エキシプレックスを経由するフェナントレンの 光アミノ化反応に対する塩効果の速度論的解析

(1989年1月20日受理)

保田昌秀*・松崎頼明・山下敏明**・志摩健介

1,2-ジメトキシエタン, テトラヒドロフラン, および 1,4-ジオキサンのような低極性溶媒中で, *p*-ジシアノベンゼン存在下, フェナントレンのプロピルアミンによる光アミノ化反応について検討を行った。この光アミノ化反応はテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラートを添加させたときに起こり, 9-プロピルアミノ-9,10-ジヒドロフェナントレンを生成する。ところが, 塩が存在しなければ, 光反応はまったく進行しない。そこで, 光アミノ化反応に対する塩効果について速度論的解析を行った結果, フェナントレンと *p*-ジシアノベンゼンの間で形成されるエキシプレックスが塩によって電荷分離され, その結果生じる「塩によって分離されたイオン対」にアミンが求核付加することで光アミノ化反応が進行していることを明らかにした。

1 緒 言

電子供与体 (D) と電子受容体 (A) を含む系の光照射で生成するエキシプレックス ($[D^{\delta+}A^{\delta-}]^*$, 以下 EX と略記する) は蛍光消光過程, 光シクロ付加反応およびイオンラジカル生成の中間体として重要な役割を果たしている¹⁾。EX からイオンラジカルへの電荷分離は極性溶媒中で起こることはよく知られている²⁾³⁾。最近, この電荷分離が低極性溶媒中でも塩によって誘起できることが見いだされ, 塩と EX との相互作用に機構的および合成化学的観点から注目が集められている^{4)~7)} (図式1)。

一方, 著者らは極性溶媒中で芳香族炭化水素 (ArH) から A への光電子移動反応によって生成する芳香族炭化水素カチオンラジカル ($ArH^{\cdot+}$) と種々の求核試料との反応を行ってきた^{8)~10)}。そのなかで, 求核試料としてアンモニアや第一級アミン (RNH_2) を

用いる光アミノ化反応では, RNH_2 が $ArH^{\cdot+}$ に求核付加し ArH のアミノ化反応が起こることを見だし, RNH_2 は $ArH^{\cdot+}$ を効率よく捕捉する求核試料であることを報告した¹⁰⁾¹¹⁾。

そこで, ArH と A が低極性溶媒中で形成する EX の電荷分離を塩によって誘起することができるならば, その結果生じるカチオンラジカルが RNH_2 と反応し, ArH のアミノ化反応が低極性溶媒中でも起こることが期待される。著者らは低極性溶媒である 1,2-ジメトキシエタン (DME) 中で形成するフェナントレン [1]-*p*-ジシアノベンゼン (DCNB) の EX の電荷分離がテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート (M^+X^-) の添加

Scheme 1

宮崎大学工学部工業化学科, 889-21 宮崎市学園木花台西
 ** 国立都城工業高等専門学校工業化学科, 885 都城市吉尾町

- 1) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules," Wiley-Interscience, New York (1970); R. S. Davidson in "Molecular Association," ed by R. Foster, Academic Press, vol 1, p. 215 (1975).
- 2) N. Mataga, M. Ottolenghi in "Molecular Association," ed by R. Foster, Academic Press, vol 2, New York (1979) p. 1.
- 3) C. Pac, M. Yasuda, K. Shima, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1605(1982).
- 4) N. Kitamura, S. Imabayashi, S. Tazuke, *Chem. Lett.*, **1983**, 455.
- 5) J. J. McCullough, S. Yeroushalmi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 254.
- 6) B. E. Goodson, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7254(1984).
- 7) R. J. Hartley, L. Faulkner, *ibid.*, **107**, 3436(1985).

- 8) M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 746.
- 9) M. Yasuda, C. Pac, H. Sakurai, *J. Org. Chem.*, **46**, 788(1981).
- 10) M. Yasuda, T. Yamashita, T. Matsumoto, K. Shima, C. Pac, *J. Org. Chem.*, **50**, 3667(1985); M. Yasuda, T. Yamashita, K. Shima, C. Pac, *ibid.*, **52**, 753(1987).

Scheme 2

によって起こり、系内に脂肪族アミンを存在させれば、[1]の光アミノ化反応が進行することを見いだした¹²⁾。そこで、本論文では速度論的解析によって EX の電荷分離に対する塩効果を詳細に検討し、さらにテトラヒドロフラン (THF)、および 1,4-ジオキサン (DO) 中の結果についても検討したので報告する (図式 2)。

2 実 験

2.1 試料および分析装置

市販品の [1] をヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、さらにエタノールから再結晶を行った。DCNB および *p*-ジメトキシベンゼンは市販品をメタノールから再結晶して用いた。プロピルアミンは金属ナトリウムを加えて蒸留して用いた。溶媒として用いた DME および DO は金属ナトリウムを加え、THF は水素化リチウムアルミニウムを加えて蒸留して脱水精製を行った。

¹H- および ¹³C-NMR スペクトルは Bruker AC-250 P 型 (250 MHz) で TMS を内部標準として測定した。蛍光スペクトルおよび蛍光寿命の測定はそれぞれ日立 MPF-4 型および堀場 NAES-1100 を用いて、アルゴン気流で脱気した試料について行った。ガスクロマトグラフィーは島津 GC-8 A 型においてカラム充填剤に 2% OV-17 (0.5 m) を用いて行った。

2.2 光 反 応

[1] (7 mmol), DCNB (14~21 mmol), プロピルアミン (35 mmol), および M⁺X⁻ (19.6~29.4 mmol) を含む DME, THF, または DO 溶液 (140 ml) をバイレックスガラス製ドーナツ型反応管に入れ、アルゴン気流を溶液中に 20 分通過させた後、水冷下で高圧水銀灯 (英光社製 PIH 300 型) で光照射を行った。反応は GLC で追跡し生成物の増加が定常状態になるまで光照射を行った。反応後、溶媒をエバポレーターで留去し、ベンゼン (50 ml) を加え、まず水によって塩を取り除いた後、希塩酸水で抽出を行った。水層は炭酸水素ナトリウム水で中和しエーテル (50 ml) で抽出することで [2] を得た。ベンゼン層のシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーによって [1] および DCNB を回収した。また、THF および DO 中での反応物のベンゼン層のカラムクロマトグラフィーからそれぞれ [3] および [4] が単離された。[2] の構造決定は既報の方法¹¹⁾ で得た化合物とのスペクトルの比較で行った。反応結果は表 1 に示す。

[3] ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 1.66~1.81 (m, 1 H), 1.99~2.19 (m, 2 H), 2.56~2.70 (m, 1 H), 3.95~4.09 (m, 1 H),

[3]

[4]

4.15~4.24 (m, 1 H), 5.21 (t, *J*=7.3 Hz, 1 H), 7.65 (d, *J*=7.9 Hz, 1 H), 7.75 (d, *J*=7.9 Hz, 1 H), 7.93 (s, 1 H)
¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 26.14, 34.35, 69.47, 78.04, 115.95, 116.73, 117.32, 129.75, 130.83, 132.81, 133.41, 149.66

IR 2220 cm⁻¹(ν_{ON})

[4] ¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.29~3.41 (m, 1 H), 3.65~4.05 (m, 5 H), 5.00 (dd, *J*=10.0 Hz, 2.7 Hz, 1 H), 7.62~7.80 (m, 2 H), 7.99 (s, 1 H)。

¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 66.17, 67.01, 71.01, 74.95, 114.47, 115.45, 117.04, 131.06, 131.69, 132.26, 133.27, 143.36

IR 2220 cm⁻¹(ν_{ON})

2.3 量子収率の測定

[1] (0.05 mol·dm⁻³), および所定の濃度の DCNB, プロピルアミンおよび M⁺X⁻ を溶媒に溶かした試料を内径 8 mm のバイレックスガラス製管に入れ、高真空下において凍結-排気-融解を 4 回くり返すことによって脱気封管した。消光実験は消光剤として *p*-ジメトキシベンゼン (Q) を上記試料に加えて行った。光照射は高圧水銀灯をクロム酸カリウム水溶液 (0.1% NaOH 水溶液 0.2 g·dm⁻³, 10 mm 光路長)¹³⁾ を通して得た 313 nm 光を用いメリーゴーラウンド装置によって行った。光量は 2-ヘキサノン光量計を用いて決定した¹³⁾。定量はミスチン酸メチルを内部標準とするガスクロマトグラフィーによって行った。いずれの実験も [2] の生成が時間に対して直線的に増加する 10% 以下の転化率で行った。なお、313 nm による定量実験では [3] および [4] の生成は認められなかった。

2.4 エキシプレックスの蛍光消光および寿命の測定

[1]-DCNB の EX の蛍光消光実験および寿命の測定は、[1] (1×10⁻³ mol·dm⁻³) および DCNB (0.1 mol·dm⁻³) を溶媒に溶かし 3 cm³ の栓付き石英セルに入れアルゴンで脱気した後、室温で 305 nm 光の励起によって行った。また寿命測定には 430 nm の発光をモニター光にした。結果は表 2 に示す。

3 結 果

3.1 低極性溶媒中での [1] の光アミノ化反応

DME, THF, および DO などの低極性溶媒中で、電子受容体である DCNB およびプロピルアミンの存在下 [1] の光照射を行っても、塩が存在しない場合アミノ化反応は進行しない。ところが、M⁺X⁻ の存在下光照射を行うと [1] の光アミノ化反応が進行し 9-プロピルアミノ-9,10-ジヒドロフェナントレン [2] が比較的好収率で得られた。反応結果を表 1 に示す。

3.2 蛍 光 消 光

[1] の蛍光はこれらの低極性溶媒中で DCNB によって効率よく消光され¹⁴⁾、DCNB と発光性の EX を生成することが蛍光ス

11) M. Yasuda, Y. Matsuzaki, K. Shima, C. Pac, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1988, 745.

12) M. Yasuda, Y. Matsuzaki, T. Yamashita, K. Shima, *Chem. Lett.*, 1989, 551.

13) S. L. Murov, "Handbook of Photochemistry," Marcel Dekker, New York (1973); 日本化学会編, 斎藤 烈 著, "新実験化学講座 14(V)", 丸善 (1978) p. 2616.

Table 1 Photoamination of [1] with $n\text{-PrNH}_2$ in the presence of DCNB and M^+X^- ^{a)}

Solvent	$[n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4]$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Irradn time/h	Yield of [2]/% ^{b)}	Conv. of [1]/%	Recov. of DCNB/%
DME ^{c)}	0.14	22	76	86	90
THF ^{d)}	0.16	24	64	74	90 ^{e)}
DO ^{f)}	0.21	25	47	81	89 ^{g)}

a) For a solution (140 ml) containing [1] (7 mmol), DCNB, $n\text{-PrNH}_2$ (35 mmol), and M^+X^- irradiated through Pyrex filter; $[\text{DCNB}] = 14$ mmol for the photoamination in DME and 21 mmol for that in THF and DO.

b) Isolated yields based on [1] used.

c) 1,2-Dimethoxyethane.

d) Tetrahydrofuran.

e) [3] was isolated in 7% yield.

f) 1,4-Dioxane.

g) [4] was isolated in 2% yield.

Fig. 1 Stern-Volmer plots for lifetimes quenching (●) and intensities quenching (○) of the [1]-DCNB exciplex with M^+X^- in DME

ベクトルから示された。表3に EX 発光の極大値 (λ_{max}) および蛍光寿命 (τ_{EX}) を示す。また、EX の蛍光消光をプロピルアミン、 M^+X^- 、および β -ジメトキシベンゼン (Q) によって行い、それぞれの Stern-Volmer (S-V) プロットから各溶媒中での S-V 定数、 K_{SV}^{N} 、 K_{SV}^{S} 、および K_{SV}^{Q} を求めた。DME 中の EX 発光の M^+X^- による消光実験については、蛍光寿命および蛍光強度に対して S-V プロットを行った (図1)。

3.3 光アミノ化反応の量子収量

[2] の生成量子収率 (ϕ) の測定は [1] ($0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) および DCNB を含む DME, THF, および DO 溶液に所定の濃度のプロピルアミン (以下 N と略記する) および M^+X^- (以下 S と略記する) を加えて、[1] を優先的に励起する 313 nm 光の照射で行った。DCNB の濃度は [1] の蛍光を十分に消光する濃度とし、DME の場合 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、THF および DO の場合は $0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした¹⁴⁾。図2には $[\text{N}] = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ における ϕ の [S] に対する両逆数プロットを示す。いずれの溶媒でも良好な直線関係が得られた。光アミノ化反応は消光剤 (Q) によって効率よく消光され、そのときの [2] の生成量子収率 (ϕ^{Q})

14) [1] の蛍光の DCNB による消光の S-V 定数は DME, THF, および DO 中で、それぞれ 162, 74, および $53 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$ と求められた。

Fig. 2 Double-reciprocal plots of ϕ vs. [S] for the photoamination of [1] in DME (○), THF (□), and DO (△); $[\text{I}] = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $[\text{N}] = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $[\text{DCNB}] = 0.1$ for the photoamination in DME and $0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ for that in THF and DO

を求めた。N および Q の濃度を变化させたときの ϕ^{Q} の逆数の値を表2に示す。

4 考 察

4.1 低極性溶媒中での [1] の光アミノ化反応に対する速度論的解析

EX 発光の消光実験から励起一重項状態の [1] と [1]-DCNB の EX は平衡状態にあることが予想される。[1]-DCNB の EX 発光は M^+X^- によって消光されるが、 λ_{max} は M^+X^- の添加によってもまったく変化しないことから、光反応に対する塩効果は塩が溶媒の極性を増大させて起こる単純な塩の添加効果でないことがわかる。また塩が存在しないと反応がまったく起こらないことから、EX が塩と相互作用してイオンラジカルへ電荷分離を起こす機構を経て光アミノ化反応が進行していることが示唆される。そこで、速度論的解析のために図式3の反応機構を仮定した。

EX 発光の M^+X^- による消光の S-V 式は式(1)で表されることから、 k_{S}^{EX} は K_{SV}^{S} と τ_{EX} を用いて求めることができる。

Table 2 Quenching of photoamination of [I] with *n*-PrNH₂ by *p*-dimethoxybenzene (Q) in DME, THF, and DO^{a)}

	[Q]×10 ³ mol·dm ⁻³	[N] mol·dm ⁻³	(φQ) ⁻¹				
			0.05	0.063	0.083	0.125	0.25
DME	0			10.4	10.3	10.9	14.8
	1.5			11.1	10.9	11.3	15.2
	3.0			11.6	11.4	11.7	15.6
	4.5			12.5	12.1	12.2	16.0
	6.0			13.2	12.5	12.6	16.3
	K _{SV} /dm ³ ·mol ⁻¹			269	195	121	74
THF	0		23.3	23.5	23.1	24.2	
	1.5		24.8	25.1	24.2	25.1	
	3.0		27.1	26.2	25.5	26.1	
	4.5		27.2	27.3	26.6	26.9	
	6.0		29.8	28.9	27.7	27.6	
	K _{SV} /dm ³ ·mol ⁻¹		635	498	415	244	
DO	0		28.4	27.7	28.5	39.5	
	1.5		29.6	28.4	29.5	40.4	
	3.0		31.1	29.9	30.9	41.1	
	4.5		32.5	31.7	31.5	42.3	
	6.0		34.5	32.4	32.9	43.0	
	K _{SV} /dm ³ ·mol ⁻¹		599	467	358	217	

a) For a solution containing [I], DCNB, *n*-PrNH₂, and M⁺X⁻; [I]=0.05 mol·dm⁻³; [DCNB]=0.1 for the photoamination in DME and 0.15 mol·dm⁻³ for that in THF and DO; [S]=0.14 for the photoamination in DME, 0.16 for that in THF, and 0.21 mol·dm⁻³ for that in DO.

Scheme 3

速度定数 k_N^{EX} および k_Q^{EX} についても同様に、それぞれNおよびQのS-V定数および τ_{EX} を用いて求められる(表3)。図1に示したようにEXの寿命消光のS-Vプロットは良好な直線関係を示し、発光強度消光の同プロットと実験誤差範囲でよい一致を示しており、そのS-V式は式(2)で表される。このことは、EXのM⁺X⁻による消光過程はEXと双極性の塩との間の動力学的過程で進行していることを示している。

[I]の蛍光を十分に消光できる量のDCNBが存在する条件で、消光剤(Q)が存在しないとき、アミノ化生成物[2]の生成量子収率(ϕ)は式(3)で表され、またQが存在するときには、その量子収率(ϕ^0)は式(4)で表される。

$$I^0/I = 1 + K_{\text{SV}}^{\text{S}}[S] = 1 + k_{\text{S}}^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}[S] \quad (1)$$

$$\tau_0/\tau = 1 + k_{\text{S}}^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}[S] \quad (2)$$

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\alpha\beta} \left(1 + \frac{1 + k_N^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}[N]}{k_{\text{S}}^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}[S]} \right) \left(1 + \frac{1}{k_N^{\text{I}}\tau_{\text{I}}[N]} \right) \quad (3)$$

$$\frac{1}{\phi^0 Q} = \frac{1}{\alpha\beta\gamma} \left(1 + \frac{1}{k_N^{\text{I}}\tau_{\text{I}}[N]} + \frac{k_Q^{\text{I}}[Q]}{k_N^{\text{I}}[N]} \right) \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{k_{\text{S}}^{\text{EX}}[S]}{1/\tau_{\text{EX}} + k_N^{\text{EX}}[N] + k_{\text{S}}^{\text{EX}}[S] + k_Q^{\text{EX}}[Q]}$$

ここで α および β はそれぞれEXのM⁺X⁻による消光過程でのイオンラジカル生成効率およびアミノ付加体ラジカル($\cdot\text{ArH-N}^+\text{H}_2\text{R}$)から生成物[2]にいたる効率を表している。 τ_{I} は $1/(k_X^{\text{I}} + k_Y^{\text{I}})$ を示している。(3)式にしたがえば、 ϕ の[S]に対する両逆数プロットの切片と傾きの比(I/S)は $k_{\text{S}}^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}/(1 + k_N^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}[N])$ を表している。実際に図2のプロットから求めた I/S 値は、 k_{S}^{EX} と k_N^{EX} を用いて計算した $k_{\text{S}}^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}/(1 + k_N^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}[N])$ の値といずれの溶媒においても比較的よい一致を示している。この結果から光アミノ化反応の機構としてM⁺X⁻によるEXの電荷分離を経て進行する図式3の機構が支持される。さらに(3)式から $\phi^{-1}[k_{\text{S}}^{\text{EX}}[S]/(\tau_{\text{EX}}^{-1} + k_N^{\text{EX}}[N] + k_{\text{S}}^{\text{EX}}[S])]$ の[N]⁻¹に対するプロットの切片および I/S は、それぞ

Table 3 Kinetic data for photoamination of [I]

	DME	THF	DO
$f(\epsilon)^a)$	0.50	0.41	0.22
Exciplex			
$\lambda_{\max}/\text{nm}$	427	408	403
$\tau_{\text{EX}}/\text{ns}$	49	44	38
$K_{\text{SV}}^{\text{N}}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$	237	206	57
$K_{\text{SV}}^{\text{S}}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$	273	243	71
$K_{\text{SV}}^{\text{Q}}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$	395	364	147
$k_{\text{N}}^{\text{EX}}\times 10^{-9}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	4.8	4.7	1.5
$k_{\text{S}}^{\text{EX}}\times 10^{-9}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	5.6	5.5	1.9
$k_{\text{Q}}^{\text{EX}}\times 10^{-9}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	8.1	8.3	3.9
$k_{\text{S}}^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}/(1+k_{\text{N}}^{\text{EX}}\tau_{\text{EX}}[\text{N}])$	21.2	21.5	18.4
$I/S^b)$	24.5	23.9	17.2
$\alpha\beta$	0.19	0.08	0.06
$k_{\text{N}}^{\text{I}}\tau_{\text{I}}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$	43	46	75
Slope ^{c)}	16.6	31.8	29.2
$k_{\text{N}}^{\text{I}}\times 10^{-9}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	6.3	7.9	11.4
$\tau_{\text{I}}/\text{ns}$	7	6	7
$k_{\text{Q}}\times 10^{-9}/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ d)	20	20	20

a) $f(\epsilon)=(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$.

b) Intercept-to-slope ratio of Fig. 2.

c) For Fig. 5.

d) k_{Q} is assumed to be diffusion-controlled limit.

Fig. 3 Plots of $\phi^{-1} k_{\text{S}}^{\text{EX}} [\text{S}] / (\tau_{\text{EX}}^{-1} + k_{\text{N}}^{\text{EX}} [\text{N}] + k_{\text{S}}^{\text{EX}} [\text{S}])$ vs. $[\text{N}]^{-1}$ for the photoamination of [I] in DME (O), THF (□), and DO (△); [I] = 0.05 mol·dm⁻³; [DCNB] = 0.1 for the photoamination in DME and 0.15 mol·dm⁻³ for that in THF and DO; [S] = 0.14 for the photoamination in DME, 0.16 for that in THF, and 0.21 mol·dm⁻³ for that in DO

れ $1/\alpha\beta$ および $k_{\text{N}}^{\text{I}}\tau_{\text{I}}$ を表している。図3にそのプロットを示し、プロットから得られた $\alpha\beta$ および $k_{\text{N}}^{\text{I}}\tau_{\text{I}}$ の値を表3に示す。

与えられたNの濃度における γ/ϕ^{Q} の [Q] に対するプロットの傾き (K_{SV}) は (4) 式から、 $k_{\text{Q}}^{\text{I}}/\alpha\beta k_{\text{N}}^{\text{I}} [\text{N}]$ を表している。図4にそのプロットの代表例を示すように、 γ/ϕ^{Q} の [Q] に対するプロットは良好な直線関係を与えた。アミンの各濃度での同様のプロットから得られた K_{SV} 値を表2にまとめた。さらに K_{SV} 値の $[\text{N}]^{-1}$ に対するプロットの傾きは $k_{\text{Q}}^{\text{I}}/\alpha\beta k_{\text{N}}^{\text{I}}$ に等しく、そのプロットの傾きは図5から DME, THF, DO 中でそれ

Fig. 4 Stern-Volmer plots of γ/ϕ^{Q} vs. $[\text{Q}]$ for the quenching of photoamination of [I] (0.05 mol·dm⁻³) with *n*-PrNH₂ (0.125 mol·dm⁻³) by *p*-dimethoxybenzene (Q) in DME; [DCNB] = 0.1 and [S] = 0.14 mol·dm⁻³

Fig. 5 Plots of K_{SV} vs. $[\text{N}]^{-1}$ for the quenching of the photoamination of [I] with *n*-PrNH₂ by *p*-dimethoxybenzene in DME (O), THF (□), and DO (△); data from Table 2

ぞれ 16.6, 31.8, および 29.2 と求められた。ここでQの酸化電位は [I] のそれと比較して十分低いので¹⁵⁾, $\text{ArH}^{+\bullet}$ のQによる消光過程は大きく発熱反応であると考えられる。そこで、 k_{Q}^{I} を各溶媒における拡散律速値であると仮定し⁷⁾, 図3から求めた $\alpha\beta$ 値を用いて k_{N}^{I} の値を決定した。 τ_{I} の値は $k_{\text{N}}^{\text{I}}\tau_{\text{I}}$ の値から求めた (表3)。

4.2 反応機構

[I] の光アミノ化反応は塩が存在しなければまったく進行しないことから、[I]-DCNB の EX の電荷移動 (C-T) 性は RNH₂ との反応が起こるほど高くないことがわかる。 M^+X^- が EX の電荷分離を誘起し、イオンラジカルを生成するものと思われる。ところが、RNH₂ やQによる消光では電荷分離は起こらず、EX の基底状態への失活を促進している¹⁶⁾。

著者らはすでにアセトニトリル中での光電子移動反応によって

15) T. Majima, C. Pac, A. Nakasone, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4499(1981).

生成させた $[I]^+$ に対する $n\text{-PrNH}_2$ の求核反応速度および $[I]^+$ の寿命をそれぞれ $4.0 \times 10^8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ および 30 ns と求めている¹¹⁾。またアセトニトリルのような極性溶媒中では $[I]^+$ は自由なイオンラジカルとして存在していると考えられている。一般に溶媒の極性が低下するとイオンラジカル間の電荷再結合過程が遅くなり、イオンラジカルの寿命が長くなることが知られている。そこで、今回求めたイオンラジカルの寿命 ($\tau_1 = 6 \sim 7 \text{ ns}$) はアセトニトリル中での寿命にくらべて小さいことから、低極性溶媒中で M^+X^- による電荷分離で生成させたイオンラジカルは、自由な状態として存在しているのではなく、田附ら⁴⁾によって提案されているような「塩によって分離されたイオン対」として存在していると考えられる。また、そのイオン対への $n\text{-PrNH}_2$ の求核反応速度 (k_N^I) は、アセトニトリル中での値にくらべてむしろ大きな値となっており、イオン対を形成する塩や A^- は $[I]^+$ のアミンに対する反応性を低下させていないことがわかる。さらに溶媒の極性が低下するにしたがい k_N^I 値が大きくなっている。

ピレン-DCNB の EX からイオンラジカルへの電荷分離は四極性の塩によって誘起され、双極性の塩は電荷分離に関与しないことが Schuster らによって報告されている⁹⁾。しかし、今回の研究で、双極性の M^+X^- も EX の電荷分離を引き起こし、 RNH_2 との反応を可能にしていることが示された。

このように EX の電荷分離は溶媒だけでなく、塩によっても制御できることが明らかになってきた。光電子移動系におけるもう一つの代表的な塩効果であるイオンラジカルに対する塩効果では、光電子移動反応で生成した D^+/A^- イオン対が塩によって解離され、 D^+ および A^- がそれぞれ塩とイオン対を形成することで、 A^- から D^+ への逆電子移動反応を抑制し、同時にイオン

ラジカルを安定化させる効果があることが知られている。このイオンラジカルに対する塩効果を合成化学的に利用して、反応効率をいちじるしく増加させた反応も報告されている¹⁷⁾¹⁸⁾。しかし、EX の電荷分離に対する塩効果を化学反応に結び付けた反応例は少ない。本研究で行った光アミノ化反応は新しい型の反応として塩効果の研究に寄与するものと思われる。

5 ま と め

$[I]$ の光アミノ化反応は低極性溶媒中でも塩を添加することで比較的高効率で進行した。低極性溶媒中で $[I]$ と DCNB の間で形成される EX の C-T 性はアミンと反応できるほど高くない。ところが塩の添加によって EX の電荷分離が誘起され、イオン対が形成されることでアミンの求核攻撃が可能となり、光アミノ化反応が進行することが明らかになった。アミンは自由な芳香族炭化水素カチオンラジカルだけでなくイオン対として存在するカチオンラジカルの捕捉剤としても有効に働くことが示された。アミンを捕捉剤として用いるカチオン性活性中間体の研究は、光電子移動反応系の研究の有効な手段の一つとなる可能性を示している。

蛍光寿命の測定を行っていただきました鹿児島大学教養部楠元芳文教授ならびに蔵脇淳一博士、また本研究に関して有益な御助言をしていただきました大阪大学工学部朴 鐘震助教授に対し感謝の意を表します。また、この研究は、一部、文部省科学研究費補助金の援助によりなされた。ここに感謝の意を表します。

17) K. Mizuno, N. Ichinose, Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, 1985, 455.

18) K. Mizuno, N. Ichinose, T. Tamai, Y. Otsuji, *Tetrahedron Lett.*, 26, 5823(1985); K. Mizuno, N. Kamiyama, N. Ichinose, Y. Otsuji, *Tetrahedron*, 41, 2207(1985).

16) T. Majima, C. Pac, H. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 1811(1978).

Special Articles on Structure and Reaction of Unstable Species

Kinetic Analysis of Salt Effect on Photoamination of Phenanthrene *via* Exciplex Intermediate

Masahide YASUDA*, Yoriaki MATSUZAKI, Toshiaki YAMASHITA**
and Kensuke SHIMA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Miyazaki University;
Gakuen-kibanadai, Miyazaki-shi 889-21 Japan

** Department of Industrial Chemistry, Miyakonojo National College of Technology;
Yoshio, Miyakonojo-shi 885 Japan

The photoamination of phenanthrene $[I]$ with propylamine in the presence of *p*-dicyanobenzene (DCNB) was investigated in solvents with relatively low polarity such as 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran, and 1,4-dioxane. The photoamination in the presence of tetrabutylammonium tetrafluoroborate occurred to give 9-propylamino-9,10-dihydrophenanthrene $[2]$, while photoamination in the absence of the salt did not occur at all. Since $[I]$ -DCNB exciplex (EX) emissions were observed in these solvents and the EX emissions

were quenched efficiently with the salt, we assume the mechanism for the photoamination *via* salt-induced charge separation of EX into ion radicals. From kinetic analysis using *p*-dimethoxybenzene as cation quencher, the lifetime of ion radicals and rate constants for nucleophilic addition of *n*-PrNH₂ to [1]⁺• in these solvents were determined to be 6~7 ns and $6.3\sim 11.4\times 10^9\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ respectively. Since the lifetime of ion radicals is shorter than that of free [1]⁺• (*ca.* 30 ns), we proposed that the mechanisms for the photoamination proceed *via* the formation of salt-separated ion pairs followed by nucleophilic addition of *n*-PrNH₂.