

3.2 光化学反応

大阪大学工学部 大平 愛 信
 応用化学教室

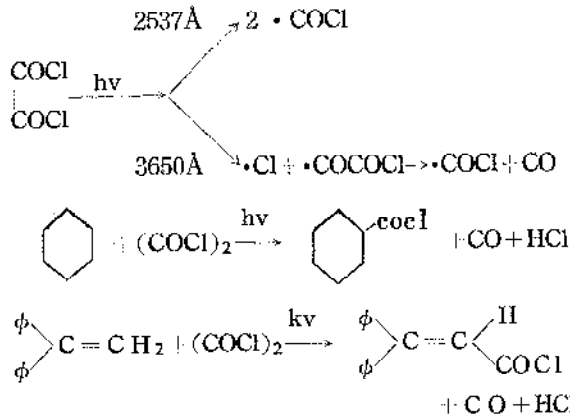
自然界の広範囲な営みに果す光の大きな役割についてはことあらためてふれるまでもないが、光への働きかけが糖類の光合成、光重合反応、ビタミンD₂の化学、写真の化学などとなって幾つかの成果がおさめられてきた。

しかし、光化学反応の有機合成化学への適用について積極的な努力が払われてきたとはいえなかった、最近急速に光学反応の特異な反応性が注目され、それによる新しい有機合成化学の確立が急がれつつある、本稿においてはそのうちのいくつかをとりあげ、解説を試みる。

3.2.1 光分解によって生成するラジカルによる合成反応

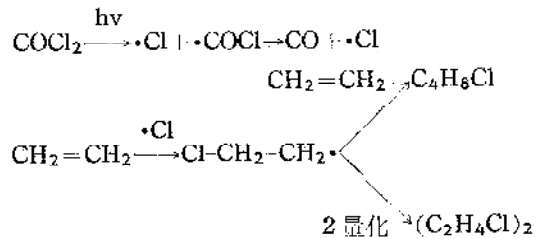
光化学反応とは、光を吸収し、吸収されたエネルギーを反応の活性化エネルギーとする反応であることはいうまでもないが、反応速度が大きくかつ反応の選択性が秀れているということから光ハロゲン化が最も早く知られ、化学工業においてもB.HC (ガメクサン)の合成などに広く利用されていることは周知の通りであるが、最近、光を吸収しかつ解離エネルギーの比較的小さい結合を有する化合物を光分解してラジカルを生成し、そのラジカルによる反応によって価値高い化合物を合成するという研究が活発におこなわれるようになった。

オキザリルクロライドは、光分解により容易に・COClラジカルをあたえるが、Kharaschら⁴⁷⁾はこの・COClラジカルを用いるアシル化反応をおこない、シクロヘキサン、1,1-ジフェニルエチレン、スチレン、2-メチルスチレン、1-メチルシクロヘキセンの酸クロリドを合成した。



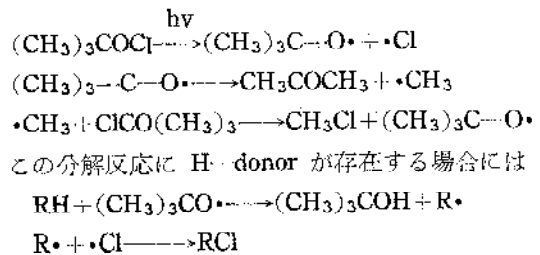
一方、ホスゲンの光分解においても・COClラジカルが初期過程において生成するが、この場合には・COClが不

安定で直ちに分解する。(オキザリルクロライドによるアシル化反応は、したがって遊離された、COClによる反応ではなく、むしろオキザリルラジカルと反応物との間にコンプレックスが生成し、それからアシル化が起きると考えるべきではないか)。したがって、エチレン存在下のホスゲンの光分解においてはアシル化物がえられないで、興味深いことにはナイロン-6.6の原料として有望な1,4-ジクロロブタンと1-クロロブタンとが主生成物としてえられる。⁴⁸⁾

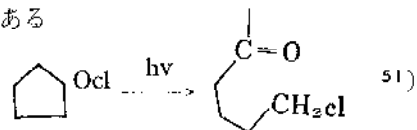


光分解によって容易にラジカルを生成するものの1つに有機ハイポハライトがあるが、一般に1級や2級アルキル誘導体は非常に反応性が強いので余り深くは研究されなかったが、3級アルキルハイポハライトはこれに反し比較的安定なうえ光により容易に分解することから、最近 Walling ら⁴⁹⁾によってその反応性が詳細に研究され、優秀なクロル化剤であることが明らかにされ、小員環化合物へのクロル化⁵⁰⁾にまで利用されるようになってきている。

たとえば、t-ブチルハイポクロライトの連鎖過程は下に示されるようであり、

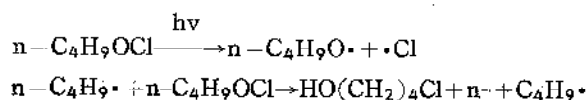


クロル化がおこなわれる。メチルシクロペンチルハイポクロライトの光分解による6-クロロ-ヘキサノン-2(収量：定量的)の合成など興味ある反応がこの例の1つである



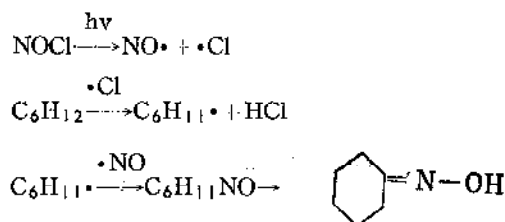
勿論、分子内でのH-ひきぬき反応も可能で、たとえ

ば *n*-ブチルハイポクロライトの光分解でテトラメチレンクロルヒドリンが生成する。⁵²⁾

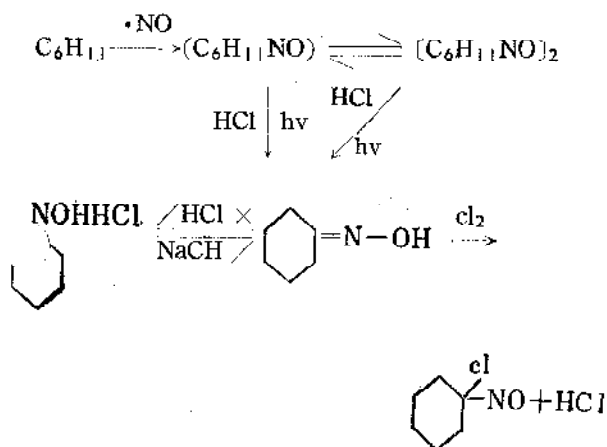


前述のようにハイポクロライトは暗色では安定で光によって容易に分解しアルコキシラジカルを生成するのでラジカルの反応挙動を知るための研究に広く適用されつつある。⁵³⁾

脂肪族炭化水素中での塩化ニトロシルの光分解反応によりケトオキシムとクロルニトロソ化合物がえられることは古くから知られていたが、Naylor⁵⁴⁾ はシクロヘキサン中 $-35^\circ C$ で塩化ニトロシル導入下に光化学反応をおこない、約71%の収量でシクロヘキサノンオキシムをえ、その反応過程を下のように示した。



その後、塩素と酸化窒素 (0.5 : 1) の混合ガスを照射下にトルエン中に通すと塩化ベンジルおよびベンズヒドロキサム酸クロリドが生成することを認めた Müller⁵⁵⁾ らは、上記混合ガス導入下のシクロヘキサンの光化学反応において、ニトロソ化、オキシム化、クロルニトロソ化などがおこることを明らかにした。

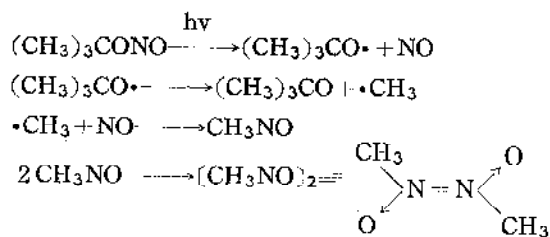


上記反応によって生成するケトオキシムのベックマン転位によってナイロン-6の原料である ϵ -カプロラクタムが容易に合成できることから斯界の注目をひいたが、本光ニトロソ化法の工業化に対しては多量の光量を必要とする光化学反応技術の確立と本反応でおこる各種副反応の抑制という難しい問題が横たわっていた。しかし、最近この難問題を克服した東洋レイヨンにおいて、

シクロヘキサンと塩化ニトロシルとからのケトオキシム合成が工業化されつつあることは周知の通りである。

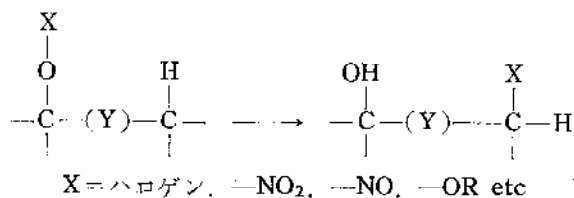
アルキルニトロライトの光分解に関する研究は古くからなされていたが、アルキルニトロライトが相当するアルコールより容易に合成されかつ容易に光分解するという利点がありながらも積極的な関心もひかなかったのは光分解生成物が平凡なアルコールやカルボニル化合物であることや、ラジカル源としての使用も強力なラジカル捕捉剤の NO を分解によって生成することのためであった。

最近、Kabasakalian⁵⁶⁾ は、その光分解機構を詳細に研究し、下のようなアルコキシラジカル分解機構によりニトロソダイマーを生成することを明らかにした。

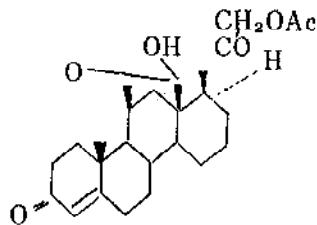
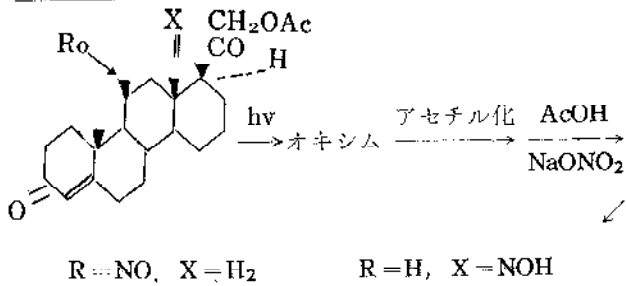


(ニトロソダイマーは容易に熱異性化して γ -オキシイミノアルコールとなり、これを酸化すると γ -ケト酸が合成できるので、ニトロソダイマーの生成は興味深く思われる)。

さらに興味深いことは、たとえば *n*-オクチルニトロライトの光分解により主生成物としてえられる 4-ニトロソ-1-オクタノールダイマーの生成は、ニトロライトの光分解によって生成されたオクトキシラジカルの六員環中間体を經由する H-ひきぬきによって生成するアルコールラジカルに NO \cdot の付加によって形成された 4-ニトロソ-1-オクタノールの二酸化によって説明されることである。つまり、中間に六員環構造をとりうるニトロライトであれば、下のような交換反応が可能になるということで、 γ -一位にニトロソ基をニトロライトから光により導入できるわけである。



このような分子内転位反応を Barton の反応といい、光によってのみ可能であることが特徴である。Barton⁵⁷⁾ は、ステロイド化合物を本反応を適用し、すばらしい結果をえた。たとえば従来 3α -アセトキシプレゲナン-11,20-ジオンから20段階で合成されていた⁵⁸⁾アルドステロンを下のようにコレステノン-アセチート-ニトロライトから3段階で合成した。



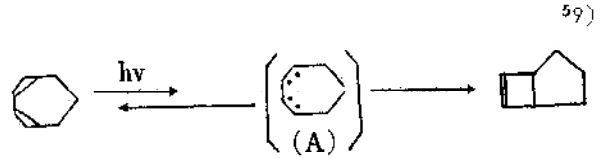
3.2.2 光化学反応によるシクロブタン環の合成

最近、小員環の化学が重要な研究課題として登場し、その研究に多くの研究者をかりたてていることは周知の通りである。小員環化合物のうちシクロブタン誘導体の合成もその例にもれず、各種新合成法があいついで提出されている。たとえば、Freund 反応や脱ハロゲン化水素化および Dieckmann 反応などによる分子内閉環反応による合成法、Demjanov 反応やWagner—Meerwein 転位反応による環拡大による合成法および J. Roberts) らによって詳細に研究された熱による Cyclo—addition反応による合成法などである。がしかしこの分野において最も重要にしてかつ漸新なものに光化学反応によるシクロブタン環の合成がある。そして光化学反応による合成法に、ポリエンを光によりそのシクロブタン環を有する Valence—tautomer にみちびく Trans—formation, N₂, CO, SO₂ などの分子を光脱離することによる環収縮反応 (Ring contraction) およびポリエンや 2, B—不飽和ケトン類の光二量による方法など化がある。

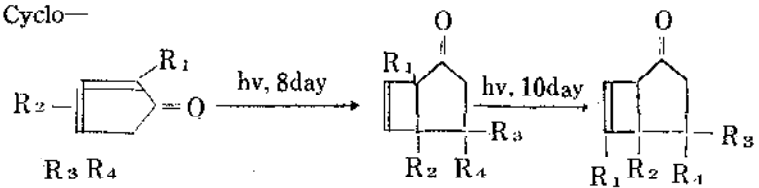
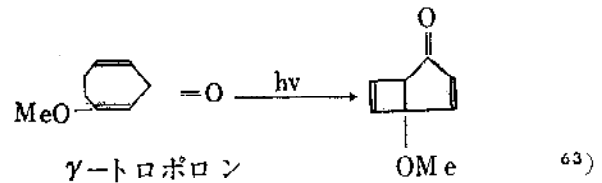
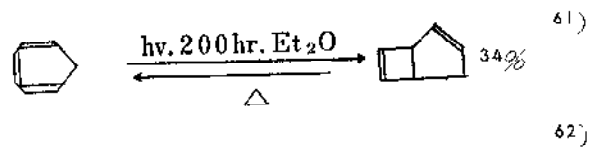
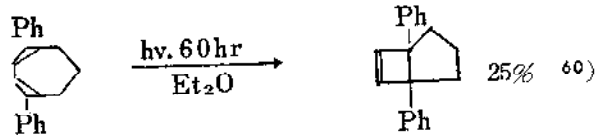
3.2.2.1 Photo induced transformation

Photo induced transformationは、光化学反応の特徴を最もたくみに無理なく利用した反応で、シクロブタン環の形成は主として7員環以上の環状共軛オレフィンにおいてみられる。それは、たとえば下のシクロヘプタジエン—1,3においてみられるように、まずジエンが光を吸収して(A)なる活性化状態に励起され、ついで脱活性化段階で(A)の励起π—電子(この場合はテトララジカル)が元の結合様式をとりながら基底状態に安定化する時は勿論シクロヘプタジエンが再生するが、励起π—電子が全く異なった新しい結合様式をとりながら基底状態に安定化するときシクロブタン環を形成して(3, 2, O)—シクロペンテン—1となる。(この現象を Valancetautomerism といひ、それによって生成された新化合物を Valance tautomerという)。本反応における

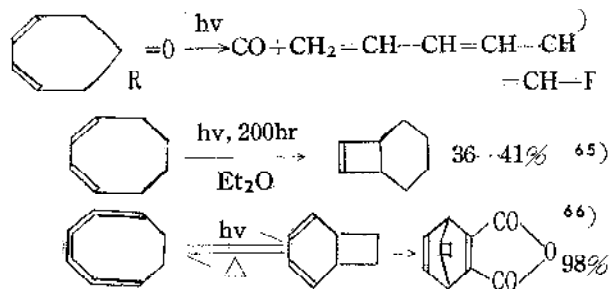
興味は、熱力学的に不安定な化合物が安定な化合物から合成されるところにある。



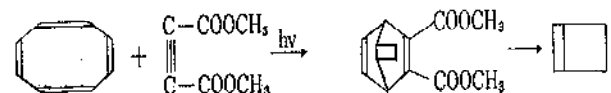
本法による代表的な例を下に示す。



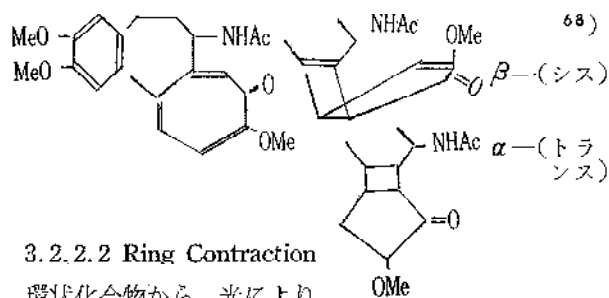
R₁=CH₃, H, R₂=H, OCH₃, R₃=R₄=H, CH₃ ただし、下の反応では Valence tautomer がえられず、脱 CO 反応で鎖状トリエンがえられる。⁶⁴⁾



上記(4, 2, O)—シクロオクタジエン—1, 3は不安定なので無水マレイン酸付加物として単離する。なお、アセチレンジカルボン酸ジメチルエステル付加物を200°C/100mmHgで分解すると95%収量でシクロブテンが合成される。⁶⁷⁾



前述のようにトロポロン核は光により容易にTransformation するから、コルヒチンも光によりβ-および、γ-ルミコルヒチンに変形する。

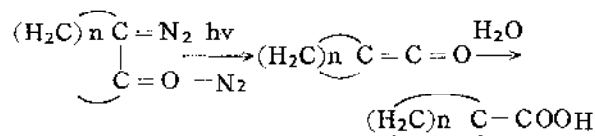


3.2.2.2 Ring Contraction

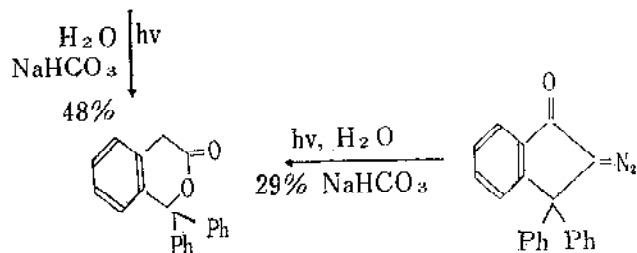
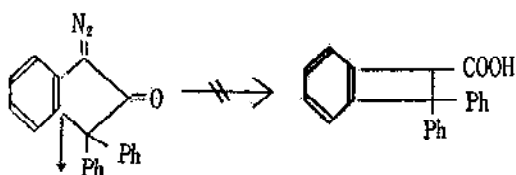
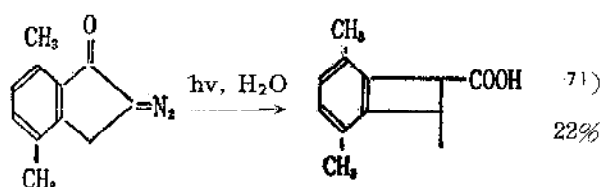
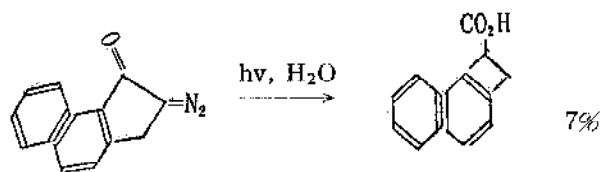
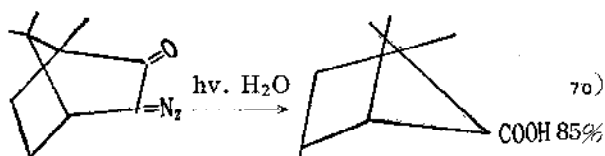
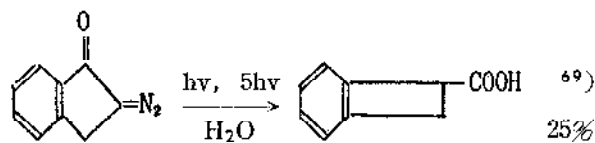
環状化合物から、光によりN₂, CO, SO₂ を脱離し、閉環すると環が収縮してシクロブタン誘導体となる反応が本節の対象となる。

3.2.2.2.1 脱N₂反応による合成

本反応の一般式は下に示されるように、ジアゾケトン化合物は光により簡単に脱N₂し、ケテン誘導体となる。もし反応系に水が共存すればケテンは酸となる。



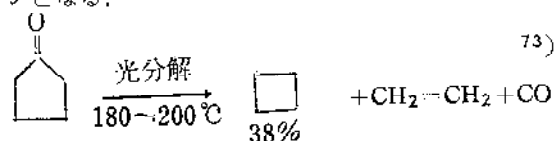
したがってn = 3のジアゾケトン誘導体からは容易にシクロブタンカルボン酸がみもびかれる。その代表的な例を下に示す。



(上記の反応においてもまずシクロブタンカルボン酸が生成するが直ちに開環し水が付加してオキシカルボン酸となり、これがラクトン化したものが単離される。)

3.2.2.2.2 脱CO反応による合成

本反応は下のシクロヘキサノンにおいてみられるように、光による脱COによって生成するジラジカルが再結合してシクロブタンとなるが、一部はさらに分解してエチレンとなる。



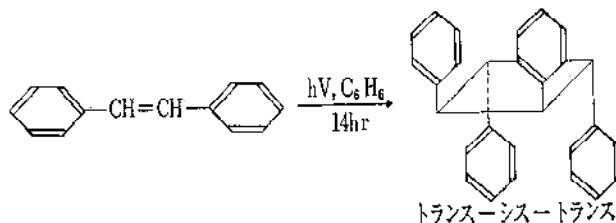
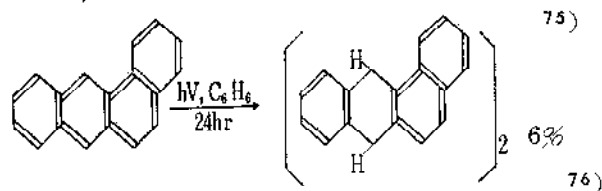
(シクロヘキサノン以上の環状ケトンの光脱CO反応では鎖状オレフィンのみがえられる。)

3.2.2.2.3 脱SO₂反応による合成

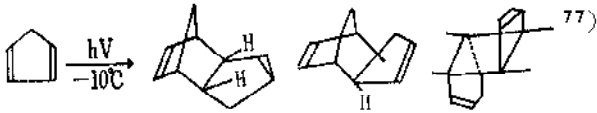
一般に環状スルホンを高温で熱分解すると脱SO₂反応がおこって環状縮化合物がえられるがその収率はかなり低い。74)しかし、筆者の研究室で、減圧下に光化学反応をおこなうと、かなり低温で脱SO₂反応が円滑にすすみ、たとえば1,3-ジヒドロイソチアナフテン-2,2-ジオキドからベンゾシクロブテンが好収量(50.2%)でえられることがみいだされた。(熱分解のみでは16%収率である)。

3.2.2.3 光二量化による合成

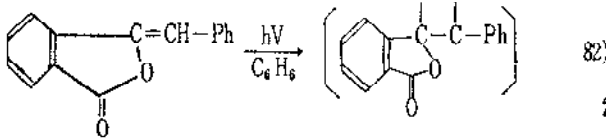
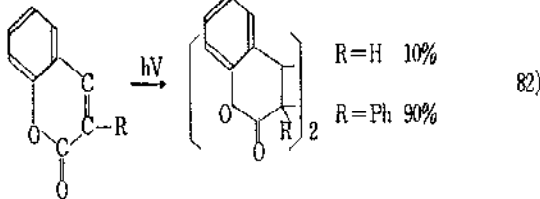
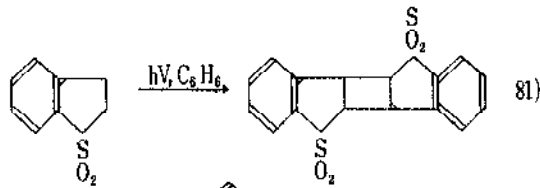
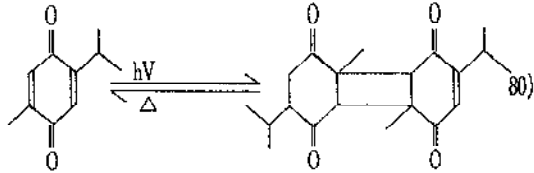
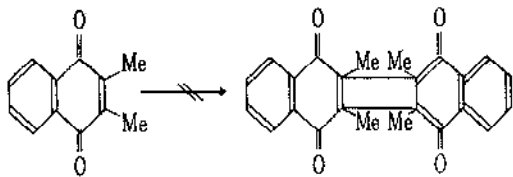
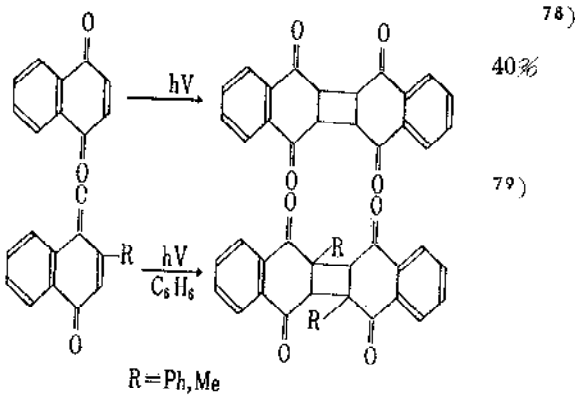
アンラセンや桂皮酸誘導体が光により容易に二量化することは古くから知られていたが、最近とくにα,β-不飽和カルボニルを有する環状化合物の光による二量化の研究が活潑となり、核磁気共鳴の利用とあいまって多数の新しいシクロブタン誘導体が合成されている。その代表的な例を下に示す。



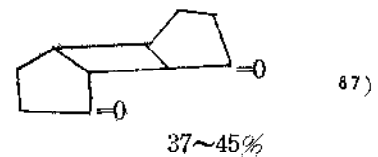
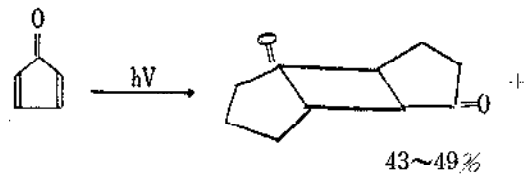
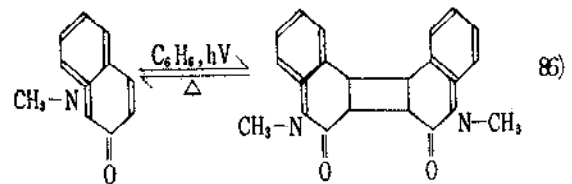
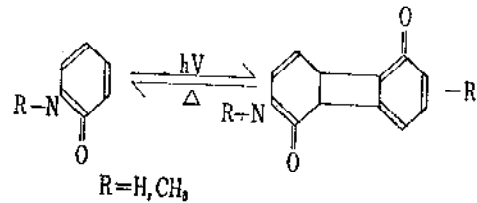
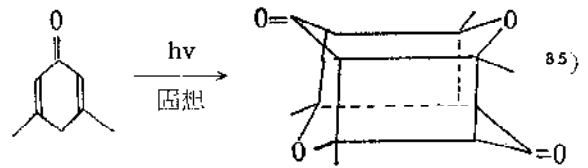
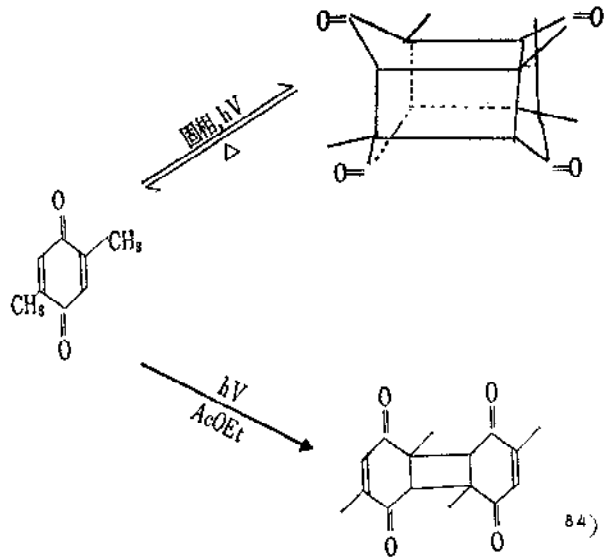
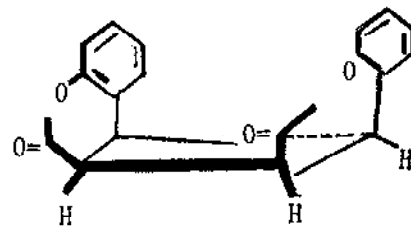
トランス—シス—トランス



(シクロペンタジエンの光二酸化において上記3生成物はほぼ同量生成し、本反応の光増感剤としてアセトフェノン、ベンゾフェノン、フルオレノン、メチルオキシド、アセトン、ベンジル、2,3—ペンタンジオンなどが使用される)。



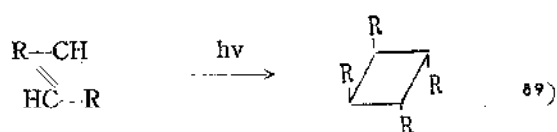
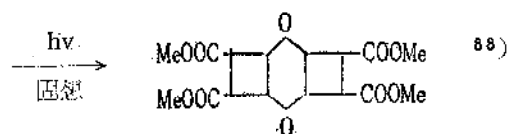
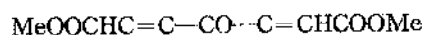
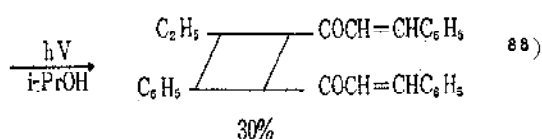
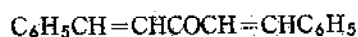
最近、クマロンダイマーの構造は head to head 結合のシス構造であることが明らかにされた。⁸³⁾



(84頁へ続く)

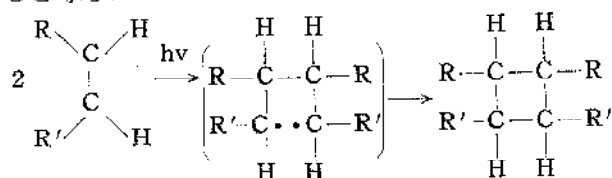
(42頁より続く)

非環状化合物においても光二量化によりシクロブタン環を形成する場合がある。



R = COOMe, CN トランス-シストランス

光二量化によるシクロブタン誘導体の合成の興味ある例を上にかかげたが、紙数の都合上その各々について詳述することができないので一般的な光二量化の反応機構について簡単にふれる。ラジカル機構による Diels-Alder 反応においては、環形成のさい同時に 2 つの結合がつくられるのではなく、まず 1 つの結合がつくられ triplet diradical ができ、それからもう 1 つの結合ができるという 2 段階反応であることが明らかにされてきたが⁹⁰⁾ 光二量化も Diels-Alder 反応と同様な機構ですとむと考えられてきた。



しかし、前述のシクロペンタジエンの光二量化では -30°C で endo-、exo- およびトランス- (3, O, 3, O)-トリシクロ-2, 8-デカジエンを 1 : 1 : 1 の生成比がえられるに反し、Diels-Alder 反応では 0°C において endo-ダイマーのみが優先的にあたえられる。⁹¹⁾

また、前述の 2-シクロペンテノンの 2 量化およびそれとシクロペンテンの光反応では endo-ダイマーが全くできないのに反し、Diels-Alder 反応ではカルボニル基のような活性基により反応過程が大きく影響され、かつ π -軌道の maximum overlap の原則にしたがって endo-ダイマーがえられる。この 2 つの例からもみられるように光二量化は Diels-Alder 反応とその機構を異にすると考えられる。