

集積二重結合化合物の光化学

山 本 和 正

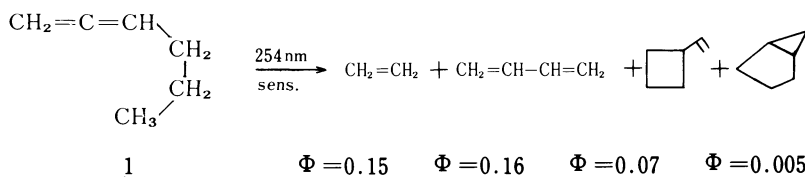
はじめに

集積二重結合化合物(以下クムレン化合物と称する)の励起状態における理論的な取り扱い¹⁾は R. Hoffmann, A. Walsh²⁾ および W. Borden³⁾ らによって行なわれ、興味ある結果が得られている。一方、それらの化合物の光化学反応は、一般に化合物が熱、酸素および各種試薬に対して不安定であり、合成することが困難であるため、比較的安定なアレン化合物等を除いてはほとんどまったく研究されていないのが現状である。ここでは主にアレン化合物の光反応について、現在までに報告された研究を著者らの研究成果もまじえて解説したい。

アレン化合物の光反応を大別すると 1) Norrish Type II 型反応 2) Cyclopropylidene 生成反応 3) 光 Cope 転位反応 4) Di- π -methane 転位反応 5) 環化付加反応 6) 光極性付加反応などに分類される。

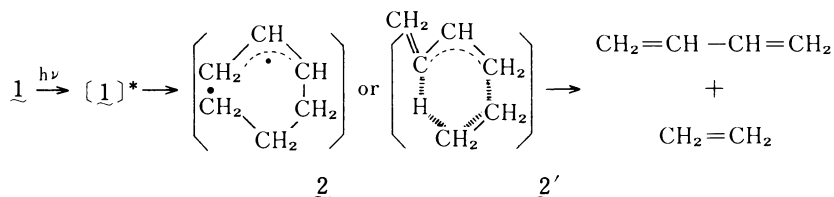
1) Norrish Type II 型反応⁴⁾

化合物 1 は気相中ベンゼン増感光反応によって 4 種類の生成物を与える。



エチレンおよびブタジエンは Norrish Type II 型反応によって生成する。そ

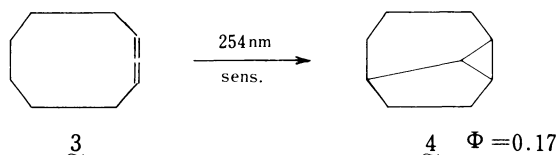
の生成機構はビラジカル中間体 2 を経る二段階反応か、あるいは遷移状態 2' を経る協奏反応かについて明らかでないが、シクロヘキセンの水銀増感光反



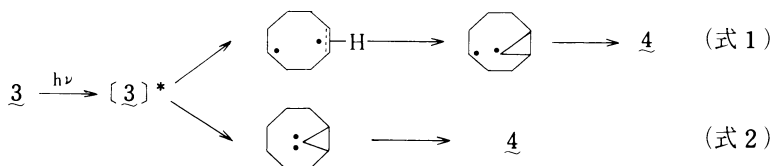
⁵⁾ 応 でビラジカル中間体 2 が生成し、1 の光反応と同様な生成物を与えるがその生成物比が異なることや、1 の反応で 2 が中間体であれば、その 1、6-炭素間が結合してシクロヘキセンの生成が期待され、一方、協奏反応であれば末端炭素間の結合生成が立体的に困難であることなど考えると、反応は協奏的に行なわれているように思われる。この反応の励起種は平面構造を持った振動励起状態の 1 といわれている。

2) Cyclopropylidene 生成反応⁴⁾

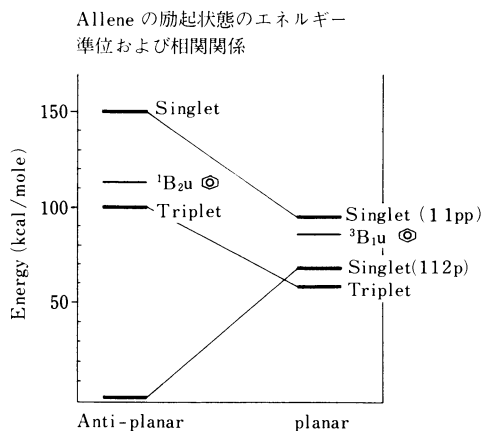
化合物 3 は 1 と同様な光反応条件下で Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonane 4 を



与える。4 の生成について、アレンの中心炭素原子によって水素が引き抜かれ、ついでアリル-シクロプロピルラジカル異性化反応が起こり、分子内ラジカルカップリングを経る機構(式 1)と、中間体にシクロプロピリデンが生成し、ついでトランスアンニュラー挿入反応が起る機構(式 2)とが考えられる。

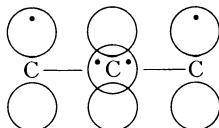


アリルラジカルからシクロプロピルラジカルへの異性化の反応熱⁶⁾が30kcal/moleほど吸熱であり、逆反応の活性化エネルギーの値が22kcal/moleであることや、中間体にアリルラジカルが生成すれば、その分子内ラジカルカップリング化合物である Bicyclo[5.2.0]nonene や Bicyclo[4.3.0]nonene の生成が期待されるが、まったく生成しないことなどから、反応は式1で進行していないといつてよい。一方、励起したアレンからシクロプロピリデンへの異性化は、理論的な考察³⁾によれば、アレンの Anti-planar 一重項, 11pp 電子状態の planar 一重項および Anti-planar 三重項のいずれの励起状態からも起るとされている。ベンゼン増感光反応においては、ベンゼンの¹B_{2u}状態からのエネルギー移動によってアレンは非垂直遷移を起し、直接 planar 一重項(11pp 電子状態)状態をとることが可能である。一方、環状アレン化合物は、その11pp 電子状態のエネルギー準位が下がり、planar 三重項との系間交差が可能になるため、ベンゼンの³B_{1u}状態からのエネルギー移動によって一旦 planar 三重項状態が生成し、ついで系間交差によって planar 一重項(11pp)状態になることが出来る。

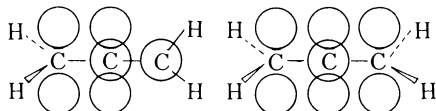
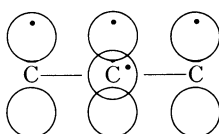


Allene の電子状態図

planar 一重項(11pp)状態



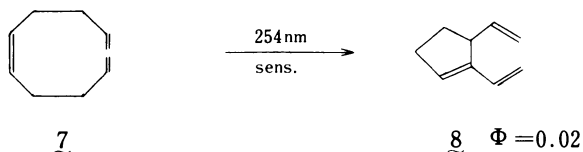
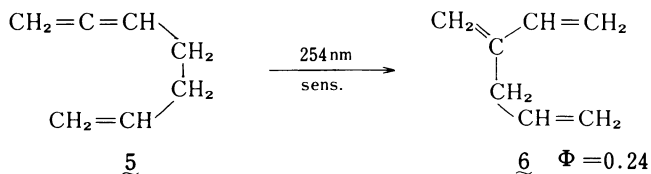
planar 一重項(112p)状態



化合物 1 および 3 の光反応で、シクロプロピリデンに由来する生成物の量子収量が後者は前者の約25倍であった。このことは、上記のシクロプロピリデン生成過程の可能性や、ベンゼンの $^1B_{2u}$ から $^3B_{1u}$ 状態への量子収量が 0.72 であること、更に生成するシクロプロピリデンによる分子内水素引き抜きの難易さを考えるとうまく説明出来る。しかしながら、ベンゼンの代りにベンゾフェノン (Et = 68.5 kcal/mole) を増感剤とした実験では 4 はまったく生成しないでベンツピナコールのみを与える。増感剤の役割がアレンへのエネルギー移動のみであると考えた場合、ベンゼンとベンゾフェノンの光増感反応の差異を説明することが出来ない。Borden らは、³⁾シクロプロピリデンは励起したアレン-ベンゼン複合体から直接生成すると考え、Hammond らは、アレン-ベンゼンの励起複合体から一旦 11pp 状態の planar 一重項が生成し、ついでシクロプロピリデンへ異性化するとしている。

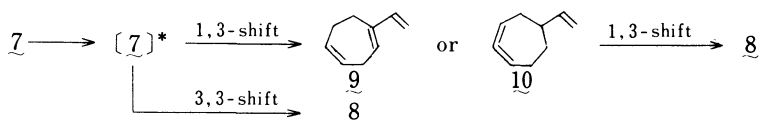
3) 光 Cope 転位反応⁴⁾

化合物 5 および 7 は 1 と同様な光照射条件下で前者は 6 を、後者は 8 を与える。これらの結果は対応する飽和アレン化合物とは著しく異なり、後者に



おいては、シクロプロピリデンに由来する生成物はまったく確認されなかった。5 から 6 への異性化は、(1)二段階機構(ラジカル生成) (2) 1, 3-シグマトロピック移動 (3) 3, 3-シグマトロピック移動 (Cope 転位) などの機構が考えられる。反応が(1)の機構で進めば、ラジカル中間体の交差カップリング

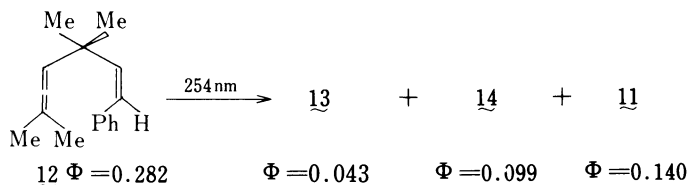
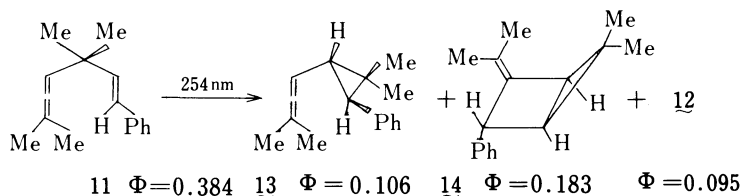
化合物の生成が期待されるが、それらの化合物が得られていないことから、この反応は協奏的な機構(2)又は(3)で進行していると考えられている。7)の反応で、交差カップリング生成物および(2)の機構の中間体と考えられる 9 や 10 が光照射初期においても確認されないことから、この反応は(3)の Cope 転位反応で進行しているようである。



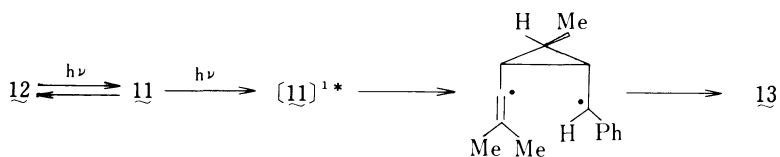
5 の光および熱反応の生成物が同じであり、7 についても同様な結果が得られること、その他 2, 3 の知見よりこれらの光反応の励起種は振動励起状態をとっているといわれている。

4) Di- π -methane 転位反応⁷⁾

化合物11およびその異性体12は t-ブチルアルコール又はベンゼン中低圧水銀灯照射によって生成物13および14を与える。シクロプロピル置換アレン13

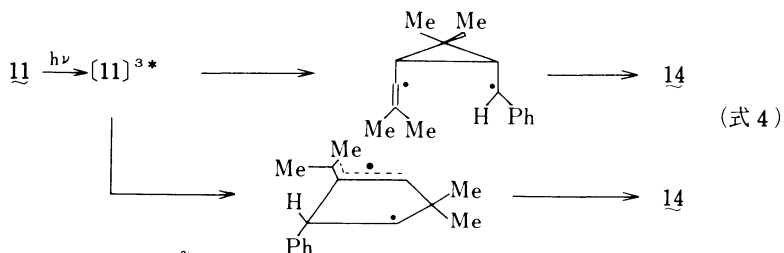
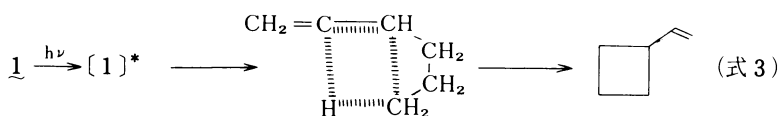


は11の Di- π -methane 転位反応生成物であり、アセトン増感光反応の実験によって、11の一重項状態から生成することが示唆された。シス体12は一旦トランス体に異性化し、ついで転位反応が起ることから、これらの反応には次の機構が提唱された。

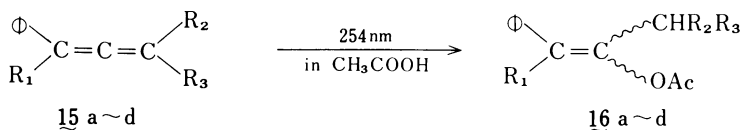


5) 環化付加反応

化合物 1 および化合物 11 (12) の光反応において、それぞれシクロブタン誘導体が生成する。前者の生成には協奏機構が考えられており(式 3)、後者の場合、アセトン増感光反応はシクロブタン誘導体 14 のみを与えることから、その生成には三重項状態の 11 が関与していることが示唆されている(式 4)。

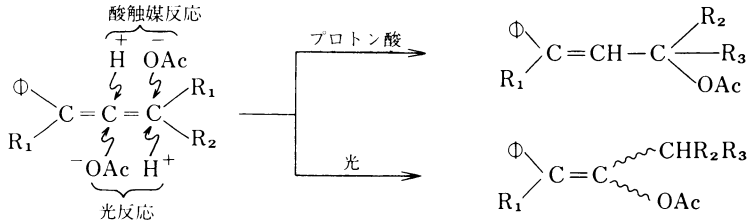
6) 光極性付加反応⁸⁾

アリール置換アレン化合物 15 a~d は酢酸中光照射によって、その酢酸付加体 16 a~d を与える。

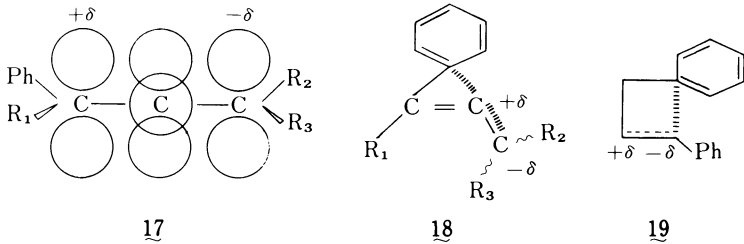


			Yield (%)	Irradiation period (hr)
a	$\Phi = \text{Ph}$,	$\text{R}_1 = \text{He}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$	65	48
b	$\Phi = \text{Ph}$,	$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$, $\text{R}_3 = \text{H}$	45	48
c	$\Phi = m\text{-MeO-Ph}$,	$\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$	40	48
d	$\Phi = m\text{-CF}_3\text{-Ph}$,	$\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$	trace	96

これらの光反応生成物は既に知られている酸触媒付加反応(熱反応)によって得られる生成物とは異なっている。酸触媒付加反応では、プロトン攻撃が中央炭素原子に起り、ついで末端炭素原子にアニオンが付加するのに対して、光反応では、プロトンが末端炭素原子を攻撃し、アセタートアニオンが中央炭素原子に付加するという逆の付加配向性を示す。



このことは、アリール置換アレンが励起状態において、17又は18の分極構造を取っていることが示唆される。17の構造は理論的に計算された励起状態のアレンの電子構造から考えられ、一方、18は双性イオン⁹⁾19と概念的に同じである。これらの分極構造は、フェニル環に電子吸引基が置換すると反応

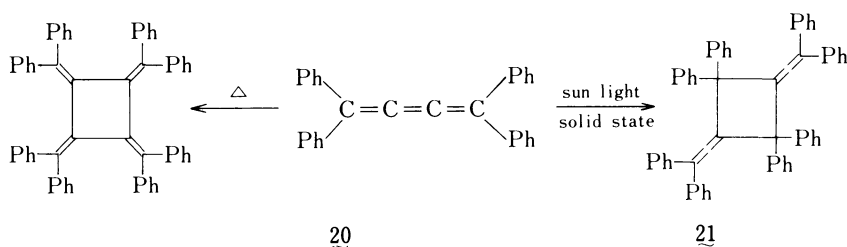


が著しく阻害されること、酢酸の位置選択的付加がみられることなどの結果をうまく説明出来る。

15a の消光実験によって、一重項状態(10%)と励起三重項状態(90%)が反応に関与していることが明らかにされた。一般に鎖状アルケンおよび鎖状アルキンの光極性付加反応において、反応が励起一重項状態から進行するのに対して、環状アルケンおよび歪みのかかったアルキンにおいては三重項状態から進むといわれている。鎖状アレン化合物15a の場合、主として三重項状態から反応が行なわれることは興味深いことである。このことは、アリー

ル置換アレン化合物の励起状態がその多重度に関係なく光極性付加反応を行なうに十分に活性であることを示唆している。

アレン化合物以外のクムレン化合物の光反応は、置換ブタトリエン化合物の例¹⁰⁾が知られている。化合物20は、光照射によって環化付加反応が起りアレン誘導体21を与える。これは熱反応の結果と異なり興味深い。



おわりに

光励起したカルボニル化合物¹¹⁾、チオカルボニル化合物¹²⁾ 又は一重項酸素¹³⁾ と基底状態のアレン化合物との反応はよく知られているが、光励起したアレン化合物が反応に関与する例は上記に示したように数少ない。アレン化合物以外のクムレン化合物の光反応についてはなおさらである。このことは、これらの研究が有機光化学の未開拓の分野として残っているということであり、今後益々活発な研究が期待される。なお、ヘテロクムレン化合物の光反応についても若干知られているが、別の機会に紹介したい。

文献

- 1) R. Hoffmann, *Tetrahedron*, **22**, 521 (1966)
- 2) A. D. Wolsh, *J. Chem. Soc.*, 2266 (1953)
- 3) W. T. Borden, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2512 (1966) ; *Tetrahedron Lett.*, 447 (1967)
- 4) H. R. Word and E. Karafiath, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 2193 (1968) ; *ibid.*, **91**, 522, 7475 (1969)
- 5) G. R. deMare, O. P. Strausz and H. E. Gunning, *Can. J. Chem.*, **43**, 1329 (1965)
- 6) O. P. Strausz, P. J. Kozak, G. N. C. Woodall, A. G. Sherwood and H. E. Gunning, *Can. J. Chem.*, **46**, 1317 (1968)

- 7) D.C.Lankin, D.M.Chihal, N.S.Bhacca and G.W.Griffin, *J.Amer.Chem.Soc.*, **97**, 7133(1975)
- 8) K.Fujita, K.Matsui and T.Shono, *J.Amer.Chem.Soc.*, **97**, 6256(1975)
- 9) S.S.Hixson, *Tetrahedron Lett.*, 4211(1971)
- 10) M.Lahav, Z.Berkovitch-Yellin and L.Leiserowitz, *J.Amer.Chem.Soc.*, **96**, 919(1974)
- 11) H.Gotthardt, R.Steinmetz and G.S.Hammond, *J.Org.Chem.*, **33**, 2774(1968)
- 12) R.G.Visser and H.J.T.Bos, *Tetrahedron Lett.*, 4857(1979)
- 13) T.Greibrokk, *Tetrahedron Lett.*, 1663(1973)