(日本化学会誌, 1980, (6), p. 837~845)

© 1980 The Chemical Society of Japan

ジフェニルマレイミド類の光閉環反応および蛍光挙動におよぼす溶媒, *N*-置換基および酸の効果

(1979年11月15日受理)

市村国宏*, 渡辺庄司*, 草川公一**, 越智英夫***

N-置換ジフェニルマレイミドの光閉環反応およびその蛍光挙動を調べた結果, (1) 各種溶媒中で Stokes シフトが溶媒の E_T 値とよい直線にある, (2) 光閉環反応速度および反応生成物は溶媒に依存する, (3) *N*-アルキル誘導体が強い蛍光を発するのに対し, *p*-電子をもつ残基がイミド窒素原子に直結した誘導体は無蛍光性である, (4) その蛍光強度は光反応性と平行関係にある, (5) 強酸中ではプロトン付加に基づく蛍光消光が起こる, (6) 光閉環反応速度が蛍光消光と平行して減少することなどが認められた。さらに, 弱酸性水溶液では光閉環反応の速度に変化はないが, 光反応生成物の比率が pH 依存性を示すことがわかった。これらの事実から, この種の化合物の励起一重項状態について論じ, 4a, 4b-ジヒドロフェナントレン誘導体を中間体とする光閉環反応の機構を提出した。

1 緒言

スチルベンは紫外線照射により酸化剤の存在下ではじめてフェナントレンを与え, 脱気下酸化剤がない条件下では, シス-トランス異性化反応と可逆的な 4a, 4b-ジヒドロフェナントレンの生成が観察されるのみである¹⁾。これに対し, 二重結合に電子求引基が直結したスチルベン誘導体は, 脱気下酸化剤がなくても, フェナントレンおよび 9, 10-ジヒドロフェナントレンおよびジヒドロフェナントレンの誘導体を光反応生成物として与える²⁾。著者らはすでにこれらの化合物の代表的な例であるジフェニルマレイミド [1] の溶液³⁾ および結晶状態⁴⁾ での光閉環反応について報告した。その中で, この種の化合物の光閉環反応においては, (1) スチルベン自身の場合と同じく, 4a, 4b-ジヒドロフェナントレン類が反応中間体として生成すること, (2) この光閉環反応過程は基底状態の高振動準位から起こるのではなく, 光励起状態から進行していることが結論された。

ジフェニルマレイミド [2] ($R=H$) も同じ光反応を起こし, フェナントレン-9, 10-ジカルボキシミド [3] ($R=H$) と 9, 10-ジヒ

ドロフェナントレン-9, 10-ジカルボキシミド [4] ($R=H$) を与える⁵⁾。そこで, [1] が室温で無蛍光性であるのに対し, [2] が強い蛍光を発することに着目し, [2] の蛍光挙動と光閉環反応との相関関係を知ることにより, この種の光反応に関する知見を得ることを目的とした。本報では, [2] の蛍光が顕著な溶媒効果を受けること, 蛍光強度がイミド窒素原子上の置換基および溶媒の酸強度に影響されること, そして光閉環反応がこうした蛍光挙動と密接な関連をもっていることを報告する。

Scheme 1

2 実験

2.1 ジフェニルマレイミド類の合成 (表1)

N-置換ジフェニルマレイミド類は, (1) ジフェニルマレイン酸無水物と第一級アミンとの反応, (2) ジフェニルマレイミドの *N*-アルキル化, (3) こうして得た誘導体をさらに変換することにより合成した。つぎにおおのの典型的な例をあげる。

2.1.1 *N*-ブチルジフェニルマレイミド [2b]: 5g のジフェニルマレイン酸無水物を 20cm³ の DMF に溶解してから 5g のブチルアミンを加え, 約1時間還流する。反応終了後多量の水を加え, 希塩酸で過剰のアミンを中和してから析出した結晶をろ集す

* 繊維高分子材料研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町東

** 日本発条株式会社, 235 横浜市磯子区新磯子町

*** ソーラー工業株式会社, 340 草加市稻荷町

- 1) a) F.B. Mallory, D.D. Wood, J.T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3094(1964).
- b) W.H. Moor, D.D. Morgan, F.R. Stermitz, *ibid.*, **85**, 829(1963).
- c) P.H.G. op het Vold, W.H. Laarhaven, *ibid.*, **99**, 7221(1977).
- 2) M.V. Sargent, C.J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5544.
- 3) K. Ichimura, S. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2224(1976).
- 4) K. Ichimura, S. Watanabe, *ibid.*, **49**, 2220(1976).

Table 1 *N*-Substituted diphenylmaleimides

<i>N</i> -Subst.	mp (°C)	Analysis (%)					
		Found			Calcd.		
		C	H	N	C	H	N
[2a] Me	158.5~159	76.98	5.23	4.94	77.53	4.98	5.32
[2b] <i>n</i> -Bu	91.0	78.19	6.41	4.16	78.66	6.26	4.58
[2c] <i>i</i> -Bu	104~105	78.63	6.26	4.43	78.66	6.26	4.58
[2d] <i>s</i> -Bn	83~85	78.07	5.51	4.62	78.66	6.26	4.58
[2e] <i>t</i> -Bu	135~136	77.81	6.27	4.39	78.66	6.26	4.58
[2f] PhCH ₂	130~131	80.39	4.85	3.94	79.98	5.43	4.44
[2g] Ph(Me)CH	132~134	81.42	5.63	3.85	81.56	5.42	3.96
[2h] PhCOCH ₂	205	78.35	4.40	3.79	78.24	4.65	3.80
[2i] HO ₂ CCH ₂	195	70.86	4.43	5.02	70.33	4.27	4.56
[2j] NCCH ₂	172	74.96	4.62	9.70	74.99	4.20	9.72
[2k] Me ₂ N	201.5	74.14	5.57	9.95	73.95	5.52	9.58
[2l] OH	196~197	72.53	3.98	5.45	72.44	4.18	5.28
[2m] Ph	173	81.25	4.61	4.29	81.21	4.65	4.31
[2n] <i>o</i> -MeC ₆ H ₄	170	81.36	4.94	4.18	81.39	5.05	4.13
[2o] 2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	195	81.44	5.44	3.92	81.56	5.42	3.96
[2p] Me ₂ NCH ₂ CH ₂	98~99	75.45	6.70	8.82	74.98	6.29	8.73
[2q] I ⁻ ·Me ₃ N ⁺ CH ₂ CH ₂	230(decomp)	53.72	5.05	6.05	54.56	5.01	6.06
[2r] ClO ₄ ⁻ ·Me ₃ N ⁺ CH ₂ CH ₂	237~240(decomp)	57.95	5.31	6.50	58.00	5.33	6.44

る。十分水で洗ってから含水エタノールから再結晶すれば、4.22 g の鮮黄色針状晶を得る。mp 91°C。

2.1.2 *N*-フェナシルジフェニルマレイミド [2h]: 1.0 g のジフェニルマレイミドを乾燥したメタノールに溶解し、これに当量のナトリウムメトキシドを加える。湿気を防ぎながらメタノールを留去し残留物を DMF に溶解する。これに 0.8 g の臭化フェナシルを加えて数分間還流したのち、水を徐々に加えると結晶が析出する。ベンゼン-ヘキサンの混合溶媒から再結晶すれば、mp 205°C の黄色針状晶を 61% の収率で得る。

2.1.3 [2-(ジフェニルマレイミド)エチル]トリメチルアンモニウム過塩素酸塩 [2r]: 2.2.1 の方法で得た *N*-[2-(ジメチルアミノ)エチル]ジフェニルマレイミド [2p] を過剰のヨウ化メチルとともにアセトニトリル中で還流したのち溶媒を減圧で留去し、残留物を水で再結晶することにより対応するアンモニウムヨウ化物 [2q] を得る。この塩を DMF に溶解してから小過剰の過塩素酸銀を加え、沈殿したヨウ化銀を濾別したのちエーテルを加えれば結晶が析出する。mp 237~240°C。

2.2 *N*-ブチルジフェニルマレイミド酸ブチルアンモニウム塩 [7]

500mg のジフェニルマレイン酸無水物を 3cm³ のアセトニトリルに溶解してから、300mg のブチルアミンを加えて氷冷すれば無色の結晶が析出する。これをろ過し乾燥した。この結晶は水に溶解し、その水溶液を加熱すると黄変して [2b] となる。また結晶を加熱しても黄変して分解し、[2b] を与える。結晶あるいは水溶液に光照射したところ赤橙色を生じ、暗所で放置すればふたたび無色となり、ホトクロミックな性質を示した。

分析値 C 72.65%, H 8.49%, N 6.55%

C₂₄H₃₂NO₃ としての

計算値 C 72.98%, H 8.08%, N 7.07%

λ_{max}(MeOH) (nm): 227, 270

Fig. 1 The fluorescence quenching of *N*-methyldiphenylmaleimide in acidic aqueous dioxane solutions

1: pH=7

H₀=

2: +1.90, 3: +1.40, 4: +1.00, 5: +0.75,
6: +0.22, 7: -0.26, 8: -0.50

2.3 蛍光スペクトル

ジフェニルマレイミド類の蛍光スペクトルはすべて溶媒中でも液体窒素温度でも微細構造のない幅広いものである。強酸による消光実験にはジオキサン-水の混合溶媒系を用いた⁵⁾。この消光実験においてはスペクトルの形状は変化することなく、その強度のみが減少した (図1)。また、[2b] の吸収スペクトルは、含水ジ

5) M. A. Paul, F. A. Long, *Chem. Rev.*, 56, 1(1956).

Table 2 The relative rate of photolysis of *N*-butyldiphenylmaleimide and the yield of *N*-butylphenanthrene-9, 10-dicarboximide in various solvents

Solv.	Rel. rate of photolysis	Yield of the phenanthrene(%)
DMF	39	72
CH ₃ CN	17	27
EtOH	18	10
<i>i</i> -PrOH	18	15
AcOEt	2.3	33
C ₆ H ₆	1.1	41
C ₆ H ₅ CH ₃	1.4	42
CCl ₄	1.3	41
Dioxane	5.8	46
Hexane	1.0	24

オキサンの酸強度に影響されず、すべて同一のものである。表2に示した *N*-置換基の効果における実験で、[2b]と[2a]の蛍光スペクトルの形がほぼ一致したので、この相対強度の見積りには発光極大波長での強度を用いた。

2.4 光閉環反応生成物

400mgの *N*-フェナシルジフェニルマレイミド [2h] を 70cm³ のアセトニトリルと 20cm³ の酢酸に溶解し、この溶液を 450 W 超高圧水銀灯で 44 時間光照射した。このさい、コーニング No. 0-51 フィルターを用いた。減圧で溶液を濃縮したのち水を加え、析出した沈殿をろ集した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけることにより、50mgの黄色結晶と 97mgの無色結晶が分離された。前者は mp 240~241°C を示し、吸収スペクトル、元素分析値などから *N*-フェナシルフェナントレン-9,10-ジカルボキシミド [3] (R=CH₂COC₆H₅) である。

分析値 C 78.72%, H 4.39%, N 4.01%

C₂₄H₁₅NO₃ としての

計算値 C 78.89%, H 4.14%, N 3.83%

$\lambda_{\max}(\text{EtOH})$ (nm): 243.5, 281, 384

$\nu_{\max}(\text{KBr})$ (cm⁻¹): 1770, 1705, 1700 s

無色結晶は元素分析値、吸収スペクトルなどから *N*-フェナシル-9,10-ジヒドロフェナントレン-9,10-ジカルボキシミド [4] (R=CH₂COC₆H₅) である。mp 249~251°C。

分析値 C 78.72%, H 4.74%, N 3.63%

C₂₄H₁₇NO₃ としての

計算値 C 78.46%, H 4.64%, N 3.81%

$\lambda_{\max}(\text{EtOH})$ (nm): 232, 240, 250, 274, 290 s

$\nu_{\max}(\text{KBr})$ (cm⁻¹): 1780, 1710, 1700 s

同様に、*N*-ブチルジフェニルマレイミドを用いることにより、mp 147~148°C の *N*-ブチルフェナントレン-9,10-ジカルボキシミド [3] (R=Buⁿ) を得た。このものは、フェナントレン-9,10-ジカルボン酸無水物²⁾を DMF 中で過剰のブチルアミンと加熱することにより合成した標品と、混融および赤外吸収スペクトルにより同一であることを確認した。

分析値 C 78.71%, H 5.98%, N 4.70%

C₂₀H₁₇NO₂ としての

計算値 C 79.21%, H 5.61%, N 4.62%

$\lambda_{\max}(\epsilon)(\text{EtOH})$ (nm): 211.5 (329000), 224 (48900), 233 (34600), 239 s, 246 (22200), 251 s, 384 (5050)

Table 3 The absorption and fluorescence spectra and the relative rate of photolysis of *N*-substituted diphenylmaleimides in acetonitrile

<i>N</i> -Subst.	Absorption		Fluorescence		Rel. rate of photolysis
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	Rel. intensity	
Butyl	359	3.68	521	1.0	1.0
2,6-Xylyl	360.5	3.17	520	0.02	0.05
Tolyl	360	3.73	—	0.00	0.003
Phenyl	360	3.93	—	0.00	0.002
Dimethylamino	356.5	4.06	—	0.00	0.003

$\nu_{\max}(\text{KBr})$ (cm⁻¹): 1770, 1705

2.5 光閉環反応の相対的反応速度

表2および表3に示した相対的な速度定数は、363nmにおいて吸光度 0.2 のジフェニルマレイミド類の溶液に 363nm の光を照射し、経時的に紫外吸収スペクトルを測定することにより以下のようにして求めた。ジフェニルマレイミド類の最長吸収極大波長での初期吸光度を A_0 、 t 秒後のそれを A とし、長時間照射してもほとんど吸光度変化が見られなくなった時点での吸光度を A_{∞} とするとき式(1)がなり立つ。こうして求めた定数 k_{obs} は 10% 以内の誤差範囲にとどまっている。

$$k_{\text{obs}} \cdot t = \log \frac{(A_0 - A_{\infty})}{(A - A_{\infty})} \quad (1)$$

なお、この実験で使われた単色光は、日本分光 CRM-FA 型分光照射装置から得た。

2.6 *N*-ブチルジフェニルマレイミドの $H_0 = +1.0$ の溶液の光照射生成物

N-ブチルジフェニルマレイミド [2b] 50mg を 30cm³ のジオキサランに溶解してから、20cm³ の 0.8mol·dm⁻³ 過塩素酸水溶液を加えて $H_0 = +1.0$ の溶液とする³⁾。この溶液を 383±10nm の光で 5 日間照射した。反応溶液を減圧で約半分の容量に濃縮してから、ジクロロメタンでくり返し抽出を行なった。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥してから減圧で溶媒を留去し、残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーにより分離を行ない、5mg の “320nm” の物質を得た。このものの KBr 中での赤外吸収スペクトルはつぎのとおりである。

$\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3300, 2950, 2920, 2870, 1670, 1650

この化合物のジクロロメタン溶液を 330nm の光で照射したところ、等吸収点をもつスペクトル変化を示した。反応生成物の吸収スペクトルは、吸収極大波長およびこれらの波長での相対的強度比が *N*-ブチルフェナントレン-9,10-ジカルボキシミド [3] (R=Buⁿ) に完全に一致した。この化合物の吸光係数から計算された “320nm” の化合物のジクロロメタン中での各波長での吸光係数はつぎのとおりである。

$\lambda_{\max}(\epsilon)$ (nm): 257 (31500), 267 (27600), 279.5 (14500), 323 (6500)

3 結 果

3.1 蛍光におよぼす溶媒効果

N-アルキルジフェニルマレイミドは強い蛍光を発する。*N*-ブチルジフェニルマレイミド [2b] および水溶性の誘導体として、

Fig. 2 The relationship between solvent polarity parameter E_T and the Stokes' shift $E_a - E_f$ of *N*-butyl-diphenylmaleimide (1~20) and [2-(diphenylmaleimido)ethyl]trimethylammonium perchlorate (21)

1: Hexane, 2: Chloroform, 3: Toluene, 4: Benzene, 5: Dioxane, 6: Tetrahydrofuran, 7: Ethyl acetate, 8: Dichloromethane, 9: Acetone, 10: *N,N*-Dimethylformamide, 11: *t*-Butyl alcohol, 12: Acetonitrile, 13: Isopropyl alcohol, 14: Butyl alcohol, 15: Benzyl alcohol, 16: Ethyl alcohol, 17: Acetic acid, 18: Ethyl alcohol-water (8:2), 19: Methanol, 20: Ethylene glycol, 21: Water

[2-(ジフェニルマレイミド)エチル]トリメチルアンモニウム過塩素酸塩 [2r] を選んで、それらの蛍光スペクトルへの溶媒効果を調べた。これらの化合物の吸収スペクトルにおいて、その極大波長はあまり大きな溶媒効果を受けないのに対して、蛍光極大波長は極性溶媒中で大きな Stokes シフトを示す。たとえば、[2b] のヘキサン溶液は 500nm に蛍光極大波長を示し、[2r] の水溶液は 586nm に蛍光極大をもつ。

蛍光スペクトルへの溶媒効果については、すでにいくつかの理論式が提出されている⁹⁾。その中の一つである又賀-Lippert の式⁶⁾にしたがって溶媒効果を検討したが、直線関係はまったく見られなかった。溶媒の極性あるいは分極性は多くの因子によって評価されねばならないが、実験的溶媒極性パラメーターはこれらの因子を包含したものと考えられ、実際に反応などにおける溶媒効果とよい相関関係を示すことが知られている⁷⁾。

そこで、溶媒極性パラメーターの一つである E_T 値^{7b)} に対して、[2b] および [2r] の Stokes シフトをプロットしたところ、図 2 に示したようによい直線関係が得られた。 E_T 値はビリジウムベタイン類の吸収極大波長の溶媒によるシフトから求められており、ベタイン類の基底分子への溶媒和の大きさを反映している。[2] の Stokes シフトが E_T 値とよい直線関係にあることは、これらイミド類の励起一重項状態があたかもベタインのように強く分極していることを示している。

インドールの一重項励起分子が極性溶媒分子と励起錯体を形成することが提唱されている⁹⁾。[2] の励起分子も同様な励起錯体を形成している可能性を調べるために、ヘキサン-ブチルアルコールの混合溶媒において、その混合比を変化させて [2b] の蛍光極大波長とその強度を測定した。しかしながら、この結果は [2b] の励起分子とブチルアルコールとの間で一定の比率をもった錯合体が形成していることを示すものではなかった。一方、[2b] のエチレングリコール中の蛍光スペクトルは、液体窒素温度において短波長シフトする。温度をゆっくり上昇させると、77 K での蛍光極大波長 486nm が 93 K 付近から長波長へシフトするが、このとき等発光点は認められなかった。

3.2 光閉環反応の溶媒効果

ジフェニルマレイミドの光閉環反応において、フェナントレン-9,10-ジカルボキシミド [3] ($R=H$) と 9,10-ジヒドロフェナントレン-9,10-ジカルボキシミド [4] ($R=H$) が生成するが²⁾、この光反応に対する溶媒効果は知られていない。*N*-アルキル誘導体も同様な光閉環反応が確認されたので、[2b] の光閉環反応を各種溶媒中空気曝露下で行ない、反応を紫外吸収スペクトルにより追跡した。

たとえば、エタノール中では [2b] の吸収極大の減少にともなって、新たに 383nm に吸収極大をもつフェナントレン [3] ($R=Bu^n$) と 274nm に吸収極大をもつその 9,10-ジヒドロ体 [4] ($R=Bu^n$) が生成してくる。[3] の収率は 383nm の吸光度から求められるが、エタノール中では 10% であった。他の溶媒中でも 360nm の光を照射することにより類似したスペクトル変化が得られたが、最長吸収極大の吸光度から [3] の収率を算出した。これらの結果は表 2 に示した。

吸収スペクトルによる光化学反応の解析には、吸光度差のダイアグラム (extinction differences-ED-ダイアグラム) あるいは吸光度差の比のダイアグラム (extinction differences quotients-EDQ-ダイアグラム) による検討が簡便かつ有効である⁹⁾¹⁰⁾。各溶媒中での吸収スペクトル変化について、ある任意の波長での吸光度変化に対して他の任意の波長での吸光度変化をプロットしたところよい直線が得られ (直線 ED-ダイアグラム)、長時間照射しなければ光閉環反応のみが進行していることが示された。

また、この光化学反応速度もまた溶媒効果を受ける。表 2 には各種溶媒中での相対的な光閉環反応の速度定数をまとめて示した。

3.3 蛍光におよぼす *N*-置換基効果

ジフェニルマレイミドおよびその *N*-アルキル誘導体が強い蛍光を発するのに対して、*N*-置換基としてフェニル基、ヒドロキシル基、アミノ基が導入された誘導体は蛍光もリン光もまったく出さないことを見いだした。これらの置換基はいずれも n -や π -電子をもつものであるため、イミド窒素とこれらの置換基との間に励起一重項状態でなんらかの共役が存在すると考えられる。そこで、この共役を阻害する残基として o -トリル基および 2,6-キシリル基をもつ誘導体の蛍光性を調べたところ、前者 [2n] は溶液中で無蛍光性であるが結晶状態で弱い蛍光を発し、後者 [2o] は溶液、結晶状態の両者とも蛍光をもつことがわかった。

6) a) E. Lippert, *Angew. Chem.*, 73, 695(1961).

b) 吉田善一, 工化, 73, 2225(1970).

c) 又賀 昇, "光化学序説", 共立出版 (1975) p. 45.

7) C. Reichardt, *Angew. Chem.*, 77, 30(1965).

8) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.*, 661, 1(1963).

9) M. S. Walker, T. W. Bednar, R. Lumry, *J. Chem. Phys.*, 45, 3455(1966); 47, 1020(1967).

10) G. Quinkert, *Angew. Chem.*, 84, 1157(1971).

Fig. 3 Effect of acid strength on the fluorescence intensity (I_f/I_0) and the relative photocyclization rate (k_r/k_{r0}).

Table 4 The absorption and fluorescence spectra and apparent pK_a^* values of *N*-alkyldiphenylmaleimides in dioxane-water (6:4 v/v)

<i>N</i> -Alkyl	Absorption		Fluorescence $\lambda_{max}(nm)$	pK_a^*
	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon \times 10^{-3}$		
Me	365	4.0	550	1.55
<i>n</i> -Bu	366	3.9	550	1.60
<i>i</i> -Bu	365	4.0	545	1.55
<i>s</i> -Bu	365	3.9	542	1.52
<i>t</i> -Bu	360	3.8	531	1.52
PhCH ₂	366	3.8	545	1.44
Ph(Me)CH	368	4.3	542	1.21
HO ₂ CCH ₂	364	4.5	544	1.18
NCCH ₂	365	5.3	546	1.00
PhCOCH ₂	365	4.4	545	1.34
H	354	5.3	535	2.10

表3に示したように、ジフェニルマレイミド基の吸収スペクトル、とくに最長吸収極大波長は *N*-置換基にあまり影響されないが、蛍光挙動は上述のように大きく変化している。[2o] の蛍光極大波長は [2b] のそれとよく一致しているが、その強度は異なり [2o] の方が低い。これらの事実は予期したように、ジフェニルマレイミド類の励起一重項分子においては、その窒素原子と *N*-置換基との間に共鳴が存在していることを示唆するものである。

3.4 光閉環反応におよぼす *N*-置換基効果

光閉環反応性も蛍光挙動と同じく *N*-置換基の効果を受ける。[2] のアセトニトリル溶液を 360nm の光で照射し、3.2 と同様に光閉環の見かけの速度定数を求めた。その結果もあわせて表3に示した。*N*-ブチル体 [2b] の反応性にくらべると、無蛍光物質である *N*-フェニル [2m] および *N*-ジメチルアミノ誘導体 [2k] は劇的にその反応性が低下している。溶液で弱い蛍光を発する *N*-2,6-キシリル誘導体 [2o] は中程度の反応性を示した。

3.5 蛍光の酸による消光

[2b] の 50% 含水ジオキサン中での蛍光は、その波長および強度ともに pH 約 3 程度までの弱酸条件でまったく変化を受けない。過塩素酸を用いて酸度関数を調整した含水ジオキサン溶液中では⁹⁾、その H_0 が減少するにつれて、蛍光スペクトルは形状の変化をともなうことなくその強度のみが減ることがわかった。図3に描いたように、この減少はシグモイド曲線を示すものであり、一重項状態での酸塩基平衡の存在を暗示している。このよう

Fig. 4 The pH dependence of the *N*-butylphenanthrene-9,10-dicarboximide in aqueous ethanol (—●—) and in aqueous dioxane (—○—)

な蛍光の消光が見られる強酸性溶液中では、[2b] の吸収スペクトルはまったく変化せず、基底状態での酸塩基平衡がこの酸性領域では起こっていない。

光励起状態での酸塩基平衡の例は多く知られているが¹¹⁾、酸もしくは塩基のいずれかが無蛍光体であるときは、その寿命の間に平衡が十分になり立たず、その取り扱いには注意が必要であることが指摘されている¹²⁾。しかしながら、その見かけの励起状態での解離定数は、同系列の化合物群の間での相対的な比較を行なうときには意味をもつであろう。そこで、いくつかの *N*-アルキルジフェニルマレイミドの蛍光強度の H_0 依存性を調べ、その変曲点での見かけの pK_a^* を求めた。その結果、無置換のジフェニルマレイミド自身は $pK_a^* = 2.10$ であるが、*N*-アルキル誘導体の pK_a^* は 1.0~1.6 の範囲にある (表4)。

3.6 光閉環反応におよぼす二重の酸効果

ジフェニルマレイミド [1] の光閉環反応における pH 依存性に関連し³⁾、[2b] の光閉環反応への pH の効果を調べた。[2b] の含水ジオキサンあるいは含水エタノールを緩衝剤により pH を調整し、もはや吸収スペクトルの変化がみられなくなるまで 360nm の光を照射した。その結果、*N*-ブチルフェナントレン-9,10-ジカルボキシミドに基づく吸収極大は pH の減少にともなって減少する一方、その 9,10-ジヒドロ誘導体 [4] ($R = Bu^m$) の吸収極大が増加することがわかった。pH 約 4 の溶液中の光反応生成物の吸収スペクトルはこの 9,10-ジヒドロ誘導体に完全に一致した。フェナントレン [3] ($R = Bu^m$) の最長吸収波長での吸光度から収率を算出し、pH に対してプロットしたのが図4である。

酸性をさらに強くし、蛍光消光がもはや無視できない領域では、[2b] の光照射時の吸収スペクトル変化はまったく異なった様相を呈した。図5に pH=6.54, 2.51 および $H_0 = +1.0, -0.26$ の含水ジオキサン溶液における [2b] を 383nm の光で照射したときのスペクトル変化を示した。

これらの図から明らかなように、酸性が強くなると 310nm 以上の領域に吸収が出現する。とくに、弱酸性もしくは中性溶液では見られなかった 320nm に吸収極大値をもつ新しい化合物の生

11) 坪村 宏, “励起状態の化学”, 東京化学同人 (1967) p.167.

12) a) N. Lasser, J. Feitelson, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1011(1973).

b) N. Lasser, J. Feitelson, *ibid.*, **79**, 1344(1975).

c) S.G. Schulman, A.C. Capomachia, *ibid.*, **79**, 1337(1975).

Fig. 5 The electronic absorption spectra recorded at intervals for the irradiation of *N*-butyldiphenylmaleimide with light of wavelength at 383 nm in acidic aqueous dioxane solutions

Scheme 2

成が観測された。[2b] の $H_0 = +1.0$ の溶液を 383 nm の光で長時間照射することにより、この“320 nm”の物質が少量ながら単離された。この化合物は 3300, 1670, 1653 cm^{-1} に赤外吸収帯をもち、二つのカルボニル基のうち少なくとも一つがアミド結合に属するものであることが示されている。

また、この化合物をジクロロメタン中で 330 nm の光で照射したところ、等吸収点をもつスペクトル変化を起こし、光反応生成物の吸収スペクトルはフェナントレン[3] ($R = \text{Bu}^n$) のそれに完全に一致した。これらの事実から、“320 nm”の化合物は[2b]の加水分解によって生成した *N*-ブチルジフェニルマレアミド酸[5]もしくはその異性体である *N*-ブチルジフェニルマレアミド酸[6]と推定された。

そこで、[5]の合成をつぎのように試みた。ジフェニルマレイン酸無水物に低温でアミンを加えれば、[5]のブチルアンモニウム塩[7]が得られた。この水溶液に光照射すると、455 nm に極大値を示す[8]の橙色な溶液となる。これは半減期 280 秒で無色となり、ホトクロミックな挙動を示す。このことは[1]と同じく、二つのフェニル基がシス位にあることを意味し、マレアミド酸誘導体であることを示す。そこで、このアンモニウム塩の中和により[5]の単離を試みたが、ただちに脱水閉環して[2b]に変化してしまうことがわかった。一方、単離された“320 nm”の

化合物は強酸中で1日以上放置してもまったく変化を受けない。これらのことから、“320 nm”の化合物は[5]でなく[6]と推定された。

強酸中での光反応でさらに興味深いことは、光反応速度が蛍光消光が観察される領域でいちじるしく減少していることである。光反応の相対的な速度をそのときの H_0 値に対してプロットしたのが図3である。これから明白のように、こうして描かれた曲線は蛍光消光の実験で得られたシグモイド曲線ときわめて良好な一致を示した。蛍光消光の曲線での変曲点が $H_0 = +1.60$ であるのに対し、光反応速度のそれは $H_0 = +1.55$ でほぼ一致した。

このように、[2b]の光閉環反応は二重の酸の効果を受ける。つまり、pH 約2までは光閉環速度は変化しないが、反応生成物である[3]と[4]の生成比が[1]の場合と同様な依存性を示す。それ以上に強酸性になると、[2b]の光反応速度が減少し、[3]や[4]以外の生成物である[6]が生成してくる。これらの実験に用いた酸性溶液中では、[2b]の吸収スペクトルはすべて完全に一致しているので、この二重の酸の効果は[2b]の基底分子に対するものではない。

4 考 察

ジフェニルマレオニトリル[1]は室温で無蛍光であるのに対し

Fig. 6 The relationship of the apparent dissociation constant (pK_a^*) in the singlet excited state of *N*-substituted diphenylmaleimides vs. the Taft σ^* constant

て、その誘導体であるイミド[2]は強い蛍光を発する。これはこの種の化合物の光反応性を調べる上で、励起一重項状態に関する重要な知見が得られて都合のよい化合物である。

蛍光強度が酸強度に対してシグモイド曲線を描いて変化していることは(図3)、[2]の励起一重項状態で酸塩基平衡が存在していることを示している。一方、すでに述べたように、[2]の蛍光挙動が溶媒効果を強く受けることから、[2]の励起一重項状態は強く分極した構造[9]をもっていると推定される。したがって、[2]の励起一重項分子は塩基としてプロトン化されるが、プロトンは負電荷が局在化したイミド基の酸素に結合すると考えるのが合理的であろう。このことは、[2p]を D_2O - D_2SO_4 中で光照射してもフェニル基上の H-D 交換はまったく認められなかったことから裏づけされた。

Scheme 3

ジフェニルマレイミド類の *N*-アルキル誘導体の見かけの pK_a^* 値におよぼす *N*-アルキル置換基効果も上記の考えと矛盾しない。*N*-メチル誘導体 [2a] の $pK_a^* = 1.55$ を基準としたときの pK_a^* のアルキル基 (この場合、[2]における R を意味するのではなく、 $R = CH_2R'$ の R' である) による変化量 ΔpK_a^* を、そのアルキル基の Taft の置換基数 σ^* に対してプロットしたところ、図6に示したように、枝わかれアルキル基を除けばきわめて良好な直線が得られた。このときの勾配 $\rho = +0.4$ であった。ジフェニルマレイミド基は励起状態にあるが、 R' とはメチレン基により共役が切断されているし、また、ここで調べた R' の範囲では、 R' への励起エネルギー移動はまったく考えられない。

したがって、 R' はいわば基底状態にあるから、このジフェニル

マレイミド残基の励起一重項状態での酸塩基平衡におよぼす R' の置換基効果は、たとえば、酢酸誘導体 ($R'CH_2CO_2H$) の基底状態での酸解離定数に対する R' の置換基効果と同等と考えられ、図6のような直線関係が得られたものであろう。 $\rho = +1.0$ である酢酸誘導体の酸解離 (基底状態) においては、 R' とプロトン化部位であるカルボキシル基酸素原子との間には、二つの炭素原子が介在している。ジフェニルマレイミド類では、さらにもう一つの窒素原子が R' とプロトン化部位であるカルボニル酸素原子との間に加わっている。そこで、 $\rho = +0.4$ の値はそのイミド窒素原子のしゃへい効果と考えることによって合理的に説明できる。

イミド窒素原子に π -電子をもつ置換基が直結すると発色団が分子内蛍光消光されることは、この種の分子の励起一重項状態が、分子内電子移動によりイミド窒素と置換基 Z との間に [10] のような共鳴構造をもつ極性構造に変ずるためと推察された。2,6-キシリル基がフェニル基とは対照的にジフェニルマレイミド基の蛍光を回復することは、この推察を支持するものである。つまり、このキシリル基はその二つのメチル基の効果により、ジフェニルマレイミド基とは同一平面には存在し得ず、イミド窒素との間の二重結合性が阻害されることになり、分子内電子移動が十分に起こらず蛍光が回復されたと理解される。

さらに、ジメチルアミノ誘導体 [2p] は無蛍光であるが、弱酸性下ジメチルアミノ基がプロトン化されると蛍光が回復されることも、*N*-置換基からジフェニルマレイミド基への分子内電子移動による蛍光消光の説明を支持する。このような過程による励起一重項状態の失活が、これらの化合物の光反応性の低下に対応していると考えられる。

イミド窒素原子に蛍光性芳香環が直結したマレイミドが無蛍光であり、メルカプト基がマレイミド基に付加することにより、その蛍光が回復することが知られている¹³⁾¹⁴⁾。このマレイミド類の分子内蛍光消光は、ちょうどジフェニルマレイミド類の場合と逆に、マレイミド基が電子受容体として消光機能を発揮している。この場合も、[10] のような分子内電子移動による消光機構を考えることができる。

さて、こうした励起一重項状態をもつジフェニルマレイミド類の光閉環反応が、[1] と同じ機構で光閉環するか否かを知るために、その pH 依存性について調べた (図5)。この pH 依存性は 4a, 4b-ジヒドロ体 [11] の酸触媒異性化反応による 9,10-ジヒドロ体 [4] の生成に起因するものとして説明される。このとき、

$$\log([4]/[3] - k_2/k_1) = \log(k_3/k_1) - \text{pH} \quad (2)$$

がなり立つ⁹⁾。ここで、 k_1 , k_2 , k_3 は中間体 [11] が [3] を与える経路、酸に無関係に [4] を与える経路、そして酸触媒による [4] への異性化反応のそれぞれに応用した速度定数であり、[4]/[3] は生成物である [4] と [3] の生成比を示す (式(3))。

そこで、 $\text{pH} \approx 7$ のときの [4]/[3] を k_2/k_1 として $\log([4]/[3])$

13) Y. Kanaoka, *Angew. Chem.*, 89, 142(1977).

14) 関根隆光, 大屋敦孝雄, “蛍光測定の生化学研究への応用”, 南江堂 (1976) p.31.

Fig. 7 The plot for the pH dependence of the product ratio in the photocyclization of *N*-butyldiphenylmaleimide according to eq. (2) (the straight line is of $\rho = +1.0$)

$[3] - k_2/k_1$ を pH に対してプロットしたのが図7である。[4]の収率が低いために[3]と[4]の生成比の誤差が大きいために必ずしも良好な直線とはならなかったが、勾配が-1の直線にはほぼ一致した。このことは、[2]も[1]と同様な閉環機構を示すことを意味する。

Srinivasan と Hsu は、この種の化合物の光閉環反応に対してまったく別の遊離基を経る機構を提出した¹⁵⁾。これはスチルベン類の励起分子が溶媒の水素を引き抜くことから始まるとしている。しかしながら、表2に示した閉環反応におよぼす溶媒効果はこの機構と一致していない。溶媒からの水素の引き抜かれやすさは、三重項ベンゾフェノンによる反応が一つの尺度となるが¹⁶⁾、この水素引き抜かれやすさと光閉環速度との間にはなんら相関関係は見いだされない。

とくに、ベンゼンとトルエン、あるいは、エタノールと2-プロパノールとの比較が明瞭にそれを示している。さらに、引き抜かれるべき水素をもたない四塩化炭素中ですら、[3]の収率が約40%であることも、Srinivasan らの機構を否定している。最近

op het Veld と Laarhaven により、 α -フェニルケイ皮酸エステルの光閉環もまた、Srinivasan らの機構で進行するのではなく、著者らの提出した機構^{3,4)}によることが確認されている¹⁰⁾。

酸性の強い溶液中では、蛍光の強度が減少するのに平行して閉環反応速度が減ずることは、蛍光性状態を経て閉環反応が起きていることを意味する。このことは必ずしも蛍光性一重項状態から反応が進行することを一義的に意味せず、それが三重項状態へ系間交差し、そこから反応が起る場合も否定できない。ただし、後者の場合には系間交差効率および三重項状態からの閉環反応効率が反応条件下でまったく変化を受けないという条件が必要である。ジフェニルマレイミド類の三重項状態に関する知見が不十分なために、三重項状態からの閉環反応の可能性を完全に否定し去ることはできないが、スチルベン類の光閉環がその一重項状態から起ることを考えれば^{17,18)}、[2]の閉環反応もその一重項状態から起り、そのために酸および *N*-置換基の蛍光消光現象が[2]の光反応性低下と密接な平行関係にあるという推察がより妥当であろう。

強酸下では、光閉環反応がまったく起こらず、[6]が生成するが、これはジフェニルマレイミドが微量ながらマレイミド酸[5]に加水分解しており、これが光照射によってシス-トランス異性化した結果生成したものと考えられる。

以上のように、ジフェニルマレイミド類の光閉環反応におよぼす二重の酸効果は、弱酸性においては反応中間体[11]の異性化における触媒作用、そして、強酸性においてはジフェニルマレイミド類の励起一重項状態へのプロトン付加により発現するものと結論される。

スチルベンの酸化的光閉環反応は、フェナントレン類の有用な合成方法になっているが、[1]の光反応ではじめて見いだされた酸触媒による9,10-ジヒドロフェナントレンの生成反応が、[2]にも拡張されることが確かめられた。最近、 α -フェニルシナモニトリルの光閉環反応により、酸の存在下で対応する9,10-ジヒドロフェナントレンが高収率で得られることが報告されている¹⁰⁾。このように、酸の存在下での光閉環反応が9,10-ジヒドロフェナントレンの一般的合成法であることが確立されたといえる。

15) R. Srinivasan, J. N. C. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2816(1971).

16) T. R. Evans, "Technique of Organic Chemistry, Vol. XIV, Energy Transfer and Organic Photochemistry", ed. by P. A. Leermaker and A. Weissberger, Interscience Publishers, N. Y. (1969) p. 297.

17) T. J. H. M. Cuppen, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5914(1972).

18) C. H. Goedicke, H. Stegemeyer, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 492(1972).

Effects of Solvents, *N*-Substituents and Acids on the Photocyclization and the Fluorescence Behavior of Diphenylmaleimides

Kunihiro ICHIMURA*, Shoji WATANABE*, Koichi KUSAKAWA**
and Hideo OCHI***

* *Research Institute for Polymers and Textiles ; Yatabe-Higashi,
Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan*

** *NHK Spring Co. Ltd.; Shinisogo-cho, Isogo-ku, Yokohama-shi
235 Japan*

*** *Somar Manufacturing Co. Ltd.; Inari-cho, Soka-shi 340 Japan*

The fluorescence behavior of diphenylmaleimides shows the following characteristic features; 1) the Stokes' shift correlates linearly with the solvent polarity parameter, E_T value, 2) the emission is quenched intramolecularly when the imido-nitrogen is attached to the atoms having n - or π -electrons, and 3) the quenching is observed in strongly acidic solutions. The photocyclization of the imides to yield phenanthrenes and 9,10-dihydrophenanthrene-9,10-dicarboximides is influenced by the dual effect of acids; when pH *ca.* 3, the yield of the dihydrophenanthrenes increases with the decrease in pH without the change in the reaction rate, whereas in more strongly acidic solutions, H_0 *ca.* +2, the photoreactivity is reduced in proportion to the fluorescence quenching. Discussion is given on the cyclization mechanism based on these observations.