論文特集「光化学反応とその応用」

(日本化学会誌, 1983, (1), p.98~103)

© 1984 The Chemical Society of Japan

 α -ハロケトンの光加溶媒分解における構造と反応性の関連

(1983年7月22日受理)

伊沢康司*・竹内昌来・和藤康司・富岡秀雄

α -ハロケトンを経脱気していないメタノール中照射すると、初期生成するラジカル対はメタノールからの水素引き抜きによってラジカル生成物を与えるばかりではなく、電子移動によって α -オキシカルボニウムイオンを発生し、これは求核置換、脱離などの反応を受ける。種々の α -ハロケトンの光メタノリシスを検討した結果、ラジカル、イオンのいずれの反応経路をとるかは構造にいちじるしく依存しており、一般にラジカル、カチオン炭素上にフェニル基、カルボニル基、アリル基、ハロゲンなどの置換基が存在するとイオン経路が有利になることが認められた。このことはラジカル対で電子移動するのに十分な寿命を与えるための安定化と発生カチオンの安定化が重要であることを示している。一方、直接結合していない置換基でも、立体的にカチオン中心と相互作用が可能な位置にあればこのような安定化が起こることも見いだした。

1 緒言

ハロゲン化アルキルは、種々の求核試薬と反応し数々の有用な生成物を与えることができるため、有機合成化学における重要な中間体の一つであり、かつその反応は機構的研究の恰好の対象となってきた。一方、有機光化学の分野でもハロゲン化アルキルは古くから研究されている化合物の一つであり、たとえば古くはポリハロゲン化物のラジカル連鎖機構による不飽和結合への付加反応から、最近では芳香族ハロゲン化物に対する $S_{RN}1$ 反応²⁾にいたるまで種々の光化学的変換に関与してきた。このことはC-ハロゲン結合が弱いながらも紫外線を吸収することと、その結合エネルギーが小さく開裂反応を受けやすいことによるものであることは容易に理解されよう。しかしこれまでのハロゲン化物の光化学反応はその気相での反応の類推から多くの場合、C-X結合のホモリシスに基づくラジカル反応で説明されてきた。

ところが近年になってハロゲン化アルキルの液相での光化学反応がKroppら³⁾によって系統的に研究された結果、初期過程で生ずるラジカル対はラジカル生成物を与えるだけではなく、溶媒かご内での電子移動によってイオン対を生成し、イオン反応生成

物をも与えるということが明らかにされるにいたり、この分野での光化学反応が物理化学的のみならず、合成化学の見地からも見直され始めている。しかし電子移動の機構⁴⁾や反応の普遍性、熱反応との対応性などを含めいまだ明らかでない部分が多く残されており、今後の研究対象として重要なものとなっている。

著者らは以前から α -ハロケトンの光化学反応を検討してきたが⁵⁾⁻⁷⁾、とくに求核試薬存在下では α -オキシカルボニウムイオンを経て種々の興味ある反応が起こることを見いだした。このことはハロゲン化物の光分解法によるカルボニウムイオンの発生は単純な構造のもののみにとどまらず、多官能性カルボニウムイオンの発生にも適応できることを示すとともに、従来報告例の少ない電子求引基をもつカルボニウムイオンの発生法としても注目されることを示すものであろう。そこで本研究では反応の応用と限界を知る目的で種々の構造の α -ハロケトンの光メタノリシスを行ない、効率のよい α -オキシカルボニウムイオン発生が起こるための構造の効果を検討した結果について報告する。

2 実験方法

IRスペクトルは日本分光IR-G型赤外分光光度計を用いた。

- 日本化学会編, 化学総説, 33, “有機光化学の新展開, 電子移動反応”, 学会出版センター (1982) p.97~118.
- Y. Izawa, H. Tomioka, M. Natsume, S. Beppu, H. Tsujii, *J. Org. Chem.*, 45, 4835 (1980).
- Y. Izawa, K. Ishiguro, H. Tomioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 951 (1983).
- Y. Izawa, K. Ishiguro, H. Tomioka, *ibid.*, 56, 1490 (1983).

三重大学工学部工業化学科, 514 津市上浜町

- たとえば, A. Schönberg, “Preparative Organic Photochemistry”, Springer-Verlag Inc., New York, N. Y. (1968) p. 170.
- J. F. Bunnett, *Acc. Chem. Res.*, 11, 413 (1978).
- P. J. Kropp, T. H. Jones, G. S. Poindexter, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5420 (1973); G. S. Poindexter, P. J. Kropp, *ibid.*, 96, 7142 (1974); P. J. Kropp, G. S. Poindexter, N. J. Pienta, D. C. Hamilton, *ibid.*, 98, 8135 (1976); P. J. Kropp, J. R. Gibson, J. J. Snyder, G. S. Poindexter, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 207; N. J. Pienta, P. J. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 655 (1978).

Table 1 Physical properties of α -halo ketones

Compound	bp (°C/mmHg) [mp] (°C)	NMR solvent	¹ H-NMR spectra (δ , ppm)
[6] (X=Br)	[33~34]	CDCl ₃	8.20~7.30(m, 10 H), 6.20(s, 1 H)
[17 c]	92~98/2~3	CCl ₄	7.90~7.12(m, 5 H), 1.82(s, 6 H)
[19 a]	142/2	CDCl ₃	7.35~6.83(m, 3 H), 4.59(s, 2 H), 3.90(s, 3 H), 3.79(s, 3 H)
[19 b]	176/2	CCl ₄	7.11~6.70(m, 3 H), 5.40(q, 1 H), 3.83(s, 3 H), 3.73(s, 3 H), 1.74(d, 3 H)
[19 c]	86~106/0.6	CCl ₄	6.82~6.60(m, 3 H), 3.56(s, 3 H), 3.53(s, 3 H), 1.81(s, 6 H)
[25 a]	[127~128]	CCl ₄	7.36(s, 5 H), 5.28(d, 1 H), 4.84(d, 1 H), 2.40(s, 3 H)
[25 b]	[113~115]	CCl ₄	7.19(s, 5 H), 5.12(d, 1 H), 4.68(d, 1 H), 2.36(s, 3 H)
[25 c]	[152~153]	CDCl ₃	8.24~7.40(m, 10 H), 5.90(d, 1 H), 4.64(d, 1 H)
[25 d]	[89~90]	CCl ₄	8.16~7.48(m, 5 H), 5.36(d, 1 H), 4.72(m, 1 H), 2.04(d, 3 H)
[25 e]	[68~73]	CCl ₄	7.36(s, 5 H), 5.30(d, 1 H), 4.72(d, 1 H), 4.32(q, 2 H), 1.36(t, 3 H)
[25 f]	[63~66]	CCl ₄	7.24(s, 5 H), 5.20(d, 1 H), 4.68(d, 1 H), 4.28(q, 2 H), 1.36(t, 3 H)

Table 2 ¹H-NMR spectral data of photoproducts

Products	NMR solvent	¹ H-NMR spectra (δ , ppm)
[21 a]	CDCl ₃	7.75~7.73(m, 3 H), 4.60(s, 2 H), 3.80(s, 3 H), 3.70(s, 3 H), 3.45(s, 3 H)
[22 a]	CDCl ₃	6.60~6.55(m, 3 H), 3.67(s, 3 H), 3.65(s, 3 H), 3.57(s, 3 H), 3.45(s, 2 H)
[21 b]	CCl ₄	7.12~6.70(m, 3 H), 4.50(q, 1 H), 3.80(s, 3 H), 3.70(s, 3 H), 3.25(s, 3 H), 1.20(d, 3 H)
[23 b]	CCl ₄	7.25~5.62(m, 6 H), 3.75(s, 3 H), 3.76(s, 3 H)
[24 b]	CCl ₄	7.20~6.54(m, 3 H), 4.55(q, 1 H), 3.70(s, 3 H), 1.48(d, 3 H)
[21 c]	CCl ₄	6.84~6.51(m, 3 H), 3.62(s, 3 H), 3.68(s, 3 H), 3.32(s, 3 H), 1.35(s, 6 H)
[23 c]	CDCl ₃	6.82~6.58(m, 3 H), 5.75~5.50(m, 2 H), 3.65(s, 3 H), 3.62(s, 3 H), 1.96(br. s, 3 H)
[24 c]	CDCl ₃	7.05~6.80(m, 3 H), 3.75(s, 3 H), 1.45(s, 6 H)
[26 a]	CCl ₄	7.32(s, 5 H), 4.48(d, 1 H), 4.16(d, 1 H), 3.24(s, 3 H), 3.18(s, 3 H), 2.32(s, 3 H)
[26 c]	CDCl ₃	7.92~7.08(m, 10 H), 5.04(d, 1 H), 4.80(d, 1 H), 3.36(s, 3 H), 3.12(s, 3 H)

¹H-NMR は日本電子 JNM-MH 100 型核磁気共鳴装置を使用し、クロロホルム-*d* または四塩化炭素中でテトラメチルシランを内部標準として測定した。ガスクロマトグラフは柳本 G-80 型ガスクロマトグラフ (水素イオン化検出器, 充填剤 PEG 20 M, カラム長 2m) を用い測定した。

2.1 試 薬

2.1.1 芳香族ケトンの合成: 芳香族ケトンは対応する酸塩化物を用いた Friedel-Crafts 反応によって合成した。カテコールジメチルエーテルのアシル化はニトロベンゼン-四塩化炭素を溶媒として用いた。

2.1.2 芳香族ケトンの臭素化: 上で合成したケトン (0.1 mol) のエーテル (50 ml) 溶液に等モルの臭素を室温でゆっくり滴下したのち, さらに 2 時間室温でかきまぜた。反応溶液中に窒素ガスを吹き込んで HBr を除いたのち未反応の臭素を飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液で取り除き, 再結晶あるいは真空蒸留によって α -プロモケトンを得た。このようにして合成した α -プロモケトンの物性値, NMR スペクトルデータを表 1 に示す。

2.1.3 α, β -不飽和ケトンの合成: [27 a~c] はベンズアルデヒドとアセトンまたはアセトフェノンとのアルドール縮合⁹⁾によって合成し, [27 d] はクロトン酸塩化物を用いる Friedel-Crafts 反応によって合成した。

2.1.4 α, β -不飽和ケトンの臭素化: α, β -不飽和ケトン [27 a~f] (0.1 mol) の四塩化炭素 (50 ml) 溶液に等モルの臭素を室

温でかきまぜながらゆっくり滴下した。室温でさらに 3 時間かきまぜたのち, 未反応の臭素を窒素ガスを吹き込んで除いたのち真空蒸留または再結晶によって α, β -ジプロモケトン [25 a~f] を単離した。このようにして合成した α, β -ジプロモケトンの物性値と NMR データを表 1 に示す。

2.1.5 他の臭化物の合成: 市販されていない他の臭化物はいずれも文献記載の方法にしたがって, [15]⁹⁾ はフェニル酢酸塩化物の臭素化, エステル化により, また [32]¹⁰⁾ はスチレンの臭素付加, [33 b]¹¹⁾ は対応するアルコールから合成した。

2.2 光照射実験: ハロケトン (約 100 mg) のメタノール (50 ml) 溶液をバイレックス管に入れ, 水温で 300 W 高圧水銀灯 (英光社製) を用いて光照射した。反応の経過は TLC で追跡し, 原料ハロケトンがほぼ完全に消失した時点で光照射を止め, 溶媒を減圧で留去したのち, 生成物をシリカゲルクロマトグラフィーによって分離した。生成物の同定は標品との比較またはスペクトル (NMR, MS) によった。新たに単離した化合物の NMR スペクトルを表 2 にまとめて示す。

定量実験はハロケトン 40 mmol $\cdot$ dm⁻³ のメタノール溶液を 5 ml バイレックス管に入れ, 上記ランプを用いて照射し, ガスクロマトグラフを用いて行なった。照射はいずれも脱気せずに行なった。

9) D. Bardan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **49**, 1426(1931).

10) A. G. Hortmann, D. A. Robertson, B. K. Gillard, *J. Org. Chem.*, **37**, 322(1972).

11) M. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2295(1940).

8) G. A. Hill, G. M. Bramann, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, p. 81(1956).

Scheme 3

照射しても主生成物はアセトフェノン [18 a] のみであり, ケトエーテルなどのイオン反応種に基づく生成物はまったく認められなかった。カチオン種を安定化する目的でメチル基を導入した化合物 [17 b, c] の同様な光照射でも生成物は水素引き抜き生成物 [18] のみでカチオン種に起因する生成物はまったく得られなかった (式(4))。

[6], [15], [17] での光化学的挙動の差は, 図式2に示したようなラジカル対での電子移動が起こるためにはハロゲンの結合したC上にフェニル基の存在が必要であることを示している。このフェニル基の役割としてはおそらくラジカルを安定化し電子移動を起こさせるに十分な寿命をもたせることと, 電子移動によって発生するカチオンを安定化しこの過程を有利にすることの二つが挙げられる。一方, C-Br 炭素上にフェニル基をもたない α , α -トリプロモアセトフェノン [1] からカチオン種 [3] が生成 (図式1) することは, 残存する2個の臭素がフェニル基と同様ラジカルまたはカチオンを安定化できることを意味している。

ついでラジカルまたはカチオンでの安定化をはかる目的で [17] のオルト位にメトキシ基を導入した化合物 [19] のメタノール中での光照射を検討した。2,5-ジメトキシ- α -ブromoアセトフェノン [19 a] をメタノール中光照射するとアセトフェノン [20 a] とともにイオン生成物としてケトエーテル [21 a] とフェニル酢酸エステル [22 a] が生成した。対応するプロピオフェノン [19 b] およびイソプロクロフェノン [19 c] の臭化物の同様な光照射では, ビニルケトン [23] と3(2H)-ベンゾフラノン [24] とが [20]~[22] とともに生成した (表4)。生成物 [21]~[24] は明らかに α -オキソカチオン種に起因する生成物と考えられ, その生成経路は図式3のように説明できる。

すなわち, [19] のホモリシスで生じたラジカル対 [25] は水素引き抜きによって [20] を生成するとともに電子移動によって α -オキソカチオン [26] を与える。[26] は, (i) 溶媒による捕捉, (ii) ベンゼン環 π 電子による攻撃, ついでメタノリシス, (iii) 脱プロトン, (vi) 分子内環化, の四過程によって各生成物を与えるのであろう。[17] と [19] での光化学的挙動の差は明らかにオルト位のメトキシ基による安定化に起因される。すなわち, α -オキソカチオン [26] は *o*-メトキシフェニル基と同一平面をとるため, その空のp軌道とメトキシ酸素の非共有電子対との相互作用が可能である。このような相互作用故に α -オキソカチオン [26] は安定化され, したがってその前駆体ラジカル対での電子移動は起こりやすくなると考えられる。ここで3(2H)-ベンゾフラノンの生成は対応する α -ジアゾ-*o*-メトキシアセトフェノンの酸触媒分解でもその生成が報告¹⁵⁾されており (式(5)), カチオン中心とメトキシ酸素との相互作用に基づくものであることは明らかであり, すなわち, ベンゾフラノンの生成は上述のようなカチオン中心との相互作用の介在を示唆するものであろう。

表4で生成物分布が置換基に依存していることが注目される。フェニル酢酸エステルはブromoアセトフェノン [19 a], (R=R'=H) のときのみ生成し, プロピオフェノン, イソプロクロフェノン

 Table 4 Photolysis of α -halo ketone [19] in methanol^{a)}

[19]	Yield (%) ^{b)}				
	[20]	[21]	[22]	[23]	[24]
a	16	3	29	—	0
b	<1	2	0	<1	4
c	<1	7	0	23	14

a), b) See footnote in Table 3.

15) A. K. Bose, P. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4703 (1952).

Table 5 Photomethanolysis of α,β -dibromo carbonyl compounds^{a)}

[25]	R	R'	Yield (%) ^{b)}		
			[26]	[27]	(cis : trans)
a (erythro)	Ph	Me	49.6	33.2	(99 : 1)
b (threo)	Ph	Me	36.7	<1	
c (erythro)	Ph	Ph	30.1	59.9	(99 : 1)
d (erythro)	Me	Ph	c)	<1	
e (erythro)	Ph	OEt	d)	90.0	(60 : 40)
f (threo)	Ph	OEt	d)	45.5	(61 : 39)

a) Irradiations were performed on a 40 mmol·dm⁻³ solution of [25] in Pyrex tubes at 10°C "for h".

b) Determined by GC. The ratio of olefin was not extrapolated to zero conversion.

c) PhCOCH₂CHMe (38.0%)

and PhCOCH₂CHMe (47.0%).

d) Not isolated.

[19 b, c]: (R=H, R'=Me; R=R'=Me) の場合はベンゾフラノンが生成する。このことは立体障害が少なく、かつもっとも反応性の高い α -オキシカチオン [26 a] が芳香族 π 電子による攻撃が可能であるのに対して、より立体障害が多くかつ安定な α -オキシカチオン [26 b, c] ではより求核性が高く、かつより近くにあるメトキシル酸素による攻撃が有利になるためと説明できる。以上の結果は α -オキシカルボニウムイオン炭素上に直接結合していない置換基でも立体的に相互作用が可能ならばラジカル対またはイオン対の安定化が可能であることを示唆するものである。

つづいてより複雑なハロケトン光化学的挙動に関する情報を得る目的で α,β -不飽和ケトンから容易に得られる α,β -ジブロモケトンの光メタリシスについて検討した。結果を表5に示すが、生成物はおもに置換生成物であるジメトキシ体 [26] のほかに脱離生成物である α,β -不飽和ケトン [27] が得られ、その生成比は置換基 R, R' に依って変化することが認められた。

すなわち, R, R' がともに Ph または Me のときは置換, 脱離が競争的に起こるが, R' が OEt のときは脱離生成物が主となっ

Scheme 4

ている。ここで, 脱離生成物は, 置換生成物と競争的に生成していること, およびベンゼン, シクロヘキサン中での光照射では生じないことなどから, ラジカル的過程ではなくイオンの過程で, おそらく置換生成物 [26] と共通の中間体 [29] から生成していると考えられる (図式4)。

すなわち, 光励起によっていずれか一方の C-Br 結合の開裂で生じたラジカル対での電子移動でカチオン種 [29] が発生し, このものはもう一つの臭素を放ってオレフィン [27] を与えるか, メタノールによって求核攻撃を受け [30] を与える。[30] は非常に早く光分解を受けて [26] を生成する¹⁶⁾。この過程は [30] を別途合成し光照射することによって確認することができた。したがって置換基の生成物分布への効果は, このような中間体 [29] への電子的, 立体的影響によるものと考えられるが, 現在のところ満足のいく説明はない。また, R=Me [25 d] のとき, Me 基に隣接した C-Br 結合がこの条件下では開裂を受けておらず, このような反応が起こるためには Ph 基または C=O 基による活性化が必要であることを示している。このことに関連して以下により単純な臭化アルキルのメタノール中での光照射を検討した結果を述べる。

すなわち, 下の一連の化合物 [31]~[33] をメタノール中で光分解したところいずれも Ph 基の隣接位の C-Br 結合のみが求核置換を受けて, Ph 基による安定化のない C-Br 結合は光化学的に不活性であることが明らかとなった。このことは光化学的カルボニウムイオン発生の限界を示すが, 一方ではカルボニウムイオンの選択的な発生という点で興味深い。

a : R=R'=H

b : R=R'=Me

一方, 臭化アリル系化合物 [34] は光メタリシス生成物 [35] を与える。このことはアリル基もラジカル対を安定化と電子移動を起こさせることが可能な置換基であることを示している。

16) 照射物から直接 [30] を単離していない。これは原料二臭化物が残存すると生成物分析の再現性がよくないため, 光照射を原料が完全に消費するほど長く行なっていることによるものと思われる。

4 結 語

以上の結果から、臭化物の光分解によるカルボニウムイオンの発生には置換基による安定化が重要であることが示された。そしてこのような安定化をする置換基としては発生するカルボニウムイオン炭素上の置換基としてはフェニル基、カルボニル基、アリ

ル基、ハロゲンが適当であるが、アルキル基はほとんど効果がない。一方、直接カルボニウムイオン炭素上に結合していない置換基でも立体的に相互作用が可能な位置にあれば安定化が可能であり、たとえばメトキシル基によりオルト位のアシルカチオンの安定化が起こる事実はこのような方法によるカチオンの発生法の一つの工夫として注目されよう。Kropp ら³⁾もハロゲン化アルキルの光加溶媒分解に関する一連の研究で、ラジカル対での電子移動が起こる条件としてハロゲン原子の電気陰性度の大小、溶媒の粘度の増加によるラジカル対の寿命の増加などをあげているが、本研究で明らかにされた構造効果はこれらの効果とあわせてこの分野での研究指針として役立つであろう。

Special Articles on Photochemical Reactions and Applications

Effect of Structure in the Photosolvolysis of α -Halo Ketone

Yasuji IZAWA*, Masaki TAKEUCHI, Yasushi WATOH
and Hideo TOMIOKA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Mie University; Kamihama, Tsu-shi 514 Japan*

Irradiation of α -halo ketone in non-degassed methanol gave α -methoxy ketone along with ketone. The reaction patterns were significantly influenced by the structure of α -halo ketone. Thus, 2-halo-1,2-diphenylethanone and methyl α -bromophenylacetate underwent relatively smooth photomethanolysis, while α -bromoacetophenone gave acetophenone almost exclusively upon irradiation in methanol. Introduction of methoxyl group on ortho position of α -bromoacetophenone caused dramatic change in its photochemical reactivity. For example, irradiation of 2,5-dimethoxy- α -bromoacetophenone afforded the products arising from ionic species. The results are interpreted as follows: the photoexcited state of α -halo ketone decays by homolysis to a radical pair. The radical pair gives radical products or undergoes electron transfer to afford an ion pair, which then undergoes carbonium ion reactions. But only α -halo ketone bearing appropriate substituents to stabilize the radical pair and/or ion pair can give rise to ionic products.