

論文内容の要旨

論文題目 Novel Photochemistry of 2*H*-Azirines:
Mechanistic Studies in Solutions and in Low-Temperature Matrixes
(2*H*-アジリンの新しい光化学反応：
溶液中および極低温マトリックス中における機構的研究)

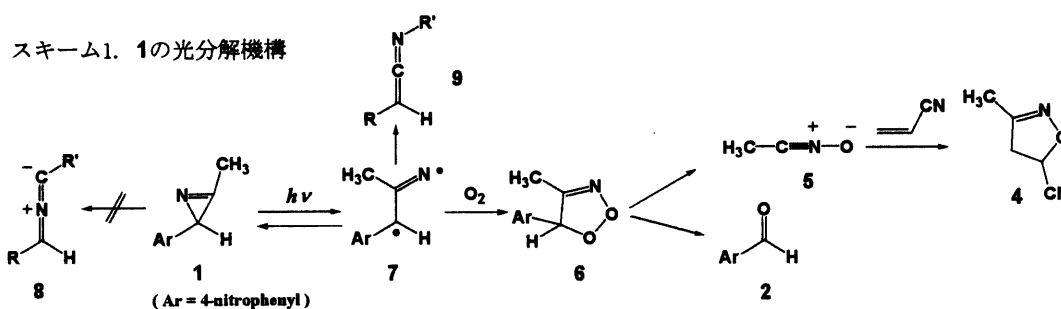
氏 名 犬井 洋

序

光反応は励起状態から始まるが、多くの場合これから最終生成物にいたる過程においてマイクロ秒程度の寿命を持つ反応中間体と呼ばれる化学種が存在する。光反応を制御し、実用的な光反応を開発する道を拓いていく為には、この反応中間体に関する詳細な理解が必須である。近年著しく発展した物理化学的手法を適用することにより、反応の道筋をよりの確にたどることが可能となってきた。なかでも 1950 年代初めに Norman と Porter および Pimentel らによって独立に開発された極低温マトリックス分離分光法は、1970 年代になって Chapman らにより有機化学の分野に導入されて以来、多くの重要な化学種（ベンザインやカルベンなど）を直接観測し、この分野のみならず半導体を扱う産業界にいたる多くの分野の発展に貢献してきた。この手法は常温では不安定な化学種を極低温かつ不活性な媒体中に封じ込めることにより長寿命化を図り、分光学的にその構造や反応性を直接観測できるきわめて優れた手法である。しかしこの手法を有機反応に積極的に適用している研究者は少なく、将来的に大きく発展する可能性が十分にある。本論文では、この手法を用いた研究の一環として、アジリン化合物の光化学反応を調べた。この化合物を扱うに至る経緯は偶然的なものであったが、結果として 2*H*-アジリンの新しい分解過程を見出すことができた。

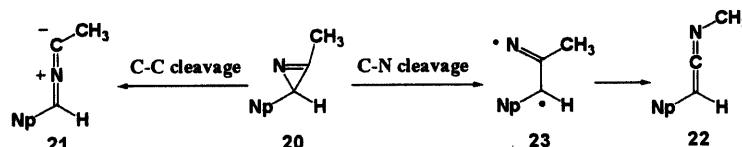
3-メチル-2-(4-ニトロフェニル)-2H-アジリン(1)の光化学反応

一般に2H-アジリン化合物を溶液中で照射すると、C-C結合開裂により反応中間体としてニトリリドが生成し、これは電子欠損オレフィンと容易に1,3-双極性付加環化反応をして複素五員環ピロリンを与える。しかし、新たに合成された1の光分解反応を、溶液中での生成物解析および極低温マトリックス単離法による反応中間体の直接観測の結果に基づいて議論したところ、1は一般的なアジリンとは異なる反応性を示すことが判明した。1とアクリロニトリルの溶液をアルゴン又は酸素通気した後照射(>300 nm)すると、いずれの場合もニトリリドを捕捉したような生成物は得られず、酸素通気したものについては4-ニトロベンズアルデヒド(2)とイソオキサゾリン(4)が、ほぼ1:1の割合で生成した。4は系内で発生したアセトニトリルオキシド(5)がアクリロニトリルによって捕捉されて生成したものと推定され、実際アクリロニトリル存在下で5を化学的に発生させると4が得られた。一方、1をアルゴンマトリックス中に単離し10 Kで照射(>300 nm)すると、1の減少に伴い、2046, 1539, 1111 cm^{-1} に吸収を持つ化学種が生成した。この化学種はクムレン結合に帰属される伸縮振動を示すが、イリド(8)ではなくケテンイミン(9)において、DFT(B3LYP/6-31G(d))計算による振動解析と実測のスペクトルがよく一致することがわかり、C-N結合が開裂していることを示唆する結果が得られた。更に、20%の酸素を含むアルゴンマトリックス中の光反応では、1の減少に伴い、2と2334, 1323 cm^{-1} に吸収を持つ化学種が観測された。後者は、酸素同位体実験やDFT計算に基づいた検討の結果、アセトニトリルオキシド(5)であることが判明した。これらの観測から1の光分解機構についてまとめるとスキーム1のようになり、理論計算の結果からこの過程には励起三重項状態から生成する三重項ビラジカル(7)が関与していると結論した。また、この反応は有機合成化学において重要な中間体であるニトリルオキシドを溶液中で光化学的に発生させる唯一の方法であり、その観点からも注目することができる。



照射波長による1-ナフチルアジリン類の光化学反応性反応の制御

3-メチル-2-(1-ナフチル)-2Hアジリン(20)をアルゴンマトリックス中に単離し10 Kで照射したところ、>300 nm 照射では20の減少に伴いニトリリド21(1942, 1026 cm^{-1} , $\lambda_{\text{max}} = 377$ nm)が生成し、366 nm 照射ではケテンイミン(22, 2041 cm^{-1} , $\lambda_{\text{sh}} = 320$ nm)が生成した(図1、スキーム2)。このような波長依存的な光反応は溶液中でも観測され、>300 nm 照射ではピロリン20p



スキーム2. 20の極低温マトリックス中の光反応

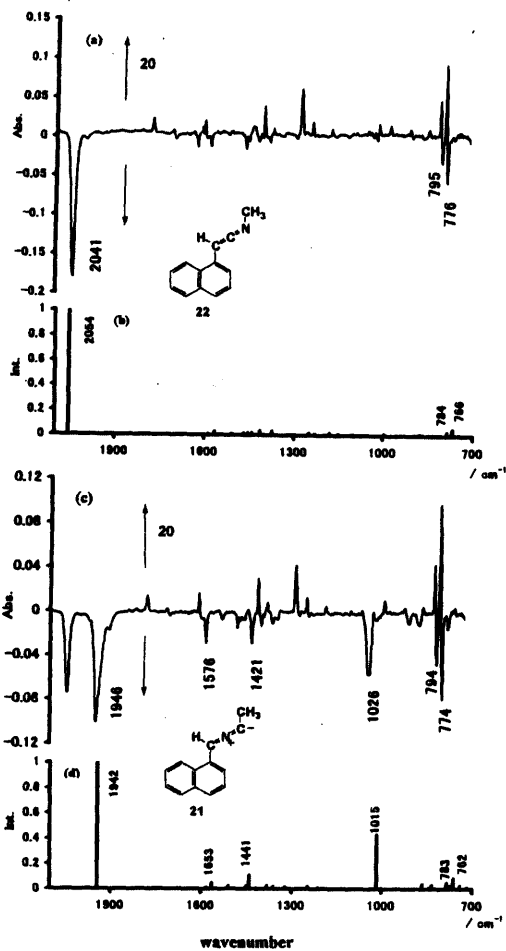
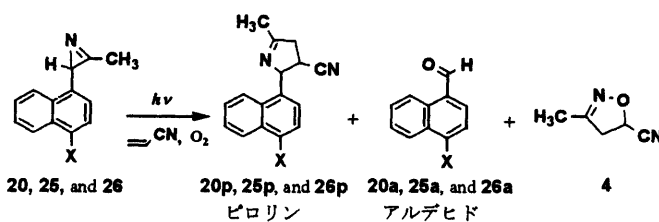


図 1. a) 366 nm 光照射前後の差スペクトル、b) ケテンイミン **22** の振動解析、
c) >300 nm 光照射前後の差スペクトル、d) ニトリルイリド **21** の振動解析
(計算スペクトル: B3LYP/6-31G(d))

が生成し、366 nm 光照射ではアルデヒド **20a** と **4** が生成した。すなわち、**20** のアジリン環の結合開裂様式を励起波長によりほぼ完全に制御できることが判明した(表 1)。増感照射実験の結果および理論計算から得られた **20** の電子構造に基づきこの波長効果について考察したところ、ナフチル部位とイミン部位にほぼ局在した励起状態 $S_1(\pi\pi^*)$ と $S_3(n\pi^*)$ が、それぞれ C-N と C-C 結合開裂に関与していることが示された。

この波長依存的な光反応に対する置換基効果を調べる為にニトロ置換体 **25** およびブロモ置換体 **26** を合成し、それらの溶液中での光反応性を比較した。



azirine	$h\nu$ (ir. time)	conv. of azirine (%)	yield (%)		
			p	a	4
X=H (20)	>300 nm (1h)	57	82	3	0
	>350 nm (4h)	3.0	0	57	61
X=NO ₂ (25)	254 nm (10min)	12	86	13	14
	>300 nm (1h)	34	0	57	53
X=Br (26)	>300 nm (1h)	49	45	16	19
	>350 nm (4h)	32	0	62	54

表 1. ナフチルアジリンの光反応における照射波長依存性

その結果を表 1 に示した。表 1 よりナフチルアジリン類はそれぞれ同様の生成物分布を示すが、結合開裂様式を制御する波長域には違いがあることがわかった。特に **25** には大きな違いが見られるが、これはニトロ基の置換により $1n\pi^*$ の不安定化と $1\pi\pi^*$ の低下を招くためであることが理論計算の結果から推測された。また 365 nm 光照射におけるアジリンの分解速度の違いが何に起因するものなのかを調べる為に、同一の光照射条件下で相対的な分解速度を調べた。得られた結果を吸収因子と結合開裂の量子収量の二つの因子の積として解析したところ、分解効率の違いは吸収因子に大きく依存した結果であり、導入された置換基による量子収量への寄与はほとんどないことがわかった。

ケテンイミンの生成機構

極低温マトリックス中でアジリンに光照射するとケテンイミンの生成が観測されるが、これは C-N 結合開裂に伴って生じるビラジカル(**23** この章では **t-BR**)においてメチル基が転移して生成するものと考えられる。しかしアジリンからケテンイミンを生成するという反応例は少なく、詳細に

その生成機構を検討した研究は報告されていない。

まず溶液中での光反応を行いケテンイミンの単離および捕捉を試みたが、ケテンイミンが生成している証拠は全く得られず、酸素不在下ではアジリンは定量的に再生することがわかった。またナフチルアジリン **20** において三重項ビラジカル(**t-BR**)から一重項ビラジカル(**s-BR**)が熱励起により生成しそこからメチル基が転移したとすると非常に大きな活性化エネルギー (TS-1) が必要であることが理論計算による反応解析により確かめられた。そこで、この大きな活性化障壁を極低温下でのみ乗り越える反応の機構を調べる為に、ナフチルアジリン **20** を用いて各種の実験を行った。まず、極低温マトリックス中で発生させたケテンイミン **22** の IR バンドの生長速度に対するベンゾフェノンの添加効果および光量依存性を調べた。その結果、ケテンイミンは励起三重項経路、一光子で生成していることがわかった。次にマトリックスガスの効果を調べたところ、窒素を用いたときにケテンイミンの生成速度が約 0.36 倍に抑制されることがわかった。さらにナフチル

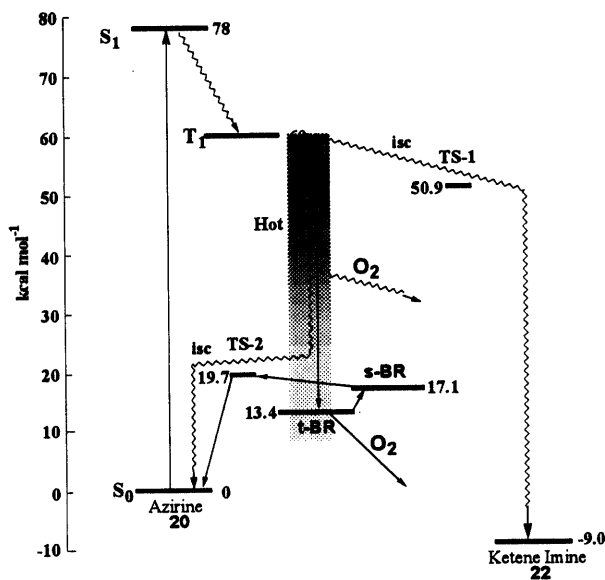


図2. **20**から**22**への反応過程に対して計算されたエネルギーダイアグラム (波線:マトリックス中の経路、実線:溶液中の経路)

部位へメチル基を導入した場合にも同様の効果が観測された。これらの結果はケテンイミンの生成過程においてホット分子 (高振動状態にある分子) の関与を仮定したときに矛盾なく説明できるものであり、おそらく励起三重項状態から過剰なエネルギーをもって生成する **t-BR** がホット分子として反応に関与しているものと推測された (図 2)。

また、アジリン環は熱的に C-N 結合を開裂する事が知られていることから、ナフチルアジリン **20** の熱分解反応についても光反応との違いを調べた。その結果、確かに **20** の熱分解では C-N 結合開裂に由来する生成物が得られたが、生成物分布は光反応の場合と全く異なっていた。これは C-N 結合開裂によって生じるビラジカルのスピン多重度の違いに起因する結果であり、熱反応では一重項に由来する反応が支配的であり、平衡にあると考えられる三重項ビラジカルからの寄与は生成物分布に反映されないことが示された。

まとめ

本論文において、**2H**-アジリン化合物の光反応について主に以下の知見を得た。1) 光化学的に C-N 結合が開裂する、2) 照射波長により結合開裂様式を制御できる、3) 酸素存在下で C-N 結合が開裂するとニトリルオキシドが発生する、4) ケテンイミンは極低温マトリックス中で特異な生成物でありその生成過程にはホット分子が関与している、5) ケテンイミンはもちろんのことアルデヒドやニトリルオキシドは熱的な C-N 結合開裂では得られない生成物である。

これらの結果は、**2H**-アジリンの長い研究の歴史の中でこれまでには見出されなかった新規な知見であり、その機構を極低温マトリックス単離法を適用することにより詳細に調べることができた。