲ）の結果から，（4f）及び（4h）の中間の挙動を示したものと考えられる。

以上逆ミセル系に於いては，非常に強い濃縮効果が得られ，メチレン鎖の短い（4f）の場合に効果的な配向性により，シス二量体の生成比は，40−47％と大きいが，まだトランス体が主成績体である。これは，（4f）が比較的水溶性なため，逆ミセルのwater poolでの反応などによるためであると考えられる。

次に（4i）の結果は，Table 10に示した様に，水溶液中22.4mMでシス二量体28％，7.2mMではすべてトランス二量体であったのに対して，逆ミセル系では，22.4mMでシス二量体が約80％と非常に大きな生成比を示した。さらに15mM以下ではシス二量体は100％の生成比を示した。この結果は，（4i）が4位に疎水性基としてのプロピル基を有しているため，逆ミセル内部のミクロ界面に於いて，ピリドン環をミセルの疎水領域側に向けた配向性が極めて効果的

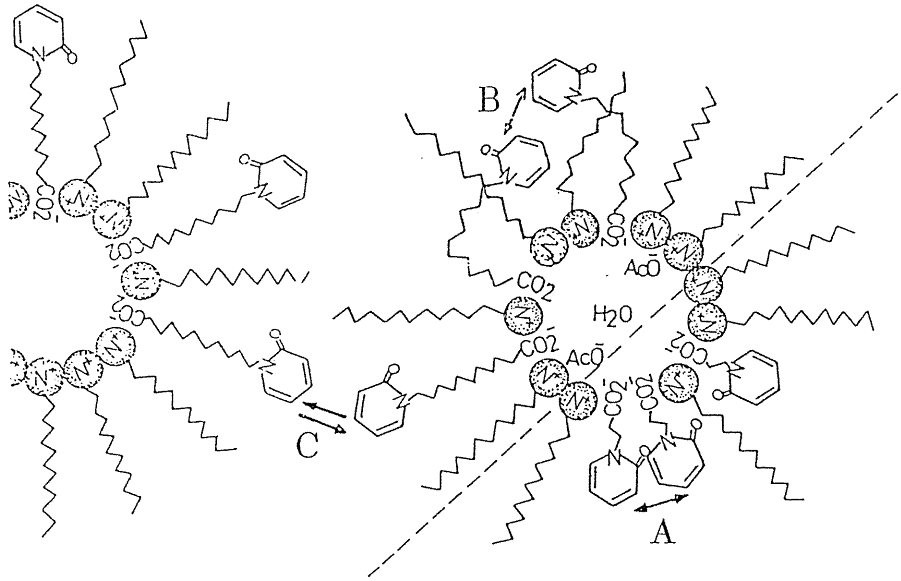


Fig.17 The proposal interaction of N-ω-carboxyalkyl-2-pyridones in reversed micelle.

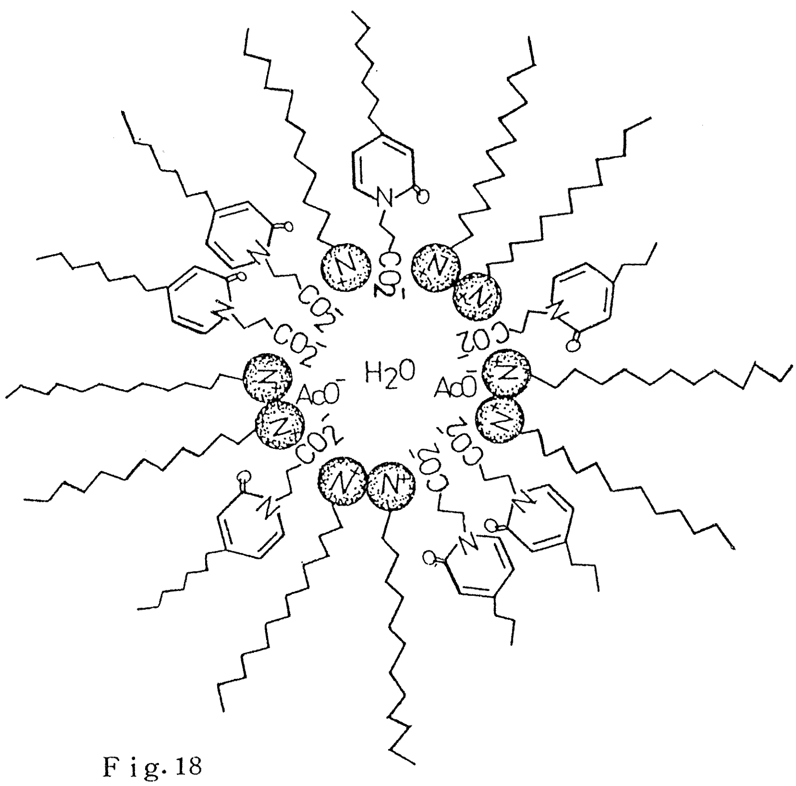


Fig.18

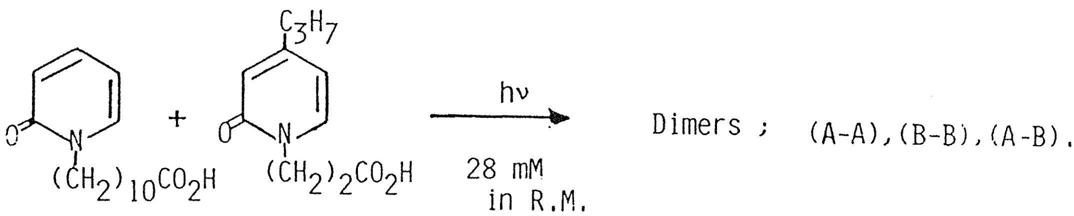
に得られたために，(4f)の場合の様な water pool 中での反応などが抑えられた結果と考えられる。(Fig 18)　又，これらのことは(4j)についても同様である。

Fendler らは,[38] 同種の界面活性剤を用いた逆ミセル系に於いて，両親媒性基質がその親水性及び疎水性に応じて逆ミセル内のミクロ相に分配し，親水性と疎水性が同時に働く場合には，逆ミセルの親水基界面に可溶化されることを報告している。これらのことからも，(4f)，(4g)，(4h)，(4i)及び(4j)が逆ミセル内に於いてFig. 17 及びFig. 18 に示した様な可溶化位置にあることが指示される。

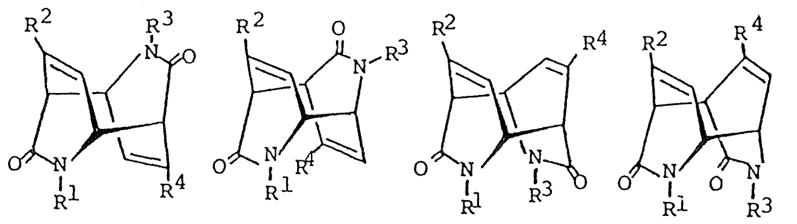
第六節　逆ミセル系に於けるN－ω－カルボキシアルキル－2－ピリドン誘導体の交差光反応

前節で述べた様に，逆ミセル系に於いては，CTABミセル系の場合よりも強い濃縮効果が得られ，その結果シス二量体の生成についてメチレン鎖の短い基質の場合に効果的な配向性が得られることが判明した。

そこで著者は，逆ミセル内での基質間及び基質－ミセルの相互作用を詳細に検討する目的で，逆ミセル系に於いて，配向性が得られなかった（4h）：(A)，及び効果的な配向性が得られた（4i）：(B）の逆ミセル系に於ける交差光二量化反



(A)　(B)
(4h)　(4i)



trans-anti　trans-syn　cis-anti　cis-syn
(14)　(15)　(16)　(17)

h; (A-A); $R^1=R^3=-(CH_2)_{10}COOH, R^2=R^4=H.$

i; (B-B); $R^1=R^3=-(CH_2)_2COOH,\ R^2=R^4=H.$

k; (A-B); $R^1=-(CH_2)_{10}COOH,\ R^2=H,\ R^3=-(CH_2)_2COOH,\ R^4=C_3H_7.$

Schema 9

応を検討した。（Schema 9） 反応は前節と同条件下で行なった。又，得られた新二量体（交差二量体：AB）は，N－アルキル誘導体の場合同様，^{1}H－NMRにより構造決定した。^{1}H－NMRデータはTable 19（P.75〜79）に示した。反応の結果はTable 11に示した。

Table 11の結果から，水溶液中の反応ではトランス－アンチ二量体（14）は（AA），（BB）及び（AB）の三種すべてを与え，交差二量体（AB）が最も大きな生成比を与えた。又，他の三種の二量体（15），（16）及び（17）については，（AA）及び（BB）すなわち（15－17h）及び（15－17i）の生成はほとんど認められず，（AB）（15－17k）のみを与えた。

これに対して，逆ミセル系に於いてはトランス－アンチ二量体（14）については，（AA）26%，（AB）32%を与えたが，メチレン鎖の短い（BB）は認められなかった。さらに，トランス－シン二量体（15）については，（AB）のみを与えた。一方，シス－アンチ二量体（16）については，メチレン鎖の長い（AA）の生成は認められなかったが，（BB）及び（AB）をそれぞれ10%及び7%与えた。同様にシス－シン二量体については，（AA）の生成は認められなかったが，（BB）及び（AB）をそれぞれ12%及び7%与えた。これらの結果より次のことが示唆される。

Table 11

		trans-anti			trans-syn			cis-anti			cis-syn		
		(AA)	(BB)	(AB)	(AA)	(BB)	(AB)	(AA)	(BB)	(AB)	(AA)	(BB)	(AB)
H_2O	a)	22	18	35	~0	~0	11	~0	~0	8	~0	~0	6
R.M.	b)	26	0	32	0	0	6	0	10	7	0	12	7

a), used as sodium salts. b), reversed micellar system.

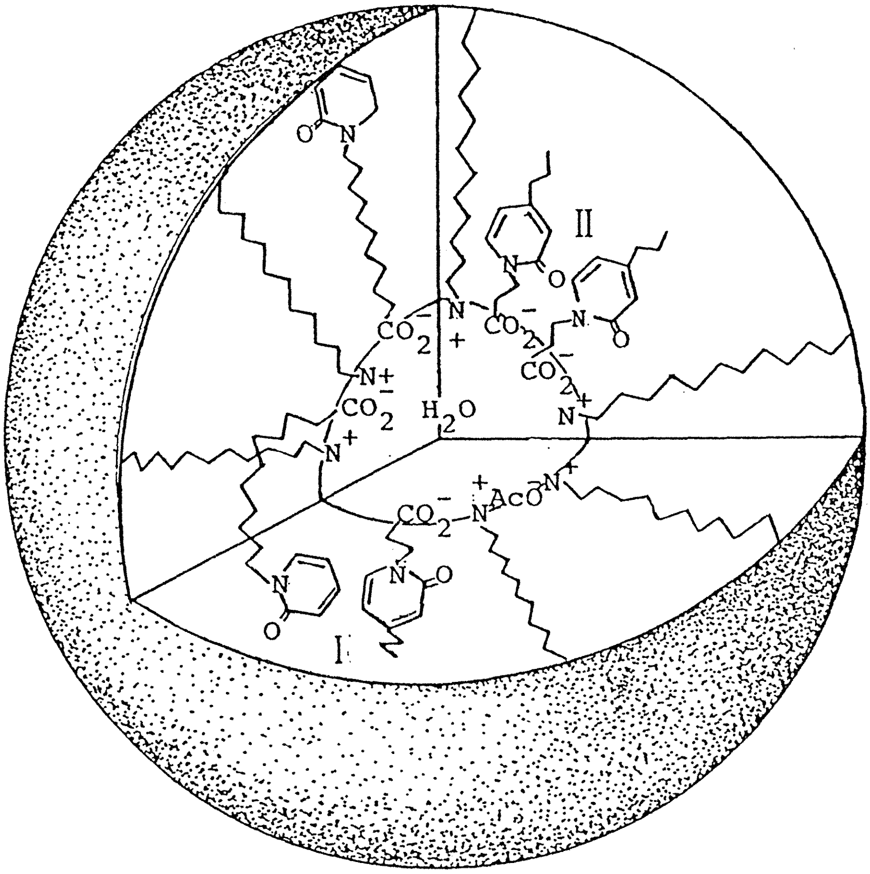


Fig. 19　The proposal interaction (4h) and (4i) in reversed micelle.

逆ミセル系に於いて，トランス－アンチ二量体（14）では，メチレン鎖の長い（ＡＡ）の生成が認められ，メチレン鎖の短い（ＢＢ）の生成が認められなかったこと，又シス二量体の生成については，メチレン鎖の長い（ＡＡ）が認められず，メチレン鎖の短い（ＢＢ）が認められた。この基質特異性は，前節で述べた逆ミセルの効果によるものと同様であると考えられる。

しかしながら，四種の二量体共に交差型の（ＡＢ）の生成が認められ，トランス－アンチ二量体が主成績体であり，さらに加えてシン二量体が得られたことから，ミセル内で（4h）はカルボキシル基を支点としてピリドン環が逆ミセル内の

疎水領域を自由に動き回ることにより，Fig.19−Iに示した様な（4h）の3次元的なねじれにより（4i）の配列（Fig.19−II）中に侵入し water pool近傍の水存在下の領域に位置する（4i）との反応が進行していることが示唆される。

第五章

結　　論

酵素類似の反応場として，極性環境に構築されたミセル内部の疎水反応場に着目した，ミセル系に於ける光二量化反応に於いて，第一に水に不溶性のアセナフチレン(1)を疎水性基質として選び，非イオン性界面活性剤（PBC－34）を用いたミセル系での反応では，対照として行なったベンゼン中での反応に比べて極めて短時間に反応が完結し定量的に二量体(2)及び(3)を得たことから，ミセルの濃縮効果による極めて大きな反応の加速性を示した。このミセルの基質取り込みによる濃縮効果は，酵素反応に於ける基質取り込みによる濃縮効果に匹敵する効果であると考えられ，水に不溶性の疎水性化合物の水溶液中での反応が可能となった。

第二に，酵素反応の基質特異性や立体選択性などの配向性をミセルの配列効果に期待し，ミセル系に於けるこれらの配向性を検討するにあたり，両親媒性基質としてN－アルキル－2－ピリドンのミセル系での光反応に着目し，その際N－メチル－2－ピリドン（4a）の水溶液中での反応を詳しく再検討し，構造既知のトランス－アンチ二量体（14a）の他に，三種の新〔4＋4〕二量体を単離し，その化学反応及びスペクトルデータから，新二量体の構造をトランス－シン(15a)シス－アンチ（16a）及びシス－シン（17a）であることを明らかにし，（4a）の水溶液中での光反応により可能な四種の〔4＋4〕二量体がすべて得られることを示した。

又，このN－メチル－2－ピリドン及びそのN－アルキル誘導体（4a),(4b)及び（4e）を用いて光反応に於ける溶媒効果を検討し，水溶液中での反応では四種の二量体（14)－(17)をすべて与えるが，ベンゼン及びエタノールの非水溶媒系での反応では，アンチ二量体（14）及び（16）のみを与え，シン二量体(15)及び（17）の生成は認められないことを示した。

次いで，アニオン性界面活性剤（SL）ミセル系での，基質配向性を検討する目的で，同様にN－アルキル－2－ピリドン（4a-e）を用いて反応を行ない，

i）アルキル鎖の長い水に難溶性の基質（4e）に於いては，有機溶媒中の反応では得られなかったシン二量体（15e）及び（17e）がミセル系を用いることにより

得られること，さらに（4e）はミセル内で水存在下の極性環境の反応場に存在していることを証明した。 ii)（4b-e）に於いて，シス二量体（16）及び（17）のトランス二量体（14）及び（15）に対する生成比が，(4)の濃度の低下に伴ない水及びエタノールの単一溶媒系では変化せず，ミセル系に於いて増加することから，ミセルの配列効果によるシス二量体生成への配向性を実験により証明した。又この濃度依存性は（4b）及び（4e）に比べて，（4c）及び（4d）の場合に大きかったことから（4b）は水溶性であるためバルク相への遊離により，又最も長いアルキル鎖を持つ（4e）の場合は，その長いアルキル鎖の相互作用と共に分子全体として疎水性が大きいことからミセル内での配向効果は弱められることをも確かめた。

次に，さらに効果的なミセルの配向効果により，シス二量体の生成比増加を目指し，ピリドン環よりもさらに親水性基であるカルボキシル基を持つ（4f-h）を基質とし，この基質のミセル系に於ける強い静電相互作用を期待し，カチオン性界面活性剤，CTABミセル系に於ける光反応を検討した結果，側鎖の最も短い（4f）に於いてシス二量体をトランス二量体と同量与えるミセル表面での極めて高い配向効果を示した。又，（4h）の場合は長いメチレン鎖のため，ピリドン環はミセル内で動くことにより配向性を示さないことをも確めた。

以上の実験結果を基礎として（4f）で得られた配向性をさらに高め完全なものとすることを目指し，（4f）の分子構造を再検討し，（4f）のピリドン環の4位に疎水性基として，アルキル基を導入した（4i）及び（4j）を用いて反応を行ない100％の生成比でシス二量体を得るに至り，ミセル表面での静電相互作用及び疎水性相互作用による極めて効果的な配向効果によりシス二量体への完全な立体選択制御を実現し得た。

一方，逆ミセル系に於いて，（4f-h）の反応ではいずれの場合も二量体の生成比が大きく，ミセル中心のwater poolとのミクロ界面での強い静電相互作用により，CTABミセル系よりも大きな濃縮効果のあることを認め，又CTABミセル系同様，メチレン鎖の最も短い（4f）に於いて，シス二量体の生成比が最も大きく配向効果を認めた。しかし，シス－シン二量体（17）については（4f）及び（4g）で得られたが（4h）では得られず基質特異性を認めたものの，（4i）及び（4j）を基質として反応を行ない，シス二量体を100％の生成比で得るミセ

ル中心の water pool とのミクロ界面での強い静電相互作用及び疎水性相互作用により完全なる配向性を得る立体選択制御をなし得た。尚，(4h)及び(4i)の交差反応では，(4h)が(4i)のシス二量体生成を妨害的に作用していることを示し，ピリドン環の親水性がアルキル鎖の環上導入で大きく影響され，前述の立体選択制御に於ける基質選択の戦略の正しかったことを証明し得た。

以上述べた様に，酵素類似の反応場としてミセル系を応用することにより，本来水に不溶性の化合物の水溶液中での反応が可能となり，ミセルの濃縮効果による極めて大きな反応の加速性が得られた。更に，ミセルの配向効果については基質分子の親水性基及び疎水性基のバランス，及び分子内に於ける反応部位を考慮し，基質－ミセルの相互作用を検討することにより完全なものとすることが可能であり，これにより成績体の立体規制についても 100 %の選択性を得ることが，ミセル系及び逆ミセル系共に可能であることを示した。

尚，著者の研究と相前後して，de Mayo らによって，ミセル系での2－シクロペンテノンの光二量化反応及びアクリル酸誘導体との光付加反応により，同様のミセル効果を得たとの報告[39]があるが，十分な水溶液での反応との検討がなされておらず，それに関する詳細な報告は未だ見られていない。

しかし，逆ミセル系での光反応に於ける上記の様な配向性に関するものは，著者の研究をもって最初とするものである。

これらの結果は，有機合成化学に於いて酵素類似の反応場としてミセル系を応用することにより，緩和な条件下，極めて高い反応の加速性及び選択性を有する合理的な反応系の開発が十分可能であることを示唆するものである。

謝　　　辞

本論文に対し，御懇篤なる御指導を賜わりました城西大学薬学部森田豊教授に衷心より感謝致します。又，終始御指導と御鞭撻を賜わりました城西大学薬学部中村有伸助教授に深謝致します。数々の有益な御助言と御指導を頂きました徳島大学薬学部今倉康宏博士，城西大学薬学部斉藤節生博士，並びに稲田昭博士に感謝致します。

更に，質量スペクトルの測定及び元素分析を施行せられた城西大学機器センターの方々に感謝致します。

実　験　の　部

1. 一般事項

融点（m. p.）は，柳本製作所製の微量融点測定装置MP－S 3を使用，測定値は未補正値である。
核磁気共鳴スペクトル（^{1}H－NMR）は，日本電子製JNM－PMX 60を使用し，特に記載のないものは，$CDCl_3$中TMSを内部標準として測定した。
質量スペクトル（M. S.）は，島津LKB 9000型を使用して測定した。
赤外吸収スペクトル（I. R.）は，日立製作所製215型を使用して測定した。
紫外吸収スペクトル（U. V.）は，日立製作所製100－50型を使用して測定した。
カラムクロマトグラフィーに用いたシリカゲルはMerk社製Kieselgel 60を，また薄層クロマトグラフィー（TLC）及び薄層分離（P－TLC）に用いたシリカゲルは同HF 254を使用した。
カラムクロマトグラフィーに用いたアルミナは，住友活性アルミナKCG1525を使用した。
光反応に用いた光源は，日光石英製100W及び400W高圧水銀ランプを使用した。
界面活性剤水溶液は，蒸留水を用いて調製した。

2. 第二章に関する実験

〔2－1〕 1％ aq. PBC－34*1) に於ける(1)*2) 4.9 mMの光反応

37.0 mgの(1)を1％ aq. PBC－34に溶かして，50 mlとし，この溶液に約1時間窒素ガスを導入した後100 W高圧水銀ランプを室温下，パイレックスフィルターを用いて窒素気流中4時間照射した。反応後ブタノールを加えて減圧下濃縮し，

---

*1) PBC－34は日光ケミカルズK.K.の製品を用いた。

*2) 東京化成規格一級

残渣をP－TLC（シリカゲル，クロロホルム）によって(2)：(3)＝1：1.3*3) の混合物を36.0㎎得た。この混合物をさらにP－TLC（シリカゲル，ヘキサン－ベンゼン3：1）で分離し，(2) 16.2㎎ 及び(3) 19.3㎎ を得た。

(2)　m.p.：233−235℃（lit.[16a] 234℃）.
^{1}H−NMR（δ）：4.90，S，(4H)；
7.0－7.5，m，(12H).

(3)　m.p.：307−309℃（lit.[16a] 305℃）.
^{1}H−NMR（δ）：4.10，S，(4H)；
7.5－8.0，m，(12H).

〔2－2〕その他の（1）の光反応

ミセル系での反応については上記〔2－1〕と同様に行なった。又ベンゼン中での反応は，反応後減圧下溶媒を留去した後ミセル系同様P−TLCにより二量体の混合物を分離した。(2)及び(3)の生成比は，いずれも ^{1}H－NMRのメチンプロトンの積分比により求めた。それぞれの反応に用いた(1)の量は下記のTable 13に示した。またそれぞれの反応に於ける(2)及び(3)の収率はTable 1に示した。

Table 13　光反応に用いた(1)（㎎）.

Medium (solv.)	Concn. (mM)	(1) ㎎
Benzene	1340	1000.0
	100	760.0
	24	143.0
	3.2	24.0
1% aq. PBC−34	4.9 a)	74.0
	1.9	57.0
5% aq. PBC−34	19	285.0
	9.7	147.0
	1.9	28.5
10% aq. PBC−34	28	42.0
	19	28.5
	1.9	28.5
5% aq. SDS	9.7	28.5

a)　air saturated.

*3)　^{1}H−NMRに於けるδ4.90及びδ4.10のメチンプロトンの積分比による。

3. 第三章に関する実験

〔3－1〕 N－メチル－2－ピリドン (4a) の 0.5 M 水溶液の光反応

546.0 mg の (4a) (東京化成規格一級を蒸留により精製 $bp._{6}$ 112℃；lit.[18] $bp._{10}$ 121℃) を蒸留水に溶かして 10 ml とし窒素気流中 400 W 高圧水銀ランプを 20℃ でパイレックスフィルターを用いて 15 時間照射した。反応後減圧下 40℃以下で濃縮し，残渣に少量のエタノールを加えて析出した結晶をろ過すると 238.0 mg の (14a) の粗結晶が得られた。ろ液を減圧下 40℃以下で溶媒を留去し，残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル，塩化メチレン － メタノール 99：1) を行なうと，(4a) 104 mg，(16a) 61 mg，(14a) 39 mg，(17a) 37.4 mg 及び (15a) 3.5 mg が順次単離された。

全収量は，(14a) 277 mg (50.7%)，(15a) 3.5 mg (0.6%)，(16a) 61 mg (11.2%) 及び (17a) 37.4 mg (6.8%) それに未反応の (4a) 104 mg (19%) であった。

(14a)； m.p. 222－222.5℃ (lit.[20] 221.5－222℃)

エタノールより再結晶，無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.25)：

C, 66.03；H, 6.47；N, 12.84.

Found：C, 65.97；H, 6.47；N, 12.77.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} ：1660 (c=o)，1640 sh (c=c).

U.V. (EtOH) ：end absorption.

(15a)； m.p. 217℃，エーテルより再結晶，無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.25)：

C, 66.03；H, 6.47；N, 12.84.

Found：C, 65.95；H, 6.26；N, 12.68.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} ：1660 (c=o)，1640 sh (c=c).

U.V. (EtOH) ：end absorption.

(16a); m.p. 122−124℃ 塩化メチレン − エーテルより再結晶
無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.25):

C, 66.03 ; H, 6.47 ; N, 12.84.

Found : C, 65.94 ; H, 6.44 ; N, 12.90.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}cm^{-1}$: 1660(c=o), 1640sh (c=c).

U.V. (EtOH) : end absorption.

(17a); m.p. 115−117℃ 塩化メチレン−ヘキサンより再結晶
無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.25):

C, 66.03 ; H, 6.47 ; N, 12.84.

Found : C, 65.59 ; H, 6.36 ; N, 12.86.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}cm^{-1}$: 1660(c=o), 1640sh (c=c).

U.V. (EtOH) : end absorption.

(14a)−(17a): ^{1}H−NMR: Table 2

〔3 − 2〕 (16a)の熱による転位反応

51mg の (16a)をクロロホルム 10mℓ中で2時間60℃で加熱した後，減圧下クロロホルムを留去し，残渣を減圧蒸留するとb.p. 110−120℃ 2.5×10^{-5} Torr (Kugelrohr)の無色の油状物質 (18a)が 43mg (84%)得られた。

Anal. Calcd for $C_{12}H_{14}N_2O_4$ (218.25):

C, 66.03 ; H, 6.47 ; N, 12.84.

Found : C, 66.35 ; H, 6.45 ; N, 12.95.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}cm^{-1}$: 1665(c=o), 1610s (conj. c=c).

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm: 262 (ε 3240).

〔3 − 3〕 (17a)の熱による転位反応

32 mg (17a)をクロロホルム 5 ml 中 2 時間 60 C°で加熱した後，減圧下溶媒を留去し，残渣をP-TLC（シリカゲル，アセトン）で分離することによって、上層より，(19a) 9 mg(28%)を得た。

m.p. 141 ~142 ℃ エタノール − エーテルより再結晶，無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.25):

C, 66.03 ; H, 6.47 ; N, 12.84.

Found : C, 66.10 ; H, 6.35 ; N, 12.80.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3} cm^{-1}$: 1665 (c=o).

U.V. $\lambda_{max}^{EtOH} nm$: 263 (ε 7240).

また下層より (20a) 11 mg (34%) を得た。

m.p. 182℃ エタノールより再結晶，無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (218.25):

C, 66.03 ; H, 6.47 ; N, 12.84.

Found : C, 66.15 ; H, 6.25 ; N, 12.90.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3} cm^{-1}$: 1670 (c=o), 1615 s (c=c).

U.V. $\lambda_{max}^{EtOH} nm$: 257 (ε 2820).

(18a)−(20a) : ^{1}H−NMR : Table 3

〔3 − 4〕 (4a) neat の光反応

(4a) 1 g (9 m mole) に 400 W 高圧水銀ランプを 25℃で 15 時間パイレックスフィルターを用いて照射した。反応混合物をTLC（シリカゲル，クロロホルム − メタノール 19 : 1）でチェックすることにより，四種の成績体(14a), (15a), (16a)及び (17a), それに未反応の (4a) のみを確認した。

この反応混合物を注意深くP−TLC（シリカゲル，クロロホルム − メタノール 19 : 1）で分離することによって (14a) 182 mg (18.2 %), (15a) 3.3 mg (0.3 %), (16a) 37 mg (3.7 %) 及び (17a) 6.6 mg (0.7 %) それに (4a) 685 (68.5 %) を単離した。

〔3－5〕（16a）のシリカゲルによる転位反応

（16a）37mgをクロロホルム5mℓ中，薄層用シリカゲル300mgと一晩室温で攪拌した。反応混合物をTLC（シリカゲル，クロロホルム － メタノール19：1）でチェックし，転位成績体（18a）及び未反応の（16a）のみの存在を確認した。

3－6 （17a）のシリカゲルによる転位反応

（17a）6.6mgをクロロホルム2mℓ中，薄層用シリカゲル100mgと室温下一晩攪拌し，反応混合物をTLC（シリカゲル，クロロホルム－メタノール19：1）でチェックし，転位成績体（20a）を痕跡量の（19a）と共に確認した。

4. 第四章に関する実験

4－1 第一節に関する実験

〔4－1－2〕N－ブチル－2－ピリドン（4b）の合成

Rath[40]の方法に従い，1－ヨードブタン[*2)]及び2－ヒドロキシピリジン[*2)]カリウム塩から68％の収率で（4b）を得た。

b.p.$_{12}$ 140－143℃（lit.[40] b.p.$_{10}$ 148℃）.

Anal. Calcd for $C_9H_{13}NO$（151.20）：

C, 71.49；H, 8.67；N, 9.26.

Found：C, 71.19；H, 8.52；N, 9.02.

M.S.（m/e）：151（M^+）.

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1}：1661（c=o），1591（c=c）.

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm：228.5（ε7250），302.5（ε5890）.

^{1}H-NMR（δ）：7.00－7.33, m, 2H, $C_{4,6}$；6.33, d×d, J=10, 1.5Hz, 1H, C_3；5.93, t×d, J=6.5, 1.5Hz, 1H, C_5；3.82, t, J=7Hz, 2H, N－C$\underline{H}_2$；1.17－2.0, m, 4H, －(C$\underline{H}_2$)$_2$－；0.97, t, J=6Hz, 3H, C$\underline{H}_3$.

＊2） 東京化成規格一級

〔4－1－2〕 N－ドデシル－2－ピリドン（4e）の合成

Gautierら[41]の方法に従い，1－ヨードドデカン*4)及び2－ヒドロキシピリジン*2)カリウム塩から33%の収率で（4e）を得た。

b.p. 210－220℃ 4×10^{-4} Torr (Kugelrohr),
(lit.[41] b.p.$_{3.5}$ 197－200℃).
Anal. Calcd for $C_{17}H_{29}NO$ (263.41)：
C, 77.51；H, 11.80；N, 5.33.
Found：C, 77.32；H, 10.87；N, 5.17.
M.S. (m/e)：263 (M^+).
I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1}：1661 (c=o), 1590 (c=c).
U.V. λ_{max}^{EtOH} nm：288 (ε5620), 302 (ε4570).
^{1}H－NMR (δ)：7.22, d×d×d, J=9.2, 6.4, 2Hz, 1H, C_4；
7.18, d×d, J=6.4, 2Hz, 1H, C_6；
6.50, d×d, J=9.2, 1.2Hz, 1H, C_3；
6.08, t×d, J=6.4, 1.2Hz, 1H, C_5；
3.90, t, J=7Hz, 2H, N－C$\underline{H}_2$；
1.03－1.93, m, 20H, －(C$\underline{H}_2$)$_{10}$－；
0.88, t－like, J=4.5Hz, 3H, C$\underline{H}_3$.

〔4－1－3〕（4b）100mMの水溶液中での光反応

（4b）455mgを蒸留水に溶かして，30mlとし，25℃で窒素気流中400W高圧水銀ランプをパイレックスフィルターを用いて15時間照射した。反応後，反応混合物をクロロホルムで抽出し，抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後，減圧下溶媒を留去した。残渣にエタノールを加えて析出した結晶をろ過し，（14b）52.0mgを得た。ろ液をP－TLC（シリカゲル，クロロホルム－アセトン9：1）に付し，（6b）84.0mg，（14b）151.6mg，（16b）64.0mg及び（15b）：

*4) $CH_3(CH_2)_{11}-Br \xrightarrow{NaI\,[42]} CH_3-(CH_2)_{11}-I$

(17b)=1 ：3.8[*5)] の混合物を得た。全収率は，(6b)84.0mg(18.5%)，(14b) 203.6mg (44.7%)，(15b) 14.5mg (3.2%)，(16b) 64.0mg (14.1%)及び (17b) 55.1mg (12.1%) であった。各成績体の ^{1}H−NMRデータはTable 19に示した。(14b)のデータはTable 20 に示した。

〔4−1−4〕その他の光反応

光反応条件は全て前項〔4−1−3〕と同条件下行なった。水溶液中の反応は反応後，クロロホルムで反応混合物を抽出し，またエタノール及びベンゼン中の反応は反応後，反応溶液をそのまま減圧下溶媒を留去し，残渣をP−TLC(シリカゲル)に付し，(6)，(14)，(16)，及び (15)と(17)の混合物を分離した。(15)と(17)の割合は ^{1}H−NMR スペクトルのビニルプロトンの積分比により求めた。P−TLCの展開溶媒は，(4a)の成績体についてクロロホルム− エタノール9：1)を，(4e)についてはベンゼン−アセトン4：1を用いた。それぞれの反応に用いた(4)の量はTable 14 に示した。またそれぞれの反応に於ける成績体の収率はTable 4 に示した。(4e)の反応の成績体の ^{1}H−NMRデータはTable 19 に示した。また(14e)のデータはTable 20 に示した。

Table 14　光反応に用いた(4a)，(4b)及び(4e)　(mg)

Solv.	Concn. (mM)	(4a) (mg)
H_2O	170	370
	100	218
	32	175
abs. EtOH	170	185
	32	175
abs. Benzene	1000	1090
	170	185
	100	218
	10	218

Solv.	Concn. (mM)	(4b) (mg)
H_2O	170	257
	30	182
	10	229

Solv.	Concn. (mM)	(4e) (mg)
abs. EtOH	100	265
	34	265
abs. Benzene	100	265
	34	267

＊5)　^{1}H−NMRスペクトルのビニルプロトンの積分比による。

4－2 第二節に関する実験

〔4－2－1〕 N－ヘキシル－2－ピリドン（4c）の合成

菅沢ら[43] のN－置換2－ピリドンの合成法に準じて，ピリジン及び1－ブロムヘキサン[*2] から51％の収率で（4c）を得た。

b.p. 132℃ 5×10^{-2} Torr (kugelrohr).

Anal. Calcd for $C_{11}H_{17}NO$ (179.25) : C, 73.70 ; H, 9.56 ; N, 7.81.

Found : C, 73.50 ; H, 9.27 ; N, 7.81.

M.S. (m/e) : 179 (M^+).

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 1663 (c=o), 1594 (c=c).

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm : 228.5 (ε 6310), 302 (ε 5130).

^{1}H－NMR (δ) : 7.13－7.47, m, 2H, $C_{4,6}$; 6.55, d×d, J=10, 1.2Hz, 1H, C_3 ; 6.12, t×d, J=6.8, 1.2Hz, 1H, C_5 ; 3.90, t, J=7Hz, 2H, N－C$\underline{H}_2$; 1.03－2.00, m, 8H, -(C$\underline{H}_2$)$_4$- ; 0.88, t-like, J=6Hz, 3H, C$\underline{H}_3$.

〔4－2－2〕 N－オクチル－2－ピリドン（4d）の合成

（4c）同様の方法で1－ブロムオクタン[*2]を用いて，58％の収率で（4d）を得た。

b.p. 190－200℃ 8×10^{-2} Torr (kugelrohr),

(lit.[40] b.p.$_{12}$ 189℃).

Anal. Calcd for $C_{13}H_{21}NO$ (207.31) : C, 75.31 ; H, 10.21 ; N, 6.76.

Found : C, 75.07 ; H, 10.24 ; N, 6.66.

M.S. (m/e) : 207 (M^+).

＊2） 東京化成規格一級

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 1661 (c=o), 1590 (c=c).

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm : 228.5 (ε7080), 302 (ε5750).

^{1}H−NMR (δ) : 7.30, d×d×d, J=9, 6.5, 2Hz, 1H, C_4 ;
7.29, d×d, J=6.5, 2Hz, 1H, C_6 ;
6.50, d×d, J=9, 1.5Hz, 1H, C_3 ;
6.12, t×d, J=6.5, 1.5Hz, 1H, C_5 ;
3.90, t, J=7Hz, 2H, N−C$\underline{H}_2$; 1.05−2.07,
m, 12H, $-(C\underline{H}_2)_6-$; 0.87, t-like, J=4.5Hz,
3H, C$\underline{H}_3$.

〔4−2−3〕 SLミセル系での光反応

Table 15 に示したそれぞれの(4)を，3％SL水溶液を用いて各濃度に調製し，〔4−1−3〕と同条件下光反応を行なった。反応後，反応溶液を5％塩酸を用いて酸性とした後，クロロホルムで抽出し，抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧下留去し，残渣からアルミナカラムを用いてラウリル酸を除いた。更にこの残渣をP−TLC(シリカゲル)に付し，各成績体(6)，(14)，(16)及び(15)と(17)の混合物を分離した。(15)と(17)の混合物の割合は ^{1}H−NMRスペクトルのビニルプロトンの積分比により求めた。

P−TLCの展開溶媒は，(4a)，(4b)及び(4e)の場合は〔4−1−3〕及び〔4−1−4〕同様，また(4c)及び(4d)の場合はクロロホルム−アセトン9：1を用いた。

それぞれの成績体の収率はTable 5及びTable 6に示した。またこれらの ^{1}H−NMRデータはTable 19に示した。(14c)及び(14d)のデータはTable 20に示した。

Table 15 SLミセル系の反応に用いた(4)(mg).

Concn. (mM)	(4a)	Concn. (mM)	(4b)	Concn. (mM)	(4c)	Concn. (mM)	(4d)	Concn. (mM)	(4e)
170	370	170	257	170	304	170	353	167	307
100	218	100	453	100	180	60	187	100	200
30	175	30	226	30	161	30	186	34	267

4－3　第三節に関する実験

〔4－3－1〕 N－2′－カルボキシエチル－2－ピリドン（4f）の合成

菅沢ら[43]の方法に準じて，ピリジン及び3－ブロム－プロピオン酸[*2]から30%の収率で（4f）を得た。

m.p. 182−183℃，メタノールより再結晶，無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_8H_9NO_3$ (167.16)：C, 57.48；H, 5.43；N, 8.38.

Found　：C, 57.70；H, 5.35；N, 8.32.

M.S. (m/e)：167 (M^+).

I.R. $\nu_{max}^{KBr}\,cm^{-1}$：1690，1625 (c=o)，1520 (c=c).

U.V. $\lambda_{max}^{EtOH}\,nm$：227 (ε 6920)，302 (ε 5750).

^{1}H−NMR (δ) d_6-DMSO：7.62, d×d, J=6.8, 2Hz, 1H, C_6；7.35, d×d×d, J=10, 6.8, 2Hz, 1H, C_4；6.32, d×d, J=10, 1.2Hz, 1H, C_3；6.13, t×d, J=6.8, 1.2Hz, 1H, C_5；4.03, t, J=7Hz, 2H, N−C$\underline{H}_2$；2.47, t, J=7Hz, 2H, C$\underline{H}_2$$CO_2$H.

〔4－3－2〕 N－5′－カルボキシペンチル－2－ピリドン（4g）の合成

Rätth ら[40]の方法に準じて，6－ヨードカプロン酸メチルエステル[*6]及び2－ヒドロキシピリジン[*2]カリウム塩から20%の収率で（4g）メチルエステルを得た。これを5%水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し（4g）を得た。

m.p. 79−80℃，エタノール－水より再結晶，無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{11}H_{15}NO_3$ (209.24)：C, 63.14；H, 7.23；N, 6.69.

Found　：C, 63.22；H, 7.34；N, 6.81.

＊2)　東京化成規格一級

＊6)　ε－カプロラクトン[*2] $\xrightarrow{57\%\ HI}$ I−$(CH_2)_5CO_2H$ $\xrightarrow{CH_2N_2}$ I−$(CH_2)_5CO_2CH_3$

M.S. ($^m/_e$) : 209 (M^+).

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 1658, 1710 (c=o), 1580 (c=c).

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm : 303 (ε4900), 229 (ε6170).

^{1}H−NMR (δ) : 7.17−7.50, m, 2H, $C_{4,6}$; 6.53, d×d, J=10, 1.5Hz, 1H, C_3 ; 6.15, t×d, J=6.5, 1.5Hz, 1H, C_5 ; 3.87, t, J=7Hz, 2H, N−C$\underline{H}_2$; 2.32, t, J=6.5Hz, 2H, C$\underline{H}_2$COOH ; 1.13−2.0, m, 6H, $-(C\underline{H}_2)_3-$.

〔4−3−3〕 N−10′−カルボキシデシル−2−ピリドン (4h) の合成

Rath ら[40] の方法に準じて, 11− ヨードウンデカン酸[*7] 及び2−ヒドロキシピリジン[*2] カリウム塩から50%の収率で (4h) を得た。

m.p. 100−103℃, エタノールより再結晶, 無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{16}H_{25}NO_3$ (279.37) : C, 68.78 ; H, 9.02 ; N, 5.01.

Found : C, 68.88 ; H, 8.74 ; N, 4.88.

M.S. ($^m/_e$) : 279 (M^+).

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} : 1660, 1712 (c=o), 1587 (c=c).

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm : 303 (ε4470), 229 (ε5620).

^{1}H−NMR (δ) : 8.52, br, 1H, (D_2O交換) $-CO_2\underline{H}$; 7.33, d×d×d, J=10, 6.5, 2Hz, 1H, C_4 ; 7.25, d×d, J=6.5, 2Hz, 1H, C_6 ; 6.62, d×d, J=10, 1.5Hz, 1H, C_3 ; 6.21, t×d, J=6.5, 1.5Hz, 1H, C_5 ; 3.93, t, J=7Hz, 2H, N−C$\underline{H}_2$; 2.33, t, J=6Hz, 2H, C$\underline{H}_2CO_2H$; 0.97−2.07, m, 16H, $-(C\underline{H}_2)_8-$.

---

*7) $Br-(CH_2)_{10}-CO_2H$[*2] $\xrightarrow{NaI\ ^{42)}}$ $I-(CH_2)_{10}-CO_2H$

*2) 東京化成規格一級

〔4−3−4〕 (4f)の光反応

Table 16に示した量の(4f)を用いて，それぞれの濃度の試料溶液を調製し，N−アルキル誘導体の場合〔4−1−3〕と同条件下で反応を行なった。反応後，ミセル系についてはイオン交換樹脂(オルガノ IR−120)を用いてCTABを除いた後，反応溶液を2等分し，減圧下溶媒を留去し，一方の残渣からシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン− メタノール19：1)により(6f)を単離し，もう一方の残渣をメタノール — 硫酸で処理し，成績体をメチルエステルとした後P−TLC(シリカゲル，塩化メチレン−アセトン4：1)に付し，(14f)，(16f)及び(15f)と(17f)の混合物を分離した。(15f)と(17f)の混合割合は ^{1}H−NMRスペクトルのビニルプロトンの積分比により求めた。それぞれの収率はTable 8に示した。各成績体は ^{1}H−NMRはTable 19に示した。また(14f)メチルエステルのデータはTable 20に示した。

〔4−3−5〕 (4g)の光反応

(4f)の場合と同様に反応及び後処理を行なった。カラムクロマトグラフィー及びP−TLCに用いた溶媒系は共に塩化メチレン−アセトン(4：1)を使用した。それぞれの収率はTable 8に示した。各成績体の ^{1}H−NMRデータはTable 19に示した。また(14g)メチルエステルのデータはTable 20に示した。

〔4−3−6〕 (4h)の光反応

(4f)の場合と同様に反応及び後処理を行なった。カラムクロマトグラフィー及びP−TLCに用いた溶媒系は共に塩化メチレン−アセトン(5：1)を使用した。但し，水溶液中の反応混合物からの(6h)の単離は反応溶液を5％塩酸で酸性とした後，塩化メチレンで抽出し，抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後，減圧下溶媒を留去した残渣についてクロマトを行なった。それぞれの収率はTable 8に示した。各成績体の ^{1}H−NMRデータはTable 19に示した。また，(14h)メチルエステルのデータはTable 20に示した。

Table 16　光反応に用いた (4) (mg).

Medium (solv.)	Concn. (mM)	(4f)	(4g)	(4h)
abs. EtOH	100	167	—	280
	22.4	188	—	125
	7.2	240	—	300
H_2O	100	334	—	280
	22.4	188	—	250
	7.2	480	—	400
Micelle 0.1M aq.CTAB	22.4	188	187	125
	7.2	240	301	400

4－4　第四節に関する実験

〔4－4－1〕 N－2′－カルボキシエチル－4－プロピル－2－ピリドン (4i) の合成

(4g) の合成法に準じて，4－プロピル－2－ピリドン (4－4－2参照)，及び 3－ヨードプロピオン酸メチルエステル[*8)] から72％の収率で (4i) を得た。

m.p. 160－161℃，エタノールより再結晶，無色プリズム晶.

Anal. Calcd for $C_{11}H_{15}NO_3$ (209.24): C, 63.14; H, 7.23; N, 6.69.

Found : C, 63.09; H, 6.97; N, 6.83.

M.S. (m/e): 209 (M^+).

I.R. ν_{max}^{KBr} cm^{-1}: 1643, 1725 (c=o), 1565 (c=c).

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm: 298 (ε 4570), 231 (ε 4170).

^{1}H－NMR (δ) CD_3OD: 7.48, d, J=6.8Hz, 1H, C_6; 6.33－6.43,

---

*8) $Br-(CH_2)_2CO_2H^{*2} \xrightarrow[2.\ CH_2N_2]{1.\ NaI\ ^{42)}} I-(CH_2)_2CO_2CH_3$　75%，b.p.$_{10}$ 77－80℃

*2) 東京化成規格一級　　(lit.[45] b.p.$_{756}$ 188℃)

m, 1H, C_3 ; 6.15, d×d, J=6.8, 1.8Hz, 1H, C_5 ; 4.18, t, J=7Hz, 2H, N−$C\underline{H}_2$; 2.82, t, J=7Hz, 2H, $C\underline{H}_2CO_2H$; 2.47, t, J=7Hz, 2H, C_4−$C\underline{H}_2$, 1.23−2.0, m, 2H, -$C\underline{H}_2$-CH_3 ; 0.97, t, J=7Hz, 3H, -$C\underline{H}_3$.

〔4−4−2〕 4−プロピル−2−ピリドンの合成

Adamsら[44)]の方法を応用し，2−アミノ−4−プロピルピリジン[*9)]3.7gに氷冷下，10%硫酸23mlを加えた。これに亜硝酸ナトリウム2gを,水4mlに溶かして，攪拌しながら，5℃以下で加えた。10分後，90℃の水浴上で1時間加熱した。この反応混合物に無水炭酸カリウム5.6gを加えて，減圧下溶媒を留去し，残渣を80℃で，ベンゼンで抽出した。熱時ろ過した抽出液を減圧下濃縮すると4−プロピル−2−ピリドンの粗結晶が得られた。これをベンゼン−ヘキサンから再結晶することによって1.7g (46%)の淡黄色のプリズム晶を得た。

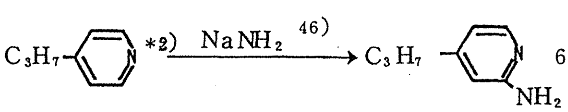
m.p. 111〜112℃.

^{1}H−NMR(δ) : 7.25, d, J=7Hz, 1H, C_6 ; 6.35, br. s, 1H, C_3 ; 6.10, d×d, J=7, 1.7Hz, 1H, C_5 ; 2.45, t, J=7Hz, 2H, C_4 - $C\underline{H}_2$; 1.33−1.92, m, 2H, $C\underline{H}_2$ - CH_3 ; 0.95, t, J=7Hz, 3H, $C\underline{H}_3$.

〔4−4−3〕 N−2′−カルボキシエチル−4−ヘプチル−2−ピリドン(4j)の合成

(4i)の場合と同様の方法で，4−ヘプチル−2−ピリドン〔4−4−4参照〕及び3−ヨードプロピオン酸メチルエステルから53%の収率で(4j)を得た。

---

*9) 

68% b.p. 140-150℃ 2×10^{-2}Torr (kugelrohr) m.p. 141~141.5℃，ベンゼン— メタノールより再結晶，無色プリズム晶．

Anal. Calcd for $C_{15}H_{23}NO_3$ (265.34)：C, 67.89；H, 8.74；N, 5.28.

Found ：C, 67.76；H, 8.64；N, 5.08.

M.S. (m/e)： 265 (M^+).

I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1} ： 1657, 1722 (c=o), 1560 (c=c).

U.V. λ_{max}^{EtOH} nm ： 298 (ε 6760), 231 (ε 6310).

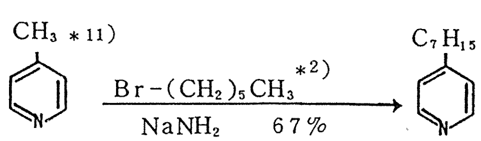
^1H-NMR (δ) ： 7.42, d, J=7Hz, 1H, C_6；6.75, br.s, 1H, D_2O交換, $CO_2\underline{H}$；6.3−6.5, m, 1H, C_3；6.13, d×d, J=7, 2Hz, 1H, C_5；4.2, t, J=7Hz, 2H, N−$C\underline{H}_2$；2.9, t, J=7Hz, 2H, $C\underline{H}_2CO_2H$；2.47, t−like, J=7Hz, 2H, C_4-$C\underline{H}_2$；1.1-1.92, m, 10H, -$(C\underline{H}_2)_5$；0.9, t, J=7Hz, 3H, $C\underline{H}_3$.

〔4−4−4〕 4−ヘプチル−2−ピリドンの合成

4−プロピル−2−ピリドン〔4−4−2〕の場合と同様の方法によって，4−ヘプチルピリジン*10)から得た2−アミノ−4−ヘプチルピリジンを用いて，34％の収率で4−ヘプチル−2−ピリドンを得た。

^1H-NMR (δ) ： 11.0, br, D_2O交換；7.25, d, J=6.5Hz, 1H, C_6；6.33, br.s, 1H, C_3；6.12, d×d, J=6.5, 1.5Hz, 1H, C_5；2.45, t−like, J=7Hz, 2H, C_4-$C\underline{H}_2$；1.0−1.9, m, 10H, -$(CH_2)_5$-；0.83, t-like, J=6Hz, 3H, $C\underline{H}_3$.

---

*10) 

b.p.$_8$ 120-130℃ (lit.[47] b.p.$_4$ 119℃)

*11) 和光純薬規格特級　　*2) 東京化成規格一級

〔4－4－5〕 (4i)の光反応

Table 17 に示した量の(4i)を用いて，それぞれの試料溶液を調製し，(4f)〔4－3－4〕の場合と同様の反応及び後処理を行なった。但し，水溶液中での反応混合物から(6i)の分離は，反応溶液を5％塩酸で酸性とした後塩化メチレンで抽出し，抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後，減圧下溶媒を留去し，得られた残渣についてカラムクロマト(塩化メチレン－アセトン4：1)に付した。P－TLCの溶媒系は塩化メチレン－アセトン(17：3)を使用した。それぞれの成績体の ^{1}H－NMRデータはTable 19 に示した。また(14i)メチルエステルのデータはTable 20 に示した。

〔4－4－6〕 (4j)の光反応

Table 17 に示した量の(4j)を用いて，各試料溶液を調製し，(4i)〔4－4－5〕の場合と同様に行なった。但し，カラムクロマト及びP－TLCに用いた溶媒系はそれぞれクロロホルム－エタノール(9：1)及びクロロホルム－アセトン(4：1)を使用した。成績体の ^{1}H－NMRデータはTable 19 に示した。また，(14j)メチルエステルのデータはTable 20 に示した。

Table 17 光反応に用いた(4i)及び(4j)(mg).

Medium (solv.)	Concn. (mM)	(4i)	(4j)
abs. EtOH	100	314	265
	22.4	234	—
H_2O	500	522	—
	22.4	234	297
	7.2	300	—
Micelle 0.1Maq. CTAB	22.5	374	297
	15.0	313	—
	7.2	300	—

4－5　第五節に関する実験

〔4－5－1〕 逆ミセル系に於ける光反応

逆ミセル系としてのドデシルアミン酢酸塩*2)（0.122M）－蒸留水（0.69M）－シクロヘキサン*11)にドデシルアミン*12)（0.122M）を加えた溶液を用いて、Table 18に示した(4)をそれぞれの濃度に調製し、前述のCTABミセル系の光反応の場合と同様の反応を行ない、また同処理により成績体を分離した。
各成績体の収率はTable 10に示した。

Table 18　逆ミセル系での反応に用いた(4)（mg）

Concn (mM)	(4f)	(4g)	(4h)	(4i)	(4j)
22.4	560	210	250	374	297
15.0	—	—	—	313	—
7.2	480	451	400	450	—

4－6　第六節に関する実験

〔4－6－1〕 （4h）及び（4i）の交差光反応

（4h）198.1mg（71m mol）、及び（4i）148.4mg（71m mol）を逆ミセル系、あるいは蒸留水に可溶化して、50ml（28.4mM）とし、前述の逆ミセル系の場合〔4－5〕と同様の反応及び後処理を行なった。

尚、水溶液中の反応の場合（4h）及び（4i）のナトリウム塩を用いた。それぞれの成績体の収率はTable 11に示した。また、交差二量体の^{1}H－NMRデータはTable 19に示した。

---

*2)　東京化成親格一級

*11)　和光純薬規格特級

*12)　東京化成規格一級を蒸留して用いた。b.p.3　106－111°C

Table 19-A. ^{1}H-NMR data (δ) of valence isomers (6).

	3-H	4-H	5-H	6-H	N-CH_2	Others
(6b)	4.03-4.17 m	6.57 br.s	6.57 br.s	4.23-4.37 m	3.0-3.32 m	1.10-1.73,m,$(CH_2)_2$ 0.93,t,J=7Hz,CH_3
(6c)	4.05-4.17 m	6.55 br.s	6.55 br.s	4.25-4.40 m	3.0-3.3 m	1.1-1.8,m,$(CH_2)_4$ 0.9,t-like,J=5Hz, CH_3
(6d)	4.05-4.23 m	6.55 br.s	6.55 br.s	4.25-4.37 m	2.9-3.3 m	1.1-1.9,m,$(CH_2)_6$ 0.9,t-like,J=5Hz, CH_3
(6e)	4.0-4.17 m	6.53 br.s	6.53 br.s	4.23-4.37 m	3.0-3.33 m	1.03-1.67,m,$(CH_2)_{10}$ 0.9,t-like,J=7Hz, CH_3
(6f)	4.03-4.15 m	6.5 br.s	6.5 br.s	4.25-4.38 m	3.2-3.6 m	2.5,t,J=7Hz,CH_2CO_2H
(6g)	4.07-4.23 m	6.58 br.s	6.58 br.s	4.3-4.43 m	3.0-3.3 m	2.3,t,J=6Hz,CH_2CO_2H 1.1-1.9,m,$(CH_2)_3$
(6h)	4.07-4.13 m	6.55 br.s	6.55 br.s	4.2-4.33 m	3.0-3.3 m	2.3,t,J=6Hz,CH_2CO_2H 1.1-1.6,m,$(CH_2)_8$
(6i)	3.97-4.07 m	——	6.2 br.s	4.13-4.23 m	3.3-3.7 m	2.53,t,J=7Hz,CH_2CO_2H 2.17,t-like,J=6Hz, C_4-CH_2 1.1-1.7,m,$(CH_2)CH_3$ 0.9,t-like,J=5Hz, CH_3
(6j)	3.97-4.07 m	——	6.2 br.s	4.13-4.23 m	3.3-3.6 m	2.53,t,J=7Hz,CH_2CO_2H 2.17,t-like,J=6Hz C_4-CH_2 1.0-1.7,m,$(CH_2)_5$ 0.9,t-like,J=5Hz, CH_3

Table 19–B. ^{1}H–NMR data (δ) of trans–anti dimers (14).

	3,3'-H	4,4'-H	5,5'-H	6,6'-H	N–$C\underline{H}_2$ *2)	Others
(14b)	3.57 d,d,d J=10,5,2	6.15 d,d,d J=8,5,2	6.60 d,d,d J=8,5,2	4.08 d,d,d J=10,5,2	3.4–4.3 *3) 2.2–2.7 m	1.1–1.8,m,$(C\underline{H}_2)_2$ 0.86.t-like,J=5Hz,$C\underline{H}_3$
(14c)	3.57 d,d,d J=10,5,2	6.17 d,d,d J=8,5,2	6.63 d,d,d J=8,5,2	4.03 d,d,d J=10,5,2	3.4–4.3 *3) 2.2–2.7 m	1.1–1.8,m,$(C\underline{H}_2)_4$ 0.86,t-like,J=5Hz,$C\underline{H}_3$
(14d)	3.55 d,d,d J=10,5,2	6.13 d,d,d J=8,5,2	6.60 d,d,d J=8,5,2	4.08 d,d,d J=10,5,2	3.4–4.3 *3) 2.1–2.7 m	1.1–1.9,m,$(C\underline{H}_2)_6$ 0.88,t-like,J=5Hz,$C\underline{H}_3$
(14e)	3.58 d,d,d J=10,5,2	6.12 d,d,d J=8,5,2	6.57 d,d,d J=8,5,2	4.08 d,d,d J=10,5,2	3.33–4.27 *3) 2.13–2.7 m	1.0–1.67,m,$(C\underline{H}_2)_{10}$ 0.87,t-like,J=7Hz, $C\underline{H}_3$
*1) (14f) –Me	3.58 d,d,d J=10,6.5,2	6.12 d,d,d 8,6.5,2	6.63 d,d,d 8,6.5,2	4.28 d,d,d 10,6.5,2	2.3–4.1 *3) m	2.3–4.1,$C\underline{H}_2CO_2$ *4) 3.67,s,$CO_2C\underline{H}_3$
*1) (14g) –Me	3.3–3.8 *4)	6.08 d,d,d J=8,6.5,2	6.57 d,d,d 8,6.5,2	4.02 d,d,d 10,6.5,2	2.0–3.8 *3) m	2.28,t,J=6.5Hz,$C\underline{H}_2CO_2$ 1.2–2.0,m,$(C\underline{H}_2)_3$ 3.7,s,$CO_2C\underline{H}_3$
*1) (14h) –Me	3.2–4.3 *4)	6.10 d,d,d J=8,6.5,2	6.58 d,d,d 8,6.5,2	3.2–4.3 *4)	2.1–4.3 *3) m	3.65,s,$CO_2C\underline{H}_3$ 2.27,t,J=6.5Hz,$C\underline{H}_2CO_2$ 0.8–1.8,m,$(C\underline{H}_2)_8$
*1) (14i) –Me	3.38 d,d J=10,2	——	6.07–7.32 m	4.27 d,d J=10,7	2.3–4.3 *3) m	2.3–4.3,$C\underline{H}_2CO_2$*4) 3.63,s,$CO_2C\underline{H}_3$ 2.03,t-like,J=7Hz, C_4–$C\underline{H}_2$.1.1–1.8,m,$C\underline{H}_2CH_3$ 0.83, t,J=7Hz,$CH_2C\underline{H}_3$
*1) (14j) –Me	3.37 d,d J=10,2	——	6.07–6.32 m	4.27 d,d J=10,7	2.3–4.3 *3)	3.65,s,C)$_2$$C\underline{H}_3$.2.53,t-like,J=6Hz,$C\underline{H}_2CO_2$. 2.06,t-like,J=7Hz,$C_4$–$C\underline{H}_2$.1.1–1.8,m,$(C\underline{H}_2)_5$. 0.9,t-like,J=5Hz,$CH_2C\underline{H}_3$
*1) (14k) –Me	3.1–4.4 m 3.4 d,d J=10,2	6.17 d,d,d J=8,6.5,2	6.6 d,d,d J8,6.5,2 6.0–6.33 m	3.1–4.4 m 4.23 d,d J=10,7	2.1–4.4 *3)	3.7,s,$CO_2C\underline{H}_3$.2.1–2.7, $C\underline{H}_2CO_2$. 2.1,t-like, J=7Hz,C_4–$C\underline{H}_2$. 1.1–1.7, m,$(C\underline{H}_2)_8$, $C\underline{H}_2CH_3$. 0.65–1.1,m,$C\underline{H}_3$.

*1) (14)-Me; The methyl ester of (14). *2) The methylene protons of the dimers show different chemical shift. *3) Overlapped with 3,3'- and 6,6'-H signals. *4) Overlapped with N-$C\underline{H}_2$ signnal.

Table 19−C. ^{1}H−NMR data (δ) of trans−syn dimers (15).

	3,3'-H *4)	4,4'-H	5,5'-H	6,6'-H *4)	N-C$\underline{H}_2$ *2)	Others
(15b)	3.27 -3.48 m	6.25 -6.47 m	6.25 -6.47 m	3.97 -4.15 m	3.10-4.35 *3) 2.13-2.52 m	1.1-1.76,m,$(C\underline{H}_2)_2$ 0.9,t,J=7Hz,$C\underline{H}_3$
(15c)	3.27 -3.43 m	6.25 -6.47 m	6.25 -6.47 m	3.97 4.15 m	*3) 3.4-4.3 2.2-2.7 m	1.1-1.8,m,$(C\underline{H}_2)_4$ 0.86,t-like,J=5Hz,$C\underline{H}_3$
(15d)	3.27 -3.43 m	6.25 -6.47 m	6.25 -6.47 m	3.97 -4.15 m	3.4-4.3 *3) 2.1-2.7 m	1.1-1.9,m,$(C\underline{H}_2)_6$ 0.88,t-like,J=5Hz,$C\underline{H}_3$
(15e)	3.27 -3.43 m	6.25 -6.47 m	6.25 -6.47 m	3.97 -4.15 m	3.13-4.2 *3) 2.0-2.9 m	1.03-1.66,m,$(C\underline{H}_2)_{10}$ 0.9,t-like,J=7Hz,$C\underline{H}_3$
*1) (15f) -Me	3.30 -3.47 m	6.27 -6.43 m	6.27 6.43 m	4.27 -4.50 m	2.7-4.3 *3) m	3.66,s,$CO_2C\underline{H}_3$ 2.57,t,J=6Hz,$C\underline{H}_2CO_2$
*1) (15g) -Me	3.3 -4.3 m	6.27 -6.43 m	6.27 -6.43 m	3.3 -4.3 m	2.1-4.1 *3) m	3.7,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.28,t, J=6.5Hz,$C\underline{H}_2CO_2$. 1.0-2.0,m,$(C\underline{H}_2)_3$
*1) (15h) -Me	3.2 -4.3 m	6.25 -6.4 m	6.25 -6.4 m	3.2 -4.3 m	2.1-4.3 *3) m	3.67,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.23, t,J=7Hz,$C\underline{H}_2CO_2$. 0.9-1.8,m,$(C\underline{H}_2)_8$
*1) (15i) -Me	3.13 3.30 m	———	5.75 -5.95 m	4.20 -4.33 m	2.3-4.3 *3) m	3.66,s,$CO_2C\underline{H}_3$ 2.53,t,J=6.5Hz,$C\underline{H}_2CO_2$ 2.13,t,J=6.5Hz,C_4-$C\underline{H}_2$ 1.1-1.8,m,$C\underline{H}_2CH_3$. 0.86,t,J=6.5Hz,$CH_2C\underline{H}_3$
*1) (15j) -Me	3.13 3.30 m	———	5.75 5.95 m	4.20 4.33 m	2.3-4.3 *3) m	3.67,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.53, t,J=6.5Hz,$C\underline{H}_2CO_2$. 2.13,t,J-6.5Hz,C_4-$C\underline{H}_2$. 1.1-1.8,m,$(C\underline{H}_2)_5$.0.9, t-like,J=5Hz,$CH_2C\underline{H}_3$
*1) (15k) -Me	3.1 -4.5 m	6.2 -6.4 m	6.2-6.4 m 5.75-6.0 m	3.1 -4.5 m	2.0-4.5 *3) m	3.66,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.0- 2.8,m,C_4-$C\underline{H}_2$,$C\underline{H}_2CO_2$. 1.1-1.8,m,$(C\underline{H}_2)_{10}$, $C\underline{H}_2CH_3$. 0.7-1.1,m, $CH_2C\underline{H}_3$.

*1) (15)-Me; The methyl ester of (15). *2) The methylene protons of the dimers show different chemical shift. *3) Overlapped with 3,3'- and 6,6'-H signals. *4) Overlapped with N-C$\underline{H}_2$.

Table 19−D. [1]H−NMR data (δ) of cis−anti dimers (16).

	3,3'-H *4)	4,4'-H	5,5'-H	6,6'-H *4)	N-$C\underline{H}_2$ *2)	Others
(16b)	3.31 -3.78 m	6.10 6.28 m	6.10 -6.28 m	4.01 4.48 m	*3) 3.3-4.48 2.5-3.2 m	1.1-1.67,m,$(C\underline{H}_2)_2$ 0.87,t,J=7Hz,$C\underline{H}_3$
(16c)	3.30 3.78 m	6.10 -6.28 m	6.10 -6.28 m	4.0 -4.48 m	*3) 3.3-4.48 2.5-3.2 m	1.1-1.8,m,$(C\underline{H}_2)_4$ 0.9,t-like,J=5Hz,$C\underline{H}_3$
(15d)	3.30 -3.78 m	6.13 -6.31 m	6.13 -6.31 m	4.0 -4.48 m	*3) 3.3-4.48 2.5-3.2 m	1.0-1.9,m,$(C\underline{H}_2)_6$ 0.9,t-like,J=5Hz,$C\underline{H}_3$
(16e)	3.30 -3.78 m	6.08 -6.25 m	6.08 -6.25 m	4.0 -4.48 m	*3) 3.3-4.48 2.5-3.2 m	1.03-1.67,m,$(C\underline{H}_2)_{10}$ 0.9.t-like,J=7Hz,$C\underline{H}_3$
*1) (16f) -Me	3.2 -4.6 m	6.07 -6.28 m	6.07 -6.28 m	3.2 -4.6 m	*3) 2.1-4.6 m	3.62,s,$CO_2C\underline{H}_3$ 2.5,t-like,J=7Hz,$C\underline{H}_2CO_2$
*1) (16g) -Me	3.2 -4.5 m	6.12 -6.30 m	6.12 -6.30 m	3.2 -4.5 m	*3) 2.1-4.5 m	3.63,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.3, t-like,J=6Hz,$C\underline{H}_2CO_2$. 1.1-1.9,m,$(C\underline{H}_2)_3$
*1) (16h) -Me	3.2 -4.5 m	6.1 -6.3 m	6.1 -6.3 m	3.2 -4.5 m	*3) 2.1-4.5 m	3.65,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.27,t, J=6.5,$C\underline{H}_2CO_2$. 0.8-1.8, m,$(C\underline{H}_2)_8$
*1) (15i) -Me	3.37 d,d J=10,2	——	5.60 -5.93 m	4.37 d,d J=10,7	*3) 2.3-4.3 m	3.63,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.3-4.3 *4), m,$C\underline{H}_2CO_2$. 1.97,t-like, J=7Hz,C_4-$C\underline{H}_2$. 1.1-1.8, m,$C\underline{H}_2CH_3$. 0.83,t, 0.83, t,J=7Hz,$CH_2C\underline{H}_3$
*1) (16k) -Me	3.37 d,d J=10,2	——	5.60 5.93 m	4.37 d,d J=10,7	*3) 2.3-4.3 m	3.65,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.53, t,J=6Hz,$C\underline{H}_2CO_2$. 1.97, t-like,J=7Hz,C_4-$C\underline{H}_2$. 1.1-1.8,m,$(C\underline{H}_2)_5$. 0.9, t-like,J=5Hz,CH_2CH_3.
(16k) -Me	3.1 -4.5 m	6.1 -6.3 m	6.1-6.3 m 5.6-6.0 m	3.1 -4.5 m	*3) 2.0-4.5 m	3.7,s,$CO_2C\underline{H}_3$. 2.0-2.8 *4), m,C_4-$C\underline{H}_2$,$C\underline{H}_2CO_2$.1.1-1.8, m,$(C\underline{H}_2)_{10}$,$C\underline{H}_2CH_3$. 0.7-1.1,m,$C\underline{H}_3$

*1) (16)-Me; The methyl ester of (16). *2)The methylene protons of the dimers show different chemical shift. *3)Overlapped with 3,3'- and 6,6'-H signals. *4)Overlapped with N-$C\underline{H}_2$ signal.

Table 19-E. ^{1}H-NMR data (δ) of cis-syn dimers (17).

	3,3'-H *4)	4,4'-H	5,5'-H	6,6'-H *4)	N-CH_2 *2)	Others
(17b)	3.5 -3.72 m	5.72 -6.05 m	6.27 -6.67 m	4.0 -4.27 m	*3) 3.3-4.4 2.1-2.8 m	1.1-1.77,m,$(CH_2)_2$ 0.88,t,J=7Hz,CH_3
(17c)	3.5 -3.72 m	5.73 -6.05 m	6.25 -6.67 m	4.0 -4.27 m	*3) 3.3-4.4 2.1-2.8 m	1.1-1.8,m,$(CH_2)_4$ 0.86,t-like,J=5Hz,CH_3
(17d)	3.47 -3.7 m	5.70 -6.08 m	6.23 -6.67 m	3.97 -4.20 m	*3) 3.3-4.4 2.1-2.8 m	1.1-1.9,m,$(CH_2)_6$ 0.88,t-like,J=5Hz,CH_3
(17e)	3.51 -3.72 m	5.75 -6.08 m	6.25 -6.67 m	3.99 -4.25 m	*3) 3.17-4.5 1.9-2.8 m	1.03-1.63,m,$(CH_2)_{10}$ 0.88,t-like,J=7Hz,CH_3
*1) (17f) -Me	3.46 -3.67 m	5.67 -6.0 m	6.3 -6.63 m	4.27 -4.43 m	*3) 2.1-4.3 m	*4) 2.1-4.3,m,CH_2CO_2 3.63,s,CO_2CH_3
*1) (17g) -Me	3.47 -3.67 m	5.67 -6.0 m	6.28 -6.6 m	4.0 -4.17 m	*3) 2.1-4.3 m	3.63,s,CO_2CH_3. 2.23, t,J=6Hz,CH_2CO_2. 1.0-2.0,m,$(CH_2)_3$.
*1) (17h) -Me	3.46 -3.68 m	5.68 -6.02 m	6.30 -6.61 m	4.02 -4.19 m	*3) 2.1-4.3 m	3.65,s,CO_2CH_3. 2.27, t,J=6.5Hz.CH_2CO_2. 0.8-1.8,m,$(CH_2)_8$
*1) (17i) -Me	3.2 -3.4 m	——	6.0 -6.23 m	4.27 -4.38 m	*3) 2.3-4.3 m	3.63,s,CO_2CH_3. 2.53, t,J=6.5Hz,CH_2CO_2. 1.97,t-like,J=6.5Hz, C_4-CH_2. 1.1-1.8,m, CH_2CH_3. 0.86,t,J=6.5Hz, CH_2CH_3
*1) (17j) -Me	3.2 -3.4 m	——	5.97 -6.2 m	4.27 -4.38 m	*3) 2.3-4.3 m	3.63,s,CO_2CH_3. 2.53, t,J=6Hz,CH_2CO_2. 1.97, t-like,J=7Hz,C_4-CH_2. 1.1-1.8,m,$(CH_2)_5$. 0.9, t-like,J=5Hz,CH_2CH_3
*1) (17k) -Me	3.1 4.5 m	5.7 -6.0 m	6.3-6.6 m 6.0-6.25 m	3.1 -4.5 m	*3) 2.0-4.5 m	3.7,s,CO_2CH_3.2.0-2.8, m,C_4-CH_2,CH_2CO_2. 1.1-1.8,m,$(CH_2)_{10}$,CH_2CH_3. 0.7-1.1,m,CH_2CH_3

*1),*2),*3),*4) Refer to Table 19-D.

Table 20

Compd.	m.p. (℃)	Anal. Calcd (%) C	H	N	Found (%) C	H	N	I.R. $\nu_{max}^{CHCl_3}$ cm^{-1}	U.V.
(14b)	214 b)	71.49	8.67	9.26	71.43	8.59	9.36	1655 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14c)	163-164 b)	73.70	9.56	7.81	73.64	9.11	7.72	1655 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14d)	138-139 b)	75.31	10.21	6.76	75.36	9.94	7.02	1655 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14e)	127 b)	77.51	11.08	5.33	77.31	10.96	5.25	1655 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14f) a)	185-186 c)	59.66	6.12	7.73	59.83	6.19	7.89	1730, 1645 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14g) a)	160-161 b)	64.55	7.68	6.27	64.51	7.48	6.26	1730, 1645 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14h) a)	95 d)	69.59	9.28	4.77	69.57	9.12	4.72	1730, 1650 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14i) a)	197-198 c)	64.55	7.68	6.27	64.25	7.42	6.25	1725, 1643 (c=o) 1640sh (c=c)	e)
(14j) a)	145-146 c)	68.78	9.02	5.01	68.90	9.11	5.39	1730, 1650 (c=o) 1640sh (c=c)	e)

a) as methyl ester.

b) from EtOH, colorless prisms.

c) from EtOH, colorless plates.

d) from EtOH, colorless needles.

e) end absorption.

参考文献

1)a,「生体機能の化学」化学増刊 89，井口洋夫，水野伝一，吉田善一，化学同人（1981）

b,「生命と化学」 化学増刊 94，三川 潮，田伏岩夫，化学同人（1982）

2)a, Bioorganic chemistry(I),化学増刊 56，大饗 茂，向山光昭，吉田善一，化学同人(1972)

b, Bioorganic chemistry(II),化学増刊 62，北原喜男，向山光昭，吉田善一，化学同人(1974)

c,「生物有機化学」福井三郎，田伏岩夫，国武豊喜，講談社(1976)

d,"Application of biochmical systems in organic chemistry" ,part I, part II, J.B.Jones,D.Perlman,C.J.Sih, A wiley-Interscience publication , (1976)

e,"Bioorganic chemistry,A chemical approach to enzyme action", H.Dugas and C.Penney, Springer-Verlag, (1981)

3) Ref. 1), 2) and「ホストーゲストの化学」田伏，西谷，木村，服部，小田嶋，古賀，戸田,共立出版(1979)

4)「シクロデキストリンの化学」ベンダー，コミヤマ著，平井，小宮山 訳 学会出版センター（1979）

5)「分子会合体とその触媒作用」フェンドラー著，妹尾，木瀬 訳 講談社（1978）

6) F.Cramer and W.Dietsche, Chemistry and Industry,1958,892.

7) I.Tabushi,K.Shinokawa,N.Shimizu,H.Shirakata,and K.Fujita, J.Am.Chem.Soc.,98,7855,(1976)

8) R.Breslow and P.Campbell, J.Am.Chem.Soc.,91,3085,(1969)

9)a, I.Tabushi,K.Fujita,and H.Kawakubo, J.Am.Chem.Soc.,99,6456,(1977)

b, I.Tabushi,Y.Kuroda,K.Fujita,and H.Kawakubo,Tetrahedron Lett., 1978,2083

c, I.Tabushi,K.Yamamura,K.Fujita,and H.Kawakubo, J.Am.Chem.Soc., 101,1019,(1979)

10) C.A.Bunton,E.J.Fendler,L.Sepulveda,and k.U.Yang,J.Am.Chem.Soc., 90,5512,(1968)

11)a, I.Tabushi,Y.Kuroda,and S.Kita,Tetrahedron Lett.,1974,643

b,T.Kunitake,Y.Okahata,and T.Sakamoto,Chem.Lett.,1975,459

c,Y.Okahata,R.Ando,and T.Kunitake,J.Am.Chem.Soc.,99,3067,(1977)

d, L.Anordi,F.de Bruzzacarini,R.Fornasaier,and U.Tonellato, Tetrahedron Lett.,1978,3945

e, R.A.Moss, G.O.Bizzigotti,and C.-w.Huang, J.Am.Chem.Soc., 102, 754, (1980)

12) e.g.a)J.M.Brown,and C.A.Bunton, J.Am.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1974,969

b)R.A.Moss, Y.-S.Lee,and K.W.Alwis, J.Am.Chem.Soc., 102,6646, (1980)

13) Ref.5) P.277

14) e.g. M.Makosza,and M.Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett.,1969,4659

15) e.g. C.M.Starks, J.Am.Chem.Soc., 93, 195, (1971)

16) a, R.Livingston,and K.S.Wei, J.Phys.Chem., 71, 541, (1967)
b, H.M.Hartman, W.Hartman,and G.O.Schenck, Chem.Ber., 100,3146, (1967)

c, D.O.Cowan and R.L.Drisko, Tetrahedron Lett., 1255, (1967)

17) Y.Nakamura, YImakura, T.Kato,and Y.Morita, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1977, 887

18) E.C. Taylor and W.W.Paudler, Tetrahedron Lett., 1960, 1 ; for the other photochemistry of 2-pyridones see the following review and reference therein; W.L.Dilling,N.B.Tefertiller,and A.B.Mitchell, Mol.Photochem., 5, 371, (1973)

19) W.A.Ayer, R.Hayatsu, P.de Mayo,S.T.Reid,and J.B.Stothers, Tetrahedron Lett., 1961, 648

20) G.Slomp,F.A.Mackellar,and A.Paquette, J.Am.Chem.Soc.,83,4472,(1961)

21) M.Laing, Proc. Chem. Soc., 1964, 343

22) E.J.Corey and J.Streith, J.Am.Chem.Soc.,86, 950 ,(1964)

23) L.J.Sharp and G.S.Hammond, Mol. Photochem., 2, 225, (1970)

24) Y.Nakamura, J.Zsindely,and H.Schmid, Helv.Chim.Acta, 59, 2841,(1976)

25) a, Y.Nakamura, T.Kato,and Y.Morita, J.Chen.Soc.,Chem.Commun., 1978, 620

b, Y.Nakamura, T.Kato,and Y.Morita, J.Chem.Soc.,Perkin I,1982,1187

26) P.de Mayo and R.W.Yip, Proc.Chem.Soc., 1964, 84

27) Y.Nakamura, T.Kato,and Y.Morita, ACS/CSJ Chemical congress,Hawaii, 1979, Abstracts of papers, part II,ORGN. 147

28) S.Ohnishi,T.J.R.Cyr,and H.Fukushima, Bull.Chem.Soc.Jpn.,43,673,(1970)

29) T.Nakagawa and H.Jigomoto, Kolloid-z.z.Polym.,250,594 (1972)

30) Ref.5) p.30

31) F.M.Menger, Accounts of chemical research, 12, 111,(1979)

32) Y.Nakamura, T.Kato, and Y.Morita, Tetrahedron Lett., 1981,1025

33) Ref.5) p.299

34) e.g. K.Kon-no and A.Kitahara, J.Colloid.Interface Sci., 35, 636 , (1971)

35) Ref. 33) and 山岸皓彦, 科学, 51, 16 (1981)

36) J.H.Fendler,E.J.Fendler,R.T.Medary,and V.A.Woods, J. Am. Chem. Soc., 94, 7288, (1972)

37) a, A.Kitahara, Bull.Chem.Soc.Jpn., 28,234 , (1955)

b, idem., ibid., 29,15 , (1956)

38) G.D.Correll, R.N.Cheser,III, F.Nome,and J.H.Fendler, J. Am. Chem. Soc., 100, 1254, (1978)

39) a, K.H.Lee and P.de Mayo, J. Chem.Soc.,Chem.Commun.,1979,493

b, P.de Mayo and L.K.Sydnes, ibid., 1980,994

40) C.Räth, Justus Liebigs Annalen.,489,107,(1931)

41) J-A Gautier and J.Renault, Bull.Soc.Chem.France, 1954, 1463

42) Organic Syntheses, Coll.vol.,4, 84, (1963)

43) S.Sugasawa, M.Akaboshi, and S.Suzuki, Yakugaku Zasshi, 72, 1273, (1952)

44) R.Adams and A.W.Schrecker, J.Am.Chem.Soc., 71,1186, (1949)

45) Henry, Comptes, reudus de l' Académie des Science,100,116

46) Organic Reaction, vol.I, 98, (1942)

47) A.I.Vogel, G.H.Jeffery,and C.T.Kyte, J.Chem.Soc., 1960,4454

論　文　目　録

○ Reaction using micellar system: photochemical dimerization of acenaphthylene.
Y. Nakamura, Y. Imakura, T. Kato and Y. Morita,
J. Chem. Soc., Chem. Commum., 1977, 887.

○ Unambiguous proof for preferred 4+4 cycloaddition in the dimerization of photoexcited N−methyl−2−pyridone.
Y. Nakamura, T. Kato and Y. Morita,
J. Chem. Soc., Chem. Commum., 1978, 620.

○ A micellar allignment in the photodimerizations of N−ω−carboxyalkyl−2−pyridones and their 4−alkyl derivatives in micelle or reversed micelle.
Y. Nakamura, T. Kato and Y. Morita,
Tetrahedron Letters, 22, 1025, (1981).

○ Structures of the four possible 〔4+4〕 cycloaddition products formed on the photodimerization of N−alkyl−2−pyridones.
Y. Nakamura, T. Kato and Y. Morita,
J. Chem. Soc., Perkin Transactions I. 1982, 1187.