2-ピリドン類の蛍光挙動と光化学反応性

(1989年8月2日受理)

染川 賢一*・出水 理佳・谷口 かおり・水主 高昭・時田 澄男**

2-ピリドン体の直接光照射下の光付加反応性を明らかにする目的で、ピリドンの蛍光とエチレン置換体による蛍光消光を測定するとともに、多くのピリドン体とエチレン置換体との光付加反応を試みた。電子求引性基を持たないピリドンは低濃度で蛍光を示し、高濃度では自己消光が大きい。マレイミドなどの電子求引性基を2個もつエチレン置換体では、その蛍光の消光作用 ($k_q\tau$ 値) が大きく、アクリル酸メチルなど電子求引性基を1個もつものではそれが小さく、また、エチル=ビニル=エーテルなど電子供与性基をもつエチレンではそれが認められなかった。直接光照射下に光付加物を与えるのは、蛍光を適度に消光する電子不足エチレン置換体だけであることがわかった。その反応にいたらしめる条件はおおよそ、 $0 < k_q\tau < 7.6$ であり、主生成物は配向および立体選択的な3,4位 [2+2] 環化付加物である。この反応は励起錯体を経て進行するが、そのCT性が大き過ぎると反応が起こらないと判断された。その主な反応はMO法で説明した。なお、蛍光に関連する既報の一部を訂正した。

1. 緒 言

共役カルボニル系の光環化付加反応の基礎的研究はこれまで α, β -不飽和カルボニル型の単純な系でなされてきた¹⁾。その反応は大部分励起三重項状態からの求電子の付加と理解されている。最近ではそのような反応が分子内反応に組み込まれ、天然物などの合成のキーステップによく用いられている²⁾。著者らはより複雑な π 系の $\alpha, \beta: \gamma, \delta$ -不飽和カルボニル系の基本的物質である2-ピリドン体および2-ピロン体の光環化付加反応を明らかにしつつある³⁾。2-ピリドン体の光付加反応性は図式1に示すように、

電子的性質や付加配向が、より単純な系のそれと逆になっており、興味深い。また、その反応は反応方法によって特異な複素八員環や立体制御された *endo*-体を与えるなど、合成化学的にも興味をもたれる。しかし、これまで光付加に対する2-ピリドンにおける置換基や、相手基質であるエチレン置換体の幅広い変化の効果はまだ検討されていない。

本報では特に直接光照射反応におけるこれらの置換基効果と、2-ピリドン体の蛍光挙動の関係から、その光付加反応性を明らかにする。また、先に報告した1-メチル-2-ピリドンの蛍光挙動解析^{3a)}における誤りを訂正する。

Scheme 1

鹿児島大学工学部応用化学科, 890 鹿児島市郡元

** 埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市大久保

1) a) 徳丸克己, “有機光化学反応論”, 東京化学同人(1973) p.196.

b) C. Weedon, “Synthetic Organic Photochemistry”, W. M. Horspool ed., Plenum Press, N. Y. (1984) p. 61.

c) W. M. Horspool, “Photochemistry, Vol. 19”, D. Bryce-Smith, A. Gilbert ed., The Royal Society of Chemistry, London (1988) p.168.

2) a) W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.*, 15, 1453(1982).b) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.*, 88, 1453(1988).

3) a) 染川賢一, 隈元実忠, 日化, 1977, 1489.

b) 隈元実忠, 染川賢一, 植村寿子, 下茂徹朗, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 41, 185(1982).

c) 下茂徹朗, 染川賢一, 佐藤光範, 隈元実忠, 日化, 1984, 1927.

d) K. Somekawa, Y. Okumura, K. Uchida, T. Shimo, *J. Heterocyclic Chem.*, 25, 731(1988).

Table 1 UV Absorption and fluorescence data of 2-pyridones^{a)}

2-Pyridones			Absorption		Fluorescence ^{b)}		
Symbol	R ¹	R ²	$\lambda_{\max}^c)$	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}^c)$	I_{f0}	ϕ_f
[Ia]	H	H	297	0.63	370	13	0.009
[Ib]	Me	H	301	0.70	367	11	0.007
[Ic]	H	3-Me	297	0.76	373	28	0.018
[Id]	H	5-Me	307	0.65	377	51	0.033
[Ie]	H	6-Me	305	0.82	366	6.5	0.004
[If]	H	3-OH	299	0.60	365	121	0.078
[Ig]	H	3-OMe	295	0.86	377	34	0.022
[Ih]	H	4-OH	275	0.60	NF ^{d)}		
[Ii]	Me	6-OH	308	0.25	NF		
[Ij]	Me	6-OMe	309	1.40	381	2.5	0.002
[Ik]	H	3-NO ₂	362	1.40	405	≈0	
[Il]	H	5-NO ₂	304	2.13	334	1.6	0.001
[Im]	Me	5-NO ₂	305	2.17	334	≤1	

a) Methanol solution.

b) 1.0×10^{-5} M solution.

c) nm.

d) No Fluorescence.

2 結果および考察

2.1 2-ピリドン類の蛍光挙動とエチレン置換体による消光

まず 2-ピリドン類の 300 nm 付近の吸収極大波長 ($\lambda_{\max}$) 光で励起した蛍光スペクトルとその極大波長 ($\lambda_{f\max}$) を測定した。ピリドンの置換基の種類により蛍光を発しないものがあったがこれらについては後で述べる。 $\lambda_{f\max}$ で蛍光強度 (I_{f0}) はおよそ 5×10^{-5} M までの濃度で直線関係にあるが、それ以上の濃度では自己消光による強度の頭打ち、そして、 10^{-4} M 以上では減少が見られた。また、蛍光側波長を $\lambda_{f\max}$ に固定して吸収スペクトルとほぼ同形状の励起スペクトルを得、両スペクトルの重なりから、励起一重項エネルギー (E_S) を求めた。表 1 にはこれらのデータとともに、 1.0×10^{-5} M での蛍光強度 (I_{f0}) および硫酸水素キネーネの蛍光強度⁴⁾との比較で求めた蛍光量子収率 (ϕ_f) を記した。

1-メチル-2-ピリドン [Ib] については既報で励起波長 358 nm, 蛍光波長 423 nm での解析を述べたが^{3a)}、これはこのピリドンが徐々に分解し生成する不純物による蛍光であることが判明したので、これに関する記述を訂正する。すなわち表 1 に示したように励起波長 $\lambda_{\max} = 301$ nm で蛍光波長 $\lambda_{f\max} = 367$ nm であり、そのメタノール溶液 1.0×10^{-5} M は強度 $I_{f0} = 11$ ($\phi_f = 0.007$) の蛍光性をもつ。その蛍光強度の濃度依存性は前に述べた。表 1

でわかるように、4-ヒドロキシ-2-ピリドン [Ih] と 1-メチル-6-ヒドロキシ-2-ピリドン [Ii] を除いて、2-ピリドン体は 300 nm 付近の励起光で、330~400 nm の蛍光を発する。その蛍光は電子供与性基を奇数位にもつ 2-ピリドン体で比較的大きい傾向にある。また、 E_S は 85~89 kcal/mol であった。ところで化合物 [If] と [Ig] の比較からヒドロキシル基は蛍光強度を減少させるのではなく、むしろ増大させると考えられる。4-位にヒドロキシル基をもつ化合物 [Ih] では蛍光が観察されない。これは $\lambda_{\max}$ (275 nm) が短波長にシフトしていることからわかるように、[Ih] は互変異性体の 2-ヒドロキシ-4-ピリドン体で存在するためであり、この ¹H-NMR もこれを支持している。また、化合物 [Ii] で蛍光が観察されない原因は次のように考えられる。[Ii] では図式 2 の互変異性構造 [Ii'], [Ii''] などが可能である。その ¹H-NMR ではオレフィン性プロトンが δ 6.88 (2H, d, 3,5-H) と 8.03 (1H, t, 4-H) ppm に見られるので、[Ii] は主に [Ii'] との速い平衡状態にあると判断される。一方でこのピリドンは pH 6.8 の緩衝液中アクリル酸メチルとの間で 1:3 付加生成物 [8] (収率 52%) を与えたので、平衡に [Ii''] のわずかながらの寄与が示唆される。[Ie] と [Ij] で推定されるようにもともと 6-置換 2-ピリドン体の蛍光は小さい。イミド型電子求引性基をもつエチレン置換体と見なせる [Ii''] はその蛍

Scheme 2

4) W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.*, **65**, 229(1961).

Fig. 1 Fluorescence Stern-Volmer plots between 5-methyl-2-pyridone [1d] and unsaturated compounds

△: DMAD, □: Acrylonitrile, ●: Methyl acrylate, ○: Cyclohexene

光を減少させている可能性がある。電子求引性基のニトロ基をもつ [1k], [1l], [1m] では蛍光をほとんど示さないか、その強度が非常に小さかった。

次に蛍光をもつ 2-ピリドン体数種について不飽和化合物による蛍光消光を測定した結果を図 1 と表 2 に示した。アクリロニトリルなどの不飽和化合物の濃度を横軸に、縦軸にはそれを含まない場合と含む場合のピリドンの蛍光強度比, I_0/I_f をとる Stern-Volmer プロットを行い、直線関係が得られたものについてはその傾きを消光定数 $k_q\tau$ (M^{-1}) として表 2 に示した。不飽和化合物の消光能はおよそ次のようである。

マレイミド > アセチレンジカルボン酸ジメチル (DMAD) > アクリロニトリル > アクリル酸メチル > 酢酸ビニル, シクロヘキセン

概観的には電子求引性基をもつ不飽和化合物ほど消光作用が大きいという傾向があり、電子豊富なエチレンは消光作用のないことが明らかとなった。このことは消光現象がピリドン励起種と電

Table 2 Quenching constant ($k_q\tau$)^{a)} of fluorescence of 2-pyridones by unsaturated compounds

Unsat. compd.	2-Pyridones			
	[1a]	[1b]	[1d]	[1f]
DMAD	47	11	11	
Maleimide	260	200	920	
Acrylonitrile	1.1	0.6	2.3	
Methyl acrylate	0.9	0.6	2.0	7.6
Vinyl acetate	no ^{b)}			
Cyclohexene	no	no	no	

a) $k_q\tau$: [M^{-1}] in methanol.

b) No quenching.

子不足の不飽和化合物との CT 性のものであることを示唆している。なお、マレイミドと DMAD の関係は環状平面分子と鎖状分子という違いでもあるので、平面な分子の方が重なりが容易で、消光作用を起こしやすいことを示唆している。また、2-ピリドン体の蛍光の消光のされやすさは、DMAD の場合少し異なるが、およそ次のようである。

3-ヒドロキシ-2-ピリドン > 5-メチル-2-ピリドン > 1-メチル-2-ピリドン

この順序は表 1 を見るとわかるように蛍光強度とはほぼ対応するし、電子供与性の基の種類と位置で消光されやすさも変えることがわかった。

以上のことから、この蛍光挙動は、電子豊富な 2-ピリドン体の励起一重項の発光を、電子不足な不飽和化合物がピリドンと励起錯体をつくり消光する現象として理解される。

2.2 置換 2-ピリドンの直接光照射下の光付加反応

著者らは先に 2-ピリドンまたはメチル置換 2-ピリドンとアクリル酸エステルまたはアクリロニトリルとの直接光照射による反応を報告した^{8b)}。ここではこの光反応における 2-ピリドン自体および相手基質である不飽和化合物の両方の置換基効果について述べる。表 3 にピリドンの置換基を変えた場合の生成物の収率を

Table 3 Results of direct photoreaction of substituted 2-pyridones

	Pyridone		Ethylene	Subscript	Product (%)				
	R ¹	R ⁿ	X or Y		3	4	5	6	7
[1a]	H	H	X	ax	41	1	4		3
[1b]	Me	H	X	bx	41	8			3
			Y	by	25		12		5
[1n]	Me	4-Me	Y	ny	40	14	15		3
[1g]	H	3-OMe	X	gx	18			30	8
[1d]	H	5-Me	X	dx	31	13	7		5

[3b]

Following 2-pyridones gave no adduct.

Scheme 3

示した。相手基質はアクリル酸メチル [2x] またはアクリロニトリル [2y] である。光付加体はいずれも配向特異的な、2-ピリドンの3,4-位 [2+2] 付加体 [3], 5,6-位 [2+2] 付加体 [4] および/または特異的環拡大付加物のアゾシノン体 [5]³⁾ であり、ピリドンの Dewar 型原子価異性体 [6] と [4+4] 付加二量体 [7] が生成する場合もあった。これらのうち新しく得られた生成物の構造はスペクトルデータなどを既報³⁾⁵⁾ の同種の化合物のそれと比較して推定した。主生成物はほとんどの場合で [3] であり、[5] は [1n] のとき最高となった。このように置換基により生成物分布が異なる原因については別に述べる。付加体、原子価異性体および二量体の得られないピリドンは電子求引性のニトロ基をもつ 3-ニトロ-2-ピリドン ([1k]) と 5-ニトロ-2-ピリドン ([1l])、蛍光強度の非常に弱い 1-メチル-6-メトキシ-2-ピリドン ([1j]) と 4-ヒドロキシ-2-ピリドン ([1h]) および、蛍光が最も大きく環電子密度の高い 3-ヒドロキシ-2-ピリドン ([1f]) であった (図式 3)。[1f] は表 2 でアクリル酸メチルによる被消光も一番大きかった。なお、[1j] は増感剤存在下では [2x] との間で 5,6-位 [2+2] 付加体を収率 14% で与えたが、このような増感反応については別の機会に述べる。

次に 2-ピリドン [1a] または 1-メチル-2-ピリドン [1b] に対し、不飽和化合物を種々変化した場合の結果を記す。すでにクロトン酸メチル、メタクリル酸メチルや二、三のアクリル酸エステルとの反応でタイプ [3] の付加物を主生成物とする結果を与えることについては報告した^{3a)3b)5)}。2-ピリドンなどとシクロヘキセン、エチル=ビニル=エーテル、酢酸ビニル、マレイミド、無水マレイン酸、および DMAD との直接光照射反応では付加物の生成は認められなかった。なお、DMAD との増感光照射による付加物生成の結果は既に報告した^{3d)} (図式 4)。

2.3 2-ピリドン体の直接光照射下の挙動

2.1 と 2.2 の結果から 2-ピリドン体における蛍光挙動と光付加反応性との関係は次のように整理される。

まず光付加物を与えたピリドン体はすべて蛍光性であった。しかし、蛍光性ピリドンでも相手基質の不飽和化合物によっては付

Scheme 4

加物を与えなかったが、その組み合わせは蛍光消光定数 $k_q\tau$ が非常に大きいか、またはほとんど消光現象が見られない基質間るときであった。前者の例は大きな蛍光をもつ 3-ヒドロキシ-2-ピリドン [1f] がアクリル酸メチルと付加物を与えなかった場合や、2-ピリドン [1a] がマレイミドと付加物を与えなかった場合などであり、後者の例はエチル=ビニル=エーテル、シクロヘキセンなどを用いた場合である。そのような置換基効果は 2.1 と 2.2 でそれぞれ述べた。

ところで 2-ピリドン体の単独光化学反応は Hammond⁶⁾ や Dilling⁷⁾ によりよく解析されている。それによると薄い溶液中では Dewar 型原子価異性体 (Isomer) を与え、高濃度では [4+4] 付加型二量体 (Dimer) を与え、反応はいずれも励起一重項からのものである。著者らは先に直接光照射の場合の光付加反応性が 2-ピリドンの奇数位メチル置換体で高まる点で単独光反応と類似していることをメチル置換 2-ピリドン体を用いて明らかにし^{3b)}、また、増感光付加反応が立体配置の異なる *exo*-体を与えることを報告している^{3a)}。

結局、本報で扱っている 2-ピリドン体直接光照射による光付加環化反応は、2-ピリドンの電子豊富な励起一重項からの反応であり、そのピリドン体の蛍光を多からず、また少なからず消光するような電子不足なエチレン置換体のときだけ、二者間の励起錯体を経て付加物を与えるものと理解される。反応する条件は表 2 からおよそ次の範囲である。

$$0 < k_q\tau < 7.6$$

以上のことから光付加反応にかかわる 2-ピリドン体 (P) の光吸収後の挙動は、不飽和化合物 (E) が存在する場合次式のように表される。なお、光付加物は簡単のために [3] で代表して示した。

光定常状態では⁸⁾ピリドン体の蛍光強度、不飽和化合物の存在しないときの I_{f0} 、と存在するときの I_f について次式が誘導される。

6) L. J. Sharp IV, G. S. Hammond, *Mol. Photochem.*, **2**, 225(1970).

7) W. L. Dilling, N. B. Tefertiller, A. B. Mitchell, *ibid.*, **5**, 371(1973).

8) 徳丸克己, “有機光化学反応論”, 東京化学同人 (1973) p.37 など.

5) a) K. Somekawa, T. Shimo, K. Tanaka, S. Kumamoto, *Chem. Lett.*, 1975, 45.

b) 染川賢一, 下茂徹朗, 牟田英昭, 隈元実忠, 日化, 1976, 1443.

Fig. 2 Frontier orbital properties and π -electron densities of 2-pyridone and acrylonitrile by MINDO/2 method

$$I_{f0} = k_f [\text{P}] = \frac{k_f \cdot I_p}{k_f + k_d + k_{ism} + k_{iso} + k_{2d} [\text{P}]} \quad (12)$$

$$I_f = k_f [\text{P}] = \frac{k_f \cdot I_p}{k_f + k_d + k_{ism} + k_{iso} + k_{2d} [\text{P}] + k_r [\text{E}]} \quad (13)$$

$$\frac{I_{f0}}{I_f} = 1 + \frac{k_r [\text{E}]}{k_f + k_d + k_{ism} + k_{iso} + k_{2d} [\text{P}]} = 1 + k_q \cdot \tau [\text{E}] \quad (14)$$

ピリドンの濃度 $[\text{P}]$ を一定にしておいて不飽和化合物の濃度 $[\text{E}]$ 対蛍光強度比 I_{f0}/I_f をプロットした図1が縦軸 1.0 をほぼ通る直線となっていることは (14) 式が成立していることを意味する。その傾きは一般に消光定数 ($k_q \tau$: k_q は消光速度定数, τ はピリドン励起一重項の寿命) と呼ばれ, 本反応においてはその内容は (15) 式で示される。すなわち,

$$k_q \cdot \tau = \frac{k_h + k_e}{k_f + k_d + k_{ism} + k_{iso} + k_{2d} [\text{P}]} \quad (15)$$

この $k_q \tau$ 値は表2に示したようにより電子豊富な 2-ピリドンと電子不足な不飽和化合物との組み合わせで大きくなる傾向にある。 $k_q \tau$ 値は励起錯体生成定数 k_r の大きさの目安となるが, 光付加体 $[3]$ の生成定数 k_e は, k_r と $k_r = k_h + k_e$ の関係にあり, $k_q \tau$ の大きさが直接付加体生成量増加にはならないことがわかる。ところで表1などでも示したように 2-ピリドンは蛍光量子収率が低く (k_f は比較的小さい), 10^{-4} M 以上の濃度では自己消光作用が大きい。一方で原子価異性化と二量化の効率もよくない⁹⁾⁷⁾ (k_{ism} , k_{dim} は小さい)。また, 三重項増感剤の存在下でないと三重項反応は見られないので^{3a)} k_{iso} は非常に小さいと判断される。このようなことから本反応の方向は主に k_r ($=k_e + k_h$)/ k_d , k_r/k_{2d} および k_e/k_h の大小で決まると判断される。

光付加反応の結果, $k_q \tau$ 値がゼロか, 大き過ぎる組み合わせのときは付加体が得られなかったことから, CT 性のあまり大きくない組み合わせのときに k_r もあまり小さくならず, k_e/k_h が大

きくなり, 付加体生成にいたると理解される。すなわちピリドンとして無輻射失活 (多分電子不足ピリドンの場合) かエキシマー生成失活, および両基質の組み合わせとしてエキシプレックス失活 (おそらくマレイミドの場合は大) のおさえられるとき付加物は生成すると示唆される。

結局, このような 2-ピリドンの直接光照射反応は, その電子豊富な励起一重項からの蛍光に対して, $0 < k_q \tau < 7.6$, 程度の消光作用を示す不飽和化合物と錯体をつかった後付加物を与える反応として理解される。このような 2-ピリドン体の光付加反応性は, 一般的 α, β -不飽和カルボニル系の光付加反応性¹⁾ とは電子的効果および付加配向性とも明らかに異なる。

このような 2-ピリドン体の励起一重項からの付加環化反応の結果を, MINDO/2 法使用による分子軌道計算から説明する。図2に 2-ピリドンとアクリロニトリルのそれぞれ HOMO, LUMO のエネルギーと係数, および π 電子密度を示し⁹⁾, 結論としての付加物 $[3]$ と $[4]$ の生成に主に寄与したと判断される相互作用を図2の右側に記した。すなわちまず本反応は光付加反応であるから, その付加配向は LUMO-LUMO' または HOMO-HOMO' 間の係数の大きい場所同士で結合することによって決まることが考えられる。そこで $[4]$ については, LUMO-LUMO' 間がエネルギー的にも接近してより効果的と判断されるので, 主にその作用で 6- β 間が結合して $[4]$ が生成したと推定される。一方, $[3]$ の付加配向は, ピリドンの LUMO の係数において 4-位が 3-位より少しではあるが大きいことから, LUMO-LUMO' 作用中心では説明されない。HOMO-HOMO' 作用では係数は生成物配向と一致しているが, エネルギー間が LUMO-LUMO' 間より大きく離れているので, この作用が主となることは考えにくい。ところで 2-ピリドンの光二量化における異常な H-T の $[4+4]$ 付加体生成の原因として双極子-双極子反発 (H-

9) a) 菊池 修, “分子軌道法・電子計算機によるその活用”, 講談社 (1971) p.207 の MINDO/2 法プログラムをパーソナルコンピュータ用に変換し, 適当な座標を用いて^{9b)9c)}計算した。

b) 下茂徹朗, 村岡富美子, 染川賢一, 日化, 1989, 1765.

c) R. M. Acheson 著, “複素環化合物の化学 (改訂第3版)”, 秋葉欣哉訳, 科学技術出版社 (1980) p.264.

H 体が生成しない原因)があげられている¹⁰⁾。一方、先に示したように 2-ピリドン¹¹⁾の光付加反応は電子求引性基をもたないピリドンと適当な電子求引性基をもつエチレン置換体との反応であった。このようなことから本反応でも静電的相互作用の効果が示唆され、図2に両基質の π 電子密度を示したが、これにより [3] の付加配向体の生成が推定される。すなわち両基質の 3-位と β -位、4-位と α -位の接近である。また、Franck-Condon 原理で生成した励起ピリドンは LUMO-LUMO' (および HOMO-HOMO') 作用が係数の符号が一致してすべて発熱的であることから [3] 生成へと加速されると判断される。ここで [3] (および [4]) の *endo*-体生成という立体選択性はニトリル基炭素の軌道とピリドンの 5-位 (または 4-位) 炭素の p 軌道との二次的重なり¹²⁾の効果でよく説明される。以上のようなことから図2の右側に [3] と [4] にいたらしめる主効果を示した。すなわち [4] 生成には LUMO-LUMO' 作用、[3] には静電的作用と LUMO-LUMO' 作用である。特異的付加物のアゾニン¹³⁾体 [5] は、[3] または原子価異性体 [6] を経た反応では得られないことを確認している。その生成の推進力も [3] の生成と同じく両基質の π 電子密度が寄与した静電的相互作用にフロンティア軌道間の作用が加わったものであることが示唆される。

3 実験

3.1 試料および装置

本実験の試料のうち 2-ピリドン体の [1c]¹¹⁾, [1d]¹¹⁾, [1e]¹¹⁾, [1i]¹²⁾, [1j]¹²⁾ および [1m]¹³⁾ は文献により合成し、他は市販品を使用した。試料はそれぞれスペクトルで確認後、[1b] などの液体で着色しやすいものは蒸留後遮光し、固体は融点でチェックして用いた。蛍光量子収率測定¹⁴⁾の基準物質として用いた硫酸水素キニーネは文献により合成して用いた¹⁵⁾、アクリル酸メチルなどの不飽和化合物は市販品を蒸留して用いた。蛍光分析には日立分光蛍光光度計 F-3000 を用い、他の分析機器は既報³⁾と同じである。

3.2 蛍光挙動の測定

各ピリドン体の蛍光挙動の観測はメタノール溶液について行った。約 10^{-5} M の試料溶液を 300 nm 付近の吸収極大波長 ($\lambda_{\max}$) で励起して吸収スペクトルと鏡像関係にある蛍光スペクトルと蛍光極大波長 ($\lambda_{f\max}$) を得、さらに両スペクトルの交点から励起一重項エネルギー (E_S) を求めた。また、 $\lambda_{f\max}$ での蛍光強度の濃度依存性を調べた。なお、いくつかのピリドン体は蛍光を示さなかった。蛍光量子収率 (ϕ_S) はまず [1b] の 3×10^{-5} M の溶液での強度を硫酸水素キニーネの 5×10^{-3} M $\cdot 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸水溶液の蛍光強度 (0.510)¹⁴⁾ と比較して求め、次に前者を元に他のピリドン体の値を出した。また、2-ピリドン体の濃度を一定にし、不飽和化合物の濃度を $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \text{ M}$ の範囲で変化させて消化作用を測定した。

3.3 光化学反応

いくつかの 2-ピリドン体とアクリル酸メチルとのエタノール

溶媒中での高圧水銀灯直接光照射の結果については既報³⁾¹⁵⁾で報告しているが、表3にはそれらを含めて光化学反応の結果を示した。ここでは新しく行った反応を以下に示す。

3-メトキシ-2-ピリドン [1g] とアクリル酸メチル [2x] との反応: [1g] 2.0 g (16 mmol) と 5 倍モルの [2x] をアセトニトリル 200 ml 中窒素気流下、400 W 高圧水銀灯 (バイレックスガラスフィルター) で 12 時間光照射を行い、TLC で [1g] の消失を判断し、白色沈殿物 [7gx] 0.04 g (mp 170~171°C, 収率 8%) を別後、既報³⁾と同様にシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、生成物 [3gx] 0.31 g (粘稠固体, 収率 18%) と [6gx] 0.31 g (液体, 収率 30%) を得た。

[3gx]:

元素分析 C 56.68%, H 6.27%, N 6.27%

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ としての

計算値 C 56.86%, H 6.20%, N 6.63%

IR (液膜) 3290, 1735, 1680, 1660 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=3.1$ (3H, m, 7,8-H), 3.30 (3H, s, OCH_3), 3.45 (1H, m, 6-H), 3.92 (3H, s, CO_2CH_3), 4.86 (1H, dd, 5-H), 6.02 (1H, m, 4-H), 8.08 (1H, NH)

[6gx]:

元素分析 C 57.54%, H 5.59%, N 10.99%

$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$ としての

計算値 C 57.59%, H 5.64%, N 11.19%

IR (液膜) 3270, 1760 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta=3.28$ (3H, s, OCH_3), 4.60 (1H, d, 1-H), 6.60 (2H, m, 5,6-H), 6.5 (1H, broad, N-H)

[7gx]:

元素分析 C 57.50%, H 5.63%, N 11.09%

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ としての

計算値 C 57.59%, H 5.64%, N 11.19%

MS (m/z , %) 341 (M^+ , 0.2), 125 ($[\text{I g}]^+$, 100). IR (KBr) 3250, 1690, 1675 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 3.56 (6H, OMex 2), 4.40 (2H, t), 6.50 (2H, d), 7.04 (2H, t), 8.20 (2H, br)

1-メチル-6-ヒドロキシ-2-ピリドン ([1j]) と [2x] との反応: [1j] のヒドロキシル基は溶媒条件により中性化やアニオン化することがわかっている¹²⁾ので、次の条件での反応を行った。(1) [1j] 1.0 g (8 mmol) と 5 倍モルの [2x] とを pH 6.8 リン酸緩衝溶液 100 ml に溶解し (アニオン化)、暗所放置し経時変化を HPLC で追跡して [1j] の消失後クロロホルムで抽出し、200°C/5 mmHg で留出する液体 [8] 1.4 g (収率 52%) を得た。[8] は光照射下でも生成し、主生成物であった。(2) [1j] 20 mg (0.16 mmol) と 5 倍モルの [2x] をメタノール 3 ml に溶解し光照射したが、HPLC および TLC 分析とも [1j] の減少はほとんど認められなかった。

[8]:

元素分析 C 56.38%, H 6.56%, N 3.69%

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_8$ (1:3 付加物) としての

計算値 C 56.28%, H 6.57%, N 3.69%

MS (m/z , %) 383 (M^+ , 10), 264 (100)

IR (液膜) 1740, 1680, 1650, 1440 cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}(\text{CF}_3\text{COOH})$ $\delta=1.98 \sim 2.62$ (12H, m, $(\text{CH}_2)_6$), 3.18

10 I. Fleming 著, “フロンティア軌道法入門”, 福井謙一監修, 竹田敬人, 友田修司訳, 講談社 (1978) p.250.

11) R. Adams, A.W. Schrecker, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1186 (1949).

12) A.R. Katritzky, F.D. Popp, J.D. Rowe, *J. Chem. Soc. B*, 1966, 562.

13) C. Rath, *Ann.*, **484**, 52 (1930).

(3 H, s, N-CH₃), 3.60 (9 H, s, OCH₃x3), 6.24 (1 H, s, 4-H).

1-メチル-6-メトキシ-2-ピリドン [1j] と [2x] との反応:
(1) [1j] 20 mg (0.14 mmol) と 5 倍モルの [2x] のメタノール 5 ml 溶液を, 0.5 倍モルのキサントン共存下と非共存下で光照射し, HPLC (UV 260 nm 検出) と ¹H-NMR で追跡した。結果としてキサントン共存下だけ [1j] の減少と生成物相当シグナルの増大を認めた。(2) [1j] 1.5 g (11 mmol) と 5 倍モルの [2x], 0.5 倍モルのキサントンのメタノール溶液 200 ml を同様に 13 時間光照射し, 後処理して生成物 [4jxs] 0.24 g (mp 132~133°C, 収率 14%) を得た。

[4jxs]:

元素分析 C 58.68%, H 6.16%

C₁₁H₁₅NO₄ としての

計算値 C 58.65%, H 6.71%, N 6.21%

IR(KBr) 1740, 1660, 1620 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃) δ=2.6 (2 H, m, 8-H), 2.87 (3 H, s, N-CH₃), 3.06 (3 H, s, OCH₃), 3.28 (1 H, dd, 6-H), 3.7 (4 H, m+s, CO₂CH₃+7-H), 5.96 (1 H, d, 4-H), 6.58 (1 H, dd, 5-H).

1,4-ジメチル-2-ピリドン ([1n]) とアクリロニトリル ([2y]) との反応: [1n] 2.0 g (16 mmol) と 10 倍モルの [2y] をアセトニトリル 200 ml 中窒素気流下, 10 時間光照射した。濃縮後ベンゼンを加えてまず [1n] の二量体 [7ny] 0.10 g (mp 220°C, 収率 3%) を得, 濾液側のクロマトグラフィー処理で生成物 [3ny] 1.02 g (mp 74~76°C, 収率 40%), [4ny] 0.35 g (mp 124~125°C, 収率 14%) および [5ny] 0.39 g (mp 99~100°C, 収率 15%) を得た。

[3ny]:

元素分析 C 68.15%, H 6.83%, N 15.84%

C₁₀H₁₂N₂O としての

計算値 C 68.16%, H 6.86%, N 15.90%

MS (m/z, %) 176 (M⁺, 41)

IR(KBr) 2250, 1665, 1640 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃) δ=1.28 (3 H, s, CH₃), 2.52 (1 H, q, *exo*-8-H), 2.55 (1 H, q, *endo*-8-H), 2.86 (1 H, q, 1-H), 3.00 (1 H, t, 7-H), 3.04 (3 H, s, N-CH₃), 4.97 (1 H, dd,

5-H), 6.15 (1 H, d, 4-H)

[4ny]:

元素分析 C 68.13%, H 6.82%, N 15.86%

C₁₀H₁₂N₂O としての

計算値 C 68.16%, H 6.86%, N 15.90%

MS (m/z, %) 177 (M⁺+1, 0.3), 123 (1 n⁺, 100)

IR(KBr) 2250, 1680, 1620 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃) δ=1.85 (3 H, s, CH₃), 2.4~2.8 (7 H, m+s, 6~8-H and N-CH₃), 3.6 (1 H, m, 1-H), 5.70 (1 H, s, 4-H)

[5ny]:

元素分析 C 68.05%, H 6.86%, N 15.88%

C₁₀H₁₂N₂O としての

計算値 C 68.16%, H 6.86%, N 15.90%

MS (m/z, %) 176 (M⁺, 0.4), 123 (1 n⁺, 100)

IR(KBr) 2250, 1660, 1640 cm⁻¹

¹H-NMR(CDCl₃) δ=1.14 (3 H, s, CH₃), 2.9 (2 H, m, 4-H), 3.04 (3 H, s, N-CH₃), 4.62 (1 H, dd, 3-H), 5.46 (1 H, b, 5-H), 5.59 (1 H, d, 7-H), 5.91 (1 H, d, 8-H)

[7ny]:

元素分析 C 67.32%, H 7.31%, N 11.74%

C₇H₉NO としての

計算値 C 67.27%, H 7.37%, N 11.37%

MS (m/z, %) 245 (M⁺-1, 0.1), 123 (1 n⁺, 100)

IR (KBr) 2950, 1650 cm⁻¹

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ=1.75 (6 H, s, CH₃), 2.64 (6 H, s, N-CH₃), 3.27 (2 H, d, 4-H), 4.18 (2 H, dd, 1-H), 6.11 (2 H, d, 6-H)

2-ピリドン体 [1a] または [1b] と各種不飽和化合物との光反応の試み: 2-ピリドン体 0.5 mmol とそれぞれ 10 倍モルのエチル=ビニル=エーテル, 無水マレイン酸, マレイミド, 酢酸ビニル, シクロヘキセンまたは DMAD をメタノール 5 ml に溶解し, 約 2 cm の距離から 400 W 水銀ランプで 6 時間以上光照射した。その間反応液の TLC, GC および ¹H-NMR 分析を行い, 付加反応はほとんど起こっていないと判断した。なお, 同時にベンゾフェノンまたはキサントンなどの増感剤存在下の反応も行い比較したが, その存在下でも DMAD だけが付加物を与えた^{3d)}。

Fluorescence Behaviour and Photochemical Reactivities of 2-Pyridones

Ken-ichi SOMEKAWA*, Rika IZUMI, Kaori TANIGUCHI, Takaaki SUISHU
and Sumio TOKITA**

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University;
Korimoto, Kagoshima-shi 890 Japan

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University;
Ohkubo, Urawa-shi 338 Japan

For clarification of the photochemical reactivities of 2-pyridones toward ethylenes, quenching phenomena of the fluorescence of 2-pyridones by the ethylenes were measured, and the direct photoreactions between various 2-pyridones and ethylenes were analyzed. It has been found that 2-pyridones are fluorescent unless they have electron-withdrawing substituents

and some electron-poor ethylenes quench the fluorescence to give photoadducts. The photoadditions occurred when the quenching constants ($k_q\tau$) were $0 < k_q\tau < 7.6$ and the main products were regio- and stereoselective [2+2]cycloadducts across the 3,4-positions of 2-pyridones.

The reactions were concluded to proceed *via* exciplexes between the 2-pyridones and the ethylenes, but to give no adducts when the CT properties of the exciplexes were too large. The main reaction was explained on the basis of MO theory. We also revised some descriptions on the fluorescence of 2-pyridone in our previous report.