光還元と光酸化^{*1}小方 芳郎^{*3}

有機化合物が光励起されるとき、基底状態とは異なった電荷分布がみられ、また異常な開裂を起こすことがあるため、光によって誘発される有機化学反応では、特異な生成物が得られ、また熱に不安定な原料や生成物の場合でも好結果が得られる。このため最近光有機反応は多数の研究者の興味をひき、その報文も多数に上っている。この反面、生成物が光によって分解されることがあるとか、光吸収の少ない物質は反応に用い難いとか、生成物による光吸収が反応を妨げるなどの短所も持っている。

以下には、すでに成書¹⁾や総説²⁾に述べられたものはほとんど省き、かつ単位反応を還元、酸化に限って、有機化学に应用された光誘発反応の概要を最近の文献からひろって述べる。

1 光還元

カルボニル、ニトロ、ニトロソ、アゾキシ、ヒドラゾ化合物およびアクリジンやチアジンなどの色素類は、水素供与体や電子供与体の存在下で多少とも還元される。光還元反応の長所は、(i) 特有の反応生成物が得られること、(ii) 反応を低温で行ない得ること、したがって、熱に弱い化合物の還元に適すること、(iii) 反応のときに還元剤としては主として有機化合物が用いられるために生成物の単離が容易な場合が多いことなどである。

1-1 カルボニル基の光還元³⁾

多くの芳香族ケトンとキノンは適当な水素供与体(アルコール、エーテル、炭化水素、アミンなど)の存在で光照射すれば、水素付加され、ケチルラジカルを生じ、これが二量化してピナコールを生ずる³⁾。しかしフルオレノン、キサントン、 α -ナフチルフェニルケトンなどは還元されない。

アルコールによるベンゾフェノンの還元機構としては、ベンゾフェノンが $n \rightarrow \pi^*$ 励起によって三重項状態になり、これが α -水素原子を引き抜いて、反応が次の段階を経て進むと考えられている。

ベンゾピナコールの収率は93~94%で、極限量子収率は1.96程度であり⁴⁾、合成に利用できる。量子収率はベンゾフェノンの濃度が低くなると、2から1に近づく。これは、希釈されるほど(1c)の反応が重要でなくなり、 $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ が別の経路(たとえば不均化)で消失するからであろう⁵⁾。水素供与体としては水素引き抜きが容易なイソプロパノールまたはベンジルアルコールが用

いられる。

三重項ベンゾフェノンを通ることは、(i) ビアセチルにエネルギーを移し、リン光が生ずること⁷⁾、(ii) ナフタリン⁸⁾や酸素^{9,10)}のような三重項消光剤によって反応が禁止されること(ただし酸素はエーテル溶液中では過酸化物を作って逆に反応促進剤になることもある)^{10,11)}から明らかである。三重項の消光速度と水素引き抜き速度の比は2-オクタリメチルエーテル中のベンゾフェノンについて0.16(mol/l)であった¹¹⁾。

この反応の速度決定段階は、水素引き抜きの段階であり、ケトンの光励起段階でないと考えられる。それは、置換トルエンを還元剤に用いたとき、環上の置換基効果が明瞭に表われるからである($\rho = -1.16$)。このように陽性試薬の反応と同様な負の ρ 値を与えることは、三重項状態のカルボニル基が $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}-\text{O}^{\ominus}$ のように分極して、その酸素が陽性になっていることと一致している。

メタノールやエタノールの溶液、とくに 10^{-3} mol/l程度の希薄な溶液中で還元を行なうときは、中間体ケチルラジカルは二量化するよりも、さらにアルコールラジカルと反応して、混基ピナコールの1,1-ジフェニルグリコールを主として生ずる¹²⁾。すなわち $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ と $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ とのカップリング生成物を生ずる。

(60%) (10.4%)

イソプロピルアルコール中で行なえば、アルコールラジカルは、おそらくその立体障害のため、カルボニル炭素とでなく p -位環炭素にカップリングして(III)を生ずる。

これは寿命の比較的に長い着色物であって、その存在は、等吸収点の存在、低温でのリン光、暗反応ではみられない吸収スペクトルの存在などから推定された。このキノン型化合物は別のベンゾフェノン分子とさらに反応して、 $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ラジカル2分子とアセトン1分子を生じる¹³⁾。

置換ベンゾフェノンも多くは置換ベンゾピナコールを生ずるのであるが、 α -水素を持つ o -アルキルフェニルケトン類ではエノール化が起こる¹⁴⁾。

たとえば o -ベンジルベンゾフェノンは紫外光照射でピナコールは生じないで、エノール化する。閃光分解の結果、三重項励起を通ると思われる。エノール体は暗所でもとのベンゾフェノンに

*1 報告番号 2076.

*2 Yoshiro OGATA 名古屋大学工学部応用化学科：名古屋市千種区不老町。

もどる。また *p*-位に電子供給基をもつベンゾフェノンの若干のものは、還元されない。これは電子供給基が $n \rightarrow \pi^*$ 励起よりも $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起を起こしやすく¹⁶⁾、対電子は共役系に拡散してしまうため、 $n \rightarrow \pi^*$ 励起による反応がなくなるからである。

ベンゾフェノンや、アセトフェノン上の電子供給基は、三重項 $[\pi, \pi^*]$ 状態のエネルギーを低下させる反面、三重項 $[n, \pi^*]$ 状態のエネルギーを高める¹⁵⁾。たとえば、メチルおよびメトキシ置換アセトフェノンでのリン光の寿命の長いことやリン光放出スペクトルの形や光還元が困難なことはこれを支持する¹⁶⁾。*p*-ジメチルアミノ基も強い電子供給基であるから、イソプロピルアルコール中でのベンゾフェノンの光還元を困難にするが、溶液に塩酸を加えると、窒素のプロトン化のために $n \rightarrow \pi^*$ 励起が可能となり、量子収率は 0.5~0.6 まで増加する¹⁷⁾。表 1 は 352 m μ での強い ($\epsilon \approx 24,000$) の電荷移動複合物の吸収帯が HCl の添加によって減少し、344 m μ でのプロトン化塩基の弱い $n \rightarrow \pi^*$ 帯に代わることを示す。還元剤として水素を与えやすいトリエチルアミンを用いると、電子供給基があっても還元が可能となり、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾフェノンから相当するベンズヒドロールを得る^{17a)}。

表 1 *p*-ジメチルアミノベンゾフェノン (0.1 mol/l イソプロピルアルコール溶液) の光還元におよぼす HCl の効果

HCl (N)	ϵ	$\lambda_{\max}$ (m μ)	光還元速度 mol $\cdot$ l $^{-1}$ $\cdot$ hr $^{-1}$
0	24,000	352	0.0005
0.1	4,000	352	0.004
0.5	700	350	0.025
2.0	190	344	0.084

還元剤として用いられるのは第一と第二アルコールが主であって、第三アルコールは水素引き抜きが困難であるから、一般に還元剤としては用いられないのであるが、ビルビン酸からジメチル酒石酸の生成に対しては例外的に *t*-ブチルアルコールでも還元可能である¹⁸⁾。

これはカルボニルの隣りに電子吸引基を持つビルビン酸の $n \rightarrow \pi^*$ 励起三重項状態の寿命が短く、活性に富み、水素引き抜き速度が大きく、第一級水素も引き抜き得るからであろう¹⁸⁾。

炭化水素 RH を還元剤に用いるときは、C=O 二重結合に R-H が分かれて付加した化合物も相当量生成する。たとえば¹⁹⁾、

オレフィンを用いたときはこのほかにオキセタン類などを生じる¹⁰⁾。2-アセトナフテンの光還元は、トリ *n*-ブチルスタナン Bu₃SnH では可能であるが、トリ *n*-ブチルシラン Bu₃SiH では不可能である²⁰⁾。

芳香族・脂肪族混基ケトンもベンゾフェノンと同様に好収率でピナコールを与えるのであるが^{20a)}、アルキル基が長くなると、C-C 開裂によるオレフィンが生ずる。たとえば、ブチロフェノンは次式のように、分子内水素引き抜きと C-C 開裂によってアセトフェノンとエチレンを生じ、ピナコールは得られない²¹⁾。

この反応の量子収率は、ベンゼン環上に電子供給基が入ると減少する。たとえば非置換, 0.42; *p*-Cl, 0.43; *p*-CH₃CO, 0.42; *p*-Me, 0.39; *p*-NH₂ と *p*-OH, 0。この反応の機構は、エノール化したアセトフェノンを通ると思われる。

このほか次式の副反応もあるから、上の機構が支持される。

o-位にアルキル基を持つ場合には、前述 (式 5) のようなエノール化が最初起こり、ついで光環化によってシクロブタノール類が生ずる。たとえば、

ただし、R が立体障害の大きい *t*-Bu のときは *t*-Bu $\cdot$ が脱離して酸化され 2,4,6-トリメチル安息香酸が 48% 収率で得られる^{22a)}。

ベンゾフェノンはモノおよびジアルキルアミンによって光還元され、ピナコールを生じるとともにイミン類を得る²³⁾。

これはイミンの合成法のほか、モノアルキルアミンの酸化的脱アミノ化 (式 12)、ジアルキルアミンの減成法 (式 13) として用い得る。すなわち

反応は主に励起三重項ベンゾフェノンがアミノ基の α -水素を引き抜くことによって開始されると思われる。しかし α -水素を持たない *t*-ブチルアミン (Me₃C-NH₂) でも (遅いが) 反応するから、 α -水素引き抜き以外の経路も考えられる。また ND₂ をもつ第一アミンによる光還元は NH₂ の相当体よりもやや速く進むから、窒素から最初遅く水素が引き抜かれるのではなく、またシクロヘキシルアミン-1-d では $k_H/k_D \approx 1.6$ の同位体効果がみられるから、 α -位水素の引き抜きが速度を決定すると思われる²³⁾。

ベンゾフェノンとトリアルキルアミンを水溶液中で用いると、ピナコールでなくカルビノールを生じ、同時にアミンの酸化開裂による生成物 (カルボニル化合物と第二アミン) が得られる。

たとえば 4-ベンゾイル安息香酸 (上式で Ar=Ph, Ar'= *p*-C₆H₄COOH) とトリエチルアミンから 4-カルボキシベンズヒドロール (収率 82%) が得られ、同時にアセトアルデヒドとドリエチルアミンも生ずる²⁴⁾。

以上の諸事実からこれらの反応の機構は、最初アミンから励起三重項ケトンへの一電子移動で電荷移動複合物 (C-T complex) を作り、ついでアミンからプロトン移動が起こると考えられる。水中ではこの反応が速いので速度が増加する。

脂肪酸カルボニル化合物 $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ を炭化水素やエーテルやアルコール (一般式 YH) で光還元するとき、ビナコールは生じないで、 $\text{C}=\text{O}$ への水素付加でカルピノール $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}'$ が生じる²⁵⁻²⁸⁾。同時にしばしば YH 付加体 $\text{R}-\text{CHY}(\text{OH})-\text{R}'$ も生ずる (ただし Y は官能基の α -水素が引き抜かれた残基)^{26,27)}。著者研究室での最近のこの種の例として、次式の β -ケトホスホン酸の光還元がある²⁸⁾。

β, γ -不飽和ケトン は適当な溶媒中で光照射すると、 $\text{C}=\text{O}$ 二重結合でなく、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合が還元され、飽和ケトンに変わることがある。これは 300 m μ に相当する励起は $n \rightarrow \pi^*$ ほか $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移をも含んでいるからである。たとえば、 β, γ -不飽和ケトン (IV) を塩化メチレン中で水銀アーク灯で照射すると、収率 30~35% で飽和ケトンに変わり、このとき溶媒はテトラクロルエタンに変化する。オレフィン (ノルボルネン) を添加しても速度は変わらないから、分子内の増感はない。また添加した酢酸ビニルも二重結合に付加して四員環を作り得る²⁹⁾。

なお 1, 2, 4, 4-テトラフェニル- β, γ -不飽和ケトン をベンゼン中で照射すると、光還元は行なわれず、ベンゾイル基が β -位へ移動してシクロプロピルケトンへ環化される³⁰⁾。

ある種のカルベトキシアセチレンでもアルコールによって三重結合が二重結合に還元されることがある。たとえば、次式に示すように、生成した置換アクリル酸エステルは、さらに転位を受ける^{30a)}。

類似構造のアセチレンケトン $t\text{-BuC}\equiv\text{C}-\text{COCH}_3$ のときは三重

結合は還元されずビナコール類のみを生ずる。

1.2 ニトロ、アゾキシ、ヒドラゾ化合物の光還元

イソプロパノール中でニトロベンゼンを 366 m μ の紫外光で照射すると量子収率 1.14×10^{-2} でフェニルヒドロキシルアミンとアセトンが生ずる^{31,32)}。反応機構は $n \rightarrow \pi^*$ 励起された三重項状態のニトロベンゼン窒素がイソプロピルアルコールの α -水素を引き抜くことによって開始されるものと思われる。

この三重項状態はペルフルオルナフタリンを消光剤とするエネルギー移動実験³³⁾ やテトラヒドロフラン中での esr 研究³⁴⁾ で証明されている。ニトロベンゼンは励起三重項状態では塩基度が増加し、プロトン化を一層受け易くなる。3~12 mol/l の HCl 中では基底状態はプロトン化されないが、励起状態はプロトン化されやすく、生成したプロトン化三重項ニトロベンゼンは遊離型三重項ニトロベンゼンよりも水素引き抜き力が大きい (最初電子が PhNO_2H^+ に移動し、ついでプロトンが引き抜かれる)³²⁾。

生成したフェニルヒドロキシルアミンは、塩酸触媒の存在でさらに還元、転位、塩素化を受けて、アニリン、 p -アミノフェノール、 p -クロルアニリン、2, 4-ジクロルおよび 2, 4, 6-トリクロルアニリンなどを生ずる³⁵⁾。事実フェニルヒドロキシルアミンを、塩酸イソプロピルアルコール水溶液で処理すると、上のものが生ずる。酸素の存在は反応を遅くし、2, 6-アントラキノンジスルホン酸ナトリウムの存在は速度を速くする。反応を空気で行なうと、生じたフェニルヒドロキシルアミンはニトロベンゼンに酸化され、未変化のフェニルヒドロキシルアミンと反応してアゾキシベンゼンを生ずる³⁶⁾。

アゾキシベンゼンをイソプロピルアルコール中で照射すると、ヒドラゾベンゼンに還元され、ついで転位してベンジジン、ジフェニリン、アニリンなどを生ずる。反応機構はつぎのように途中にアゾベンゼンを通るものと思われる^{37a)}。

この反応生成物は、系中に酸や増感剤を加えることによって変化する。たとえば塩酸酸性イソプロピルアルコール中アントラキノン系増感剤の存在では、アニリン (70%) と o -アミノフェノールを生ずる。これは o -ヒドロキシアゾベンゼンへの光転位ののち、還元開裂が起こったのであろう^{37b-37d)} (ベンゾフェノン増感ではアゾベンゼンが主となる)^{37e)}。

アゾベンゼンが同じ条件でベンジジンとアニリンを生ずることも上の機構を支持する³⁸⁾。アゾ染料の水溶液に有機化合物を加えて紫外光を照射すると、アゾ染料はアミンに還元せられ、染料は退色する。染料上のアリール、COOH、OH 基によって還元は容易となり、酸素の存在で禁止される。アントラキノン誘導体は増感剤になる。

ヒドラゾベンゼンを *n*-ヘキサン溶液として 2537 Å の紫外光照射すると、アゾベンゼンとアニリンを生ずるのであるが、この反応でのアゾベンゼンの量は、不均化として計算した量よりも多く生じ、アニリンはアゾベンゼンが生じ終わったのちも生成し続ける。したがってこの反応は単なる不均化ではなく、たとえばヒドラゾベンゼンからアゾベンゼンの生成とアニリンの生成とは別の反応であろうとされた^{38a)}。

ニトロ基の *o*- と *p*-位の電子吸引基はアニリンへの還元を容易にすると思われ、エタノールのような比較的水素を出しにくい溶媒中でも次の反応が知られている。同時に相当量のフェノールを生ずる³⁹⁾。

すなわち、最初置換エステル化が起こったのち、ニトロ基からアミノ基への還元が起こる。前段の置換エステル化も光照射で促進されるのは興味がある。11.5 時間照射後の生成物は、フェノール：(I)：(II)=2.26：1：1.39 のモル比である。反応には、不完全還元体 4,4'-ジカルボエトキシアゾベンゼン $\text{EtOOC-C}_6\text{H}_4\text{N=NC}_6\text{H}_4\text{-COOEt}$ が副生する。

ベンゾフェノンとアミンの脱水縮合で得られるベンゾフェノニイミジン $\text{Ph}_2\text{C=NR}$ は、イソプロピルアルコールによって光還元せられて、好収率 (60~90%) でベンズヒドリルアミン $\text{Ph}_2\text{CH-NHR}$ を生ずる。このときアセトンとベンゾフェノンは増感効果を持っている。増感剤はまずアルコールから α -水素を引き抜いて、ケチルラジカルを作り、これがイミジンの水素化に利用されると思われる^{40a)}。

アセトフェノンは増感効果が少ないが、これは生成アミンがアセトフェノンによって酸化されて出発物へもどるからであるとされた^{40a)}。この R が H のとき、増感剤なしでイソプロピルアルコールで還元するとき、生成した Ph_2CHNH_2 はさらに原料と容易に反応するため、以下の生成物 (括弧内は収率) を得る^{40b)}。

1.3 開環反応

ヒズミをもつ脂環族化合物は、光照射でしばしば還元開環される。[1,2] バラシクロファン (I) をメタノール中で中圧水銀灯で照射すると、開環して *p*-メチル-*p'*-メトキシメチレンビベンジル (II), *p*-エチルビベンジル (III), *p*, *p'*-ジメチルビベンジル (IV), *p*-メチル-*p'*-β-ヒドロキシエチルビベンジル (V), β-*p*-メチルフェニルエチルアルコール (VI) を生じ、この反応を CH_3OD 中で行なうと (II) の *p*-メチル基には D がある ($\text{CH}_2\text{D-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OCH}_3$)⁴¹⁾。

エチルアルコール中でも類似の生成物を得るが、このときもし低圧水銀灯 (2539 Å) を用いると、(II) の相当体 *p*-メチル-*p'*-エトキシメチレンビベンジル (VII) のみを生じる。

アセトンを増感剤に用いると炭化水素 (III) のみを生ずる。酸素やナフタリンを消光剤に用いると、(III) は生じなくなるが、(IV) と (VII) はやはり生ずる。(III) の生成機構は次式のようにあると考えられる。

エーテル (II), (VII) は次式のようにして生ずるとされた。

炭化水素 (I) とアルコール (V) と (VI) は高エネルギー重項の開裂によるピラジカルから生ずると思われる。

エーテル中でスピロジエノン (VIIa) を光照射すると Xa~XIIa の生成物を得るのであるが⁽⁴²⁾,

この反応は次のピラジカル中間体 (VIII) を通って、これに溶媒 HY が付加するとすれば、生成物が説明できる。

(XII) の生成のためには分子内 1,2-移動が起こるか、または溶媒との間の分子間の水素引き抜きが起こる必要がある。I b のような重水素化スピロジエノンの同じ反応では、重水素は分子内のみを移動することがわかり、分子内の 1,2-移動であることが証明された⁽⁴³⁾。

1.4 その他

上述のように 2-アセトナフテンは、比較的強い還元剤であるスタナン R_3SnH を用いると、そのカルボニルが普通の光還元を受けるが⁽²⁰⁾、9-アセチルアントラセンをスタナンで光還元すると、カルボニル基は侵されないで、メソ位置に水素が付加して、9,10-ジヒドロアントラセン誘導体になる。9-位置にアセチル基でなく、電子供給基を入れると、速度を低下させ、光酸化のときと逆の置換基効果がある⁽⁴⁴⁾。共役系の長いアセトナフテンやアセチルアントラセンは $n\rightarrow\pi^*$ よりも $\pi\rightarrow\pi^*$ 励起されるために還元されにくい。とくに後者はその励起エネルギーが小さいのでカルボニル基は還元されにくいと思われる。前述のフルオレノンなどが還元されにくいのも同じ理由によるものであろう。

2 光酸化

ここでの酸化は酸素によるもの、すなわち自動酸化のみについて述べる。光酸化反応は酸素のジールス・アルダー型付加や二重結合の移動したヒドロ過酸化物の生成のような特異な反応を行なうので注目され、また合成繊維、プラスチック、染料の光による劣化とも関連していて重要である。光自動酸化については、若干の総説や成書があり^(45,46,47)、本稿ではこれと重複しないように、最近の文献の重要なものについて述べる。

2.1 光自動酸化

光自動酸化は大別して、増感剤を用いないものと用いるものがある。増感剤を用いない場合には、パラフィン炭化水素は遠紫外光 (140~175 mμ) の照射によってはじめて酸化が可能である。この光は酸素を 3P と 1D の両原子に解離させることによって反応を開始すると考えられる。

しかしオレフィン、芳香族化合物、カルボニル化合物、脂肪族アゾ化合物、アミド、ハロゲン化アルキルなどのように吸収極大をもっと長波長の紫外外部に持つ化合物は、普通の紫外光の照射によって比較的弱い共有結合が開裂するか、基質自体が励起され、ここに酸素分子が作用して、酸化が開始される。したがって基質自体が増感剤として作用している場合もあり得ると思われ、増感酸化との区別は明確ではない。

その一例としてアミド類の光酸化が挙げられる。一般に *N*-アルキルアミドを光照射下に酸化すると、酸側 R からアルデヒドと酸とアミドが得られ、アルコール側 R' からアルデヒドと酸が生ずる。これは次式のように窒素に隣るメチレン基を酸素分子が攻撃して、ヒドロ過酸化物を作ることによって、反応が始まると考えられている⁽⁴⁸⁾。

これに対して、アセトアミド、*N*-*t*-ブチルアセトアミドは光酸化が遅く、また窒素に隣るメチレン基水素が全部置換されると反応が困難である。ポリアミド (6-ナイロン、66-ナイロン) が日光によって劣化することはよく知られているが、これも上と同様な光酸化であると思われる。したがってその主要反応は次式のようであらう⁽⁴⁹⁾。

N-アルキルアミドの光酸化反応はアントラキノ類などの増感剤を用いることによって促進せられ、*N*-アルキルアミドからの主生成物として非置換-, *N*-アシル-, *N*-ホルミルアミド、および過酸化水素などが得られる。この反応は光励起された増感剤による基質からの水素引き抜きと酸素分子の付加ののち、次式のような反応が起こると思われる^{50,51)}。

ベンザルアルキルエーテルは二重結合の所で酸化開裂されて、ベンズアルデヒドとギ酸エステルを生ずる⁵²⁾。

工業的に興味ある酸化反応の一つはスルホン酸化であって⁵³⁾、これは二酸化イオウと酸素をγ線または紫外線照射下にパラフィンまたはシクロパラフィンに作用させて、過スルホン酸を経てスルホン酸を合成するものである。その反応機構は次のように考えられる。

無水硫酸でも光照射によってスルホン酸を生ずるから、励起した無水硫酸によるスルホン酸の生成も同様に考えられる⁵⁴⁾。このスルホン酸化をアルキルベンゼン類に应用すると、トルエンやキシレンのようなメチル置換体ではスルホン基は側鎖には入らないが、エチルベンゼンやドデシルベンゼンのような側鎖にメチレン基やメチン基を持つものでは、側鎖のみにスルホン基が入る。ただし収率は2.2~3.0%である^{55,56)}。この側鎖にスルホン基の入ったドデシルベンゼンは環置換体と同様な良い界面活性剤を作り得る(たとえば0.05%のドデシルベンゼンの側鎖スルホン酸ナトリウムの界面活性は20°Cで49.3、相当する環置換体は33.5 dyne/cmである)。

2.2 光増感酸化⁵⁷⁾

2.2.1 炭化水素類、複素環類 メチレン青などの染料を増感剤に用いる酸素酸化は、一重項酸素分子による酸化であると考えられる。基底状態の酸素分子は2種の分子軌道に互に平行なスピンを持つ2電子がはいった三重項³ Σ^-_g 状態であるが、光励起増感剤からエネルギーが与えられると、1種の分子軌道に互に逆方向のスピンを持つ2電子が入った一重項¹ D_g 状態(約22kcalエネルギーが高いビラジカル $\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$ の状態)に変わり、活性化せ

られる^{57,58)}。一重項酸素は光照射がなくとも、化学的方法(たとえば次亜塩素酸塩と過酸化水素の反応)でも作り得るし、その化学的挙動は同じである^{58,59)}。

このような一重項酸素はオレフィンまたは共役ジエンと特異な反応をする。すなわちオレフィンとの反応でヒドロ過酸化物を作るときに、二重結合が移動する。たとえば^{60,61)}、

また一重項酸素は共役ジエンと反応して、ジールズ・アルダー型付加によって過酸化物を作る。したがって、環状共役ジエンを用いると環越過酸化物を生ずる。たとえば2-メチルおよび2,3-ジメチルフランの酸化では次式の反応がみられる⁶²⁾。

一重項酸素と種々のオレフィンとのピリジン中の相対的反応性は次のようであるとされており⁶³⁾、酸素と増感剤(または基質)との間のモルオキシド生成の機構よりも一重項酸素の機構を支持する⁶³⁾。テトラメチルエチレン 1.0; 9,10-ジメチルアントラセン 1.0; 9,10-ジフェニルアントラセン約0.2; ルブレン 2.25; 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン 38.5。

非置換と4,5-ジ置換イミダゾールの酸化でも、上のような不安定な環越過酸化物を通ると思われる、これに溶媒として用いたメタノールの付加とエーテル化の結果、ジエーテルを生ずる⁶⁴⁾。

トリおよびテトラ置換のイミダゾールでも、おそらく環越過酸化物とついでヒドロ過酸化物を通り、さらに開環を受けてベンズアミジンを生ずる^{64,65)}。たとえばテトラ置換体では、

イミダゾール環は種々の酵素(例, *insulin*)の中に含まれ、これら酵素が光酸化によって活性を失うのも上の開環の結果であろう^{14a)}。

2.2.2 アルコール類とフェノール類 キノン類を増感剤に用いるとアルコール類は容易に光酸化されてアルデヒドやカルボン酸などを生ずる。この反応は第二銅や第二鉄イオンによって促進され、生成物組成も変化する⁶⁶⁾。キノンは光で励起され、アルコールのα-水素を引き抜いてセミキノンを作り、反応が開始され

る。また第二アルコールはベンゾフェノン増感酸化で α -オキシ- α -ヒドロ過酸化物に変化する⁶⁷⁾。ベンジルアルコール類はジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液中で光照射されると、室温で容易にベンズアルデヒド類を生ずる。この反応は電子供給基の存在で容易になる反面、電子吸引基は反応を困難にする。

収率 X: H 49%; *p*-MeO 37.5%; *m*-Me 35.1%;

p-Me 45.5%; *p*-Br 9.1%; *p*-NO₂ 1.6%

DMSO がなければ同一条件でベンズアルデヒド収率は 9.6% である⁶⁸⁾。DMSO は反応中消費されないから、増感剤として役立っているであろう。そして生じたベンズアルデヒドは DMSO の存在によってさらに酸化されるのが防止される。

エオシン系増感剤によって 2,6-ジ置換フェノールからはフェノキシラジカルとその O₂ 付加体を通して、キノン類とジフェノキノン類などを生ずる⁶⁹⁾。4,6-ジ-*t*-ブチルレゾルシンでは、*o*, *p*-HO 基の効果のため、酸素は *t*-ブチル基のつく環炭素を攻撃して五員環のケトンとラク톤を生ずる⁷⁰⁾。

2・2・3 エナミン エナミンは光増感酸化によって C=C 結合が開裂してケトンとアミドを生ずる⁷¹⁾。

この反応はラジカル禁止剤 (2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール) によっては禁止されないが、強い電子吸引基 (例, CO₂Me) を二重結合炭素に入れると、反応は禁止される。 -60° の CDCl₃ 中の *N*, *N*-ジメチルイソブチルアミンの反応の NMR 研究から、反応の途中に次式のような双生イオンとそのポリマーを通ると考えられている⁷²⁾。

謝辞本稿の清書を担当して下さった松山一夫君に深謝する。

一文 献一

- 1) 最近の書物は、a) P. G. Ashmore et. al., "Photochemistry and Reaction Kinetics", Cambridge U.P. (1967); b) A. S. Davies, R. B. Cundall, "Primary Process in the Gas-phase Photochemistry of Carbonyl Compounds", G. Porter 編, "Process in Reaction Kinetics Vol. III", Pergamon Press. (1967); c) M. Dikker, "Organic Photochemistry, Vol. I", O. L. Chapman 編, Inc. New York (1967); d) R. O. Kan, "Organic Photochemistry", McGraw-Hill, New York (1966); e) D. C. Neckers, "Mechanistic Organic Photochemistry", Reinhold Publ., New York (1967); f) N. J. Turro, "Molecular Photochemistry", Benjamin (1965); g) 小方芳郎, 伊沢康司, "光有機反応", 朝倉書店 (1966).
- 2) 最近の総説は、a) R. K. Sharma, N. Kharasch, *Angew. Chem.*, 80, 68 (1968); b) 小方芳郎, 高木克彦, 伊沢康司, 化学の領域, 20, 165 (1966); c) 河西三省, 野崎一, 化学の領域, 21, 891 (1967); d) 松浦輝男, 有機合成化学, 26, 217 (1968); e) 小方芳郎, 富岡秀雄, *Jasco Report*, 5, No. 3 (1963); f) 伊沢康司, 小方芳郎, 油化学, 17, 373 (1968).
- 3) ケトンの日光下の反応の総説は, A. Schönberg, A. Mustafa, *Chem. Revs.*, 40, 181 (1947).
- 4) W. M. Moore, M. D. Ketchum, *J. Phys. Chem.*, 86, 214 (1964).
- 5) S. G. Cohen, S. Aktpis, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3587 (1966).
- 6) *Org. Syn.*, Coll. Vol. II, Wiley (1948), p. 71.
- 7) H. L. J. Bäckstrom, K. Sandas, *Acta Chem. Scand.*, 14, 48 (1960).
- 8) W. M. Moore, M. Ketchum, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1368 (1962).
- 9) J. S. Bradshaw, *J. Org. Chem.*, 31, 237 (1966).
- 10) W. M. Moore, G. S. Hammond, R. P. Foss, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2789 (1961).
- 11) S. G. Cohen, S. Aktpis, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3587 (1966).
- 12) H. Göth, P. Cerutti, A. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1395 (1965).
- 13) N. Filipescu, F. L. Minn, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1544 (1968).
- 14) N. C. Yang, C. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2213 (1961); E. F. Zwicker, L. I. Groosweiner, N. C. Yang, *ibid.*, 85, 2671 (1963); M. Fischer, *Angew. Chem.*, 79, 425 (1967).
- 15) D. R. Kearns, W. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3087 (1966).
- 16) N. C. Yang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5466 (1967).
- 17) S. G. Cohen, M. N. Siddiqui, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5409 (1967).
- 17a) 松浦輝男, 北浦良彦, 日化 21 年会要旨集, 3, 1875 (1968).
- 18) D. S. Kendall, P. A. Leermakers, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2766 (1966).
- 19) G. S. Hammond, W. P. Baker, W. M. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 8795 (1965).
- 20) 大杉治郎, 平山 滋, 楠原 滋, 日化, 88, 810 (1967).
- 20a) たとえば, メタノールによるチオクロマン-4-オン-1,1-ジオキシドから相当するビナコールが生じる. I. W. Still, M. T. Thomas, *J. Org. Chem.*, 33, 2730 (1968).
- 21) E. J. Baum, J. K. S. Wan, J. N. Pitts, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2652 (1966).
- 22) S. G. Cohen, R. J. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2996 (1965); 89, 3471 (1967).

- 22 a) 松浦輝男, 北浦良彦, 光化学討論会要旨集, 75(1967); *Tetrahedron Letters*, 3309 (1967).
- 23) S.G.Cohen, H.C.Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 165 (1968).
- 24) S.G.Cohen, N.Stein, H.M.Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 521 (1968).
- 25) P. de Mayo et. al., *Proc. Chem. Soc. (London)*, 72 (1960).
- 26) K.Shima, S.Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1057 (1963).
- 27) B.M.Mourro, S.A.Weiner, G.S.Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1913 (1968).
- 28) 富岡秀雄, 伊沢康司, 小方芳郎, 日化東海支部大会, 1968 年 10 月, 名古屋; *Tetrahedron*, 印刷中.
- 29) R.L.Cargill, J.R.Damewood, M.M.Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1330 (1966).
- 30) L.P.Tenney 氏, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1835(1966).
- 30 a) J.W.Wilson, V.S.Stubblefield, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3423 (1968).
- 31) R.Hurley, A.C.Testa, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4330 (1966); W.G.Williams, *Chem. Commun.*, 14, 495 (1966).
- 32) R.Hurley, A.C.Testa, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6917 (1967).
- 33) J.K.Brown, W.G.Williams, *Chem. Commun.*, 14, 495 (1966).
- 34) R.L.Ward, *J. Chem. Phys.*, 38, 2588 (1963); C.Langercrantz, M.Yhland, *Acta. Chem. Scand.*, 16, 1043, 1799 (1962).
- 35 a) R.L.Letsinger, G.G.Wubbels, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5041 (1966); b) S.Hashimoto, J.Sunamoto, H.Fujii, K.Kano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 124 (1968); 工化, 70, 699 (1967); 橋本静信, 加納航治, 光化学討論会要旨集, 67 (1967).
- 36) Y.Ogata, M.Tsuchida, Y.Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3397 (1957); Y.Ogata, Y.Sawaki, J.Mibae, T.Morimoto, *ibid.*, 86, 3854 (1964).
- 37 a) 橋本静信, 加納航治, 砂本順三, 工化, 71, 864(1968); b) 橋本静信, 加納航治, 後藤順彦, 日化 21 年会要旨集, 3, 1895 (1968); c) 谷利陸平, 後藤良造, 加治有恒, *ibid.*, 1894 (1968); d) R.Tanikaga, K.Maruyama, R.Goto, A.Kaji, *Tetrahedron Letters*, 5925 (1966); e) R.Tanikaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1668 (1968).
- 38) H.C.A.van Beek et.al., *J. Soc. Dyers Col.*, 81, 400 (1965).
- 38 a) S.Hashimoto, J.Sunamoto, S.Nishitani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 623 (1968).
- 39) R.A.Finnegan, D.Knutson, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1670 (1968).
- 40 a) M.Fisher, *Chem. Ber.*, 100, 3599 (1967); b) 戸嶋直樹, 平井英史, 牧島象二, 日化 21 年会要旨集, 3, 1898 (1968).
- 41) R.C.Helgeson, D.J.Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 509 (1966).
- 42) D.I.Schuster, C.J.Polowczyk, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1722 (1966); 86, 4502 (1964).
- 43) D.I.Schuster, I.S.Krull, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3456 (1966).
- 44) 大杉治郎, 楠原 滋, 平山 鋭, 日化, 89, 459 (1968).
- 45) D.E.Hoare, "Advances in Photochemistry", Vol. III, Interscience (1964), p. 83.
- 46 a) 伊沢康司, "小方編, 酸化反応と還元反応", 上, 東京化学同人(1965), p. 28; b) 小方芳郎, 伊沢康司, "光有機反応", 朝倉書店 (1966), p. 157.
- 47) 松浦輝男, 有機合成化学, 26, 217 (1968).
- 48) W.H.Sharkey, W.E.Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3000 (1959).
- 49) G.H.Kroes, *Rec. Trav. Chim.*, 82, 979 (1963); E.Milolajlowski, J.Swallow, M.Weff, *J. Appl. Polymer Soc.*, 8, 2067 (1964).
- 50) G.M.Burnett, K.M.Riches, *J. Chem. Soc.* 1966 B, 1229.
- 51) M.V.Lock, B.E.Sager, *J. Chem. Soc.* 1966 B, 690.
- 52) 桜木宏規, 徳丸克己, 島村 修, 光化学討論会要旨集, 83 (1967).
- 53) スルホ酸化の総説は, 小方, 伊沢, 化学工場, 7, No. 6, 20 (1963).
- 54) Y.Ogata, Y.Izawa, T.Tsuda, *Tetrahedron*, 21, 1349 (1965).
- 55) Y.Ogata, Y.Izawa, T.Tsuda, K.Takagi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 39, 2438 (1966).
- 56) Y.Ogata, Y.Izawa, T.Tsuda, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 38, 1984 (1965).
- 57) 総説は, a) G.O.Schenck, *Ind. Eng. Chem.*, 55, No. 6, 41 (1963); b) K.Gollinck, G.O.Schenck, "1,4-Cycloaddition Reactions", (ed. J. Hamer) Academic Press. (1967), p. 255; c) 小方芳郎, 伊沢康司, "光有機反応", 朝倉書店 (1966), p. 175; d) 松浦輝男, 有機合成化学, 26, 217 (1968).
- 58) C.S.Foote, *Accounts of Chem. Res.*, 1, 104 (1968).
- 59) C.S.Foote, S.Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3879, 3880 (1964).
- 60) G.O.Shenck, C.H.Schulte-Elte, *Ann.*, 618, 185(1958).
- 61) C.S.Foote, S.Weter, W.Ando, R.Higgins, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 975 (1968).
- 62) C.S.Foote, et al, *Tetrahedron*, 23, 2583 (1967).
- 63) T.Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2898 (1966).
- 64) H.H.Wassermann, K.Stiller, M.B.Floyd, *Tetrahedron Letters*, 3277 (1968).
- 65) その他, a) C.Dufraise, A.Etienne, J.Martel, *Compt. Rend.*, 244, 970 (1957); 244, 3106 (1957); b) E.H.White, M.J.C.Harding, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5686 (1964).
- 66) H.R.Cooper, B.M.Talbot, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 506 (1965).
- 67) G.O.Shenck, H.-D.Becker, K.-H.Schulte-Elte, C.H.Krauch, *Chem. Ber.*, 96, 509 (1963).
- 68) T.Sato, H.Inoue, K.Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1502 (1967).
- 69 a) L.I.Grossweiner, E.F.Zvicker, *J. Chem. Phys.*, 31, 1141 (1959); 34, 1411 (1961); b) T.Matsuura, K.Omura, R.Nakashima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1358 (1965); T.Matsuura et al., *J. Org. Chem.*, 32, 2457 (1967).
- 70) 松浦輝男ら, 日化 21 年会要旨集, 3, 1911 (1968).
- 71) J.Huber, *Tetrahedron Letters*, 3271 (1968).
- 72) C.F.Foote, J.W.-P.Lien, *Tetrahedron Letters*, 3267 (1968).