アルコール溶媒中における *N*-(1-ナフトイル)-*N*-フェニル-*O*-(*p*-トルオイル)ヒドロキシルアミンの直接および一重項増感分解反応

(1993 年 1 月 13 日 受理)

櫻井 忠光*・和田 公一・井上 廣保

標題化合物 (NT (1)) のアルコール溶媒中における直接光分解は, 1,3-転位体 (2), 1,5-転位体 (3), およびフラグメンテーション生成物 4 と 5 を与える。アルコール溶媒の粘度を増すと, NT の消失の量子収率 (Φ_{-NT}) および 3-5 の生成の量子収率 (Φ_{3-5}) は減少し, 2 の生成の量子収率 (Φ_2) は増加する。 Φ_2 と Φ_{3-5} が明らかに異なる粘度依存性を示すことから, 転位体 2 と 3 はそれぞれ接触ラジカル対と溶媒分離ラジカル対の再結合反応により生成することが提案された。直接光分解反応の定量的解析から, 溶媒分離ラジカル対の生成速度の粘度変化に対する依存の度合いは Φ の粘度依存性を支配する重要な因子になることが示唆された。一方, NT 分子のアミドカルボニル酸素とメタノール分子のヒドロキシル基との間に形成される強い水素結合は, 一重項 NT の反応性を高めるだけでなく, NT のピレン増感分解反応に関与する一重項励起錯体中間体の生成を促進することが明らかにされた。

1 緒 言

最近, ヒドロキサム酸とその誘導体の光物理的および光化学的挙動に興味がもたれ, 活発に研究が行われている^{1,2)}。著者らは,

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋

- 1) E. Lipczynska-Kochany, *Chem. Rev.*, **91**, 477(1991).
- 2) a) T. Sakurai, H. Inoue, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1515(1981);
- b) 櫻井忠光, 武田康子, 井上廣保, 日化, 1984, 1;
- c) T. Sakurai, H. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 2031;
- d) T. Sakurai, H. Yamamoto, S. Yamada, H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1174(1985);
- e) T. Sakurai, H. Sukegawa, H. Inoue, *ibid.*, **58**, 2875(1985);
- f) T. Sakurai, K. Inomata, T. Ishikawa, H. Inoue, *ibid.*, **60**, 4099(1987);
- g) 櫻井忠光, 足立信広, 井上廣保, 日化, 1988, 831;
- h) T. Sakurai, T. Obana, T. Inagaki, H. Inoue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 535;
- i) T. Sakurai, Y. Murakata, H. Inoue, *ibid.*, **1990**, 499;
- j) T. Sakurai, K. Yoshikawa, H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3326(1990);
- k) 櫻井忠光, 菅原清治, 井上廣保, 日化, 1991, 729;
- l) T. Sakurai, H. Mizuno, T. Kubota, H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2140(1991);
- m) T. Sakurai, K. Utsumi, A. Ohkita, M. Nakamura, H. Inoue, *ibid.*, **65**, 1950(1992);
- n) T. Sakurai, M. Nakamura, T. Hakii, H. Inoue, *ibid.*, **65**, 2789(1992).

以前 *N*-(1-ナフトイル)-*N*-フェニル-*O*-(*p*-トルオイル)ヒドロキシルアミン (NT (1)) の非プロトン性溶媒中における直接光分解反応が優先的に一重項励起状態を経由して進行し, 1,3-転位体 (2) と 1,5-転位体 (3) に加えてアニリド (4) と *p*-トルイル酸 (5) を与えることを報告した^{2d,2e)} (図式 1)。ピレンによる NT の一重項増感分解反応からも同じ 1,3- および 1,5-転位体の生成が認められること^{2f)}, さらにベンゾフェノンによる NT の三重項増感分解反応においてはこれらの転位体がまったく得られないことから^{2d,2e)}, この興味深い光アシルオキシ転位は一重項励起状態から起こると結論された。

一方, 溶媒かご内反応で生成すると考えられる転位体 2 と 3 の生成の量子収率が異なる溶媒粘度依存性を示すことから, 溶液中には少なくとも 2 種類の一重項ラジカル対が存在することが示唆された^{2e)}。この結果は, 1,3-転位体が協奏機構ではなくラジカル対機構で生成することを支持するが, 量子収率の粘度依存性がそれほど顕著ではないことに加えて性質の異なる溶媒を用いて粘度を調節しているので, 溶媒粘度のみに基づいた結果の解釈にある程度の曖昧さは残ってしまうのが以前の研究の問題点であった。もし, 類似の性質を有し粘度のみが異なる溶媒を使用することが可能であれば, NT の溶媒かご内とかご外反応におよぼす溶媒効果の結果を粘度効果に基づいて明確に議論することができると考えられる。この目的に適した溶媒として同じ極性溶媒であるメタノール (誘電率 $\epsilon_{25^\circ}=32.66$, 粘度 $\eta_{30^\circ}=0.510$ cP)³⁾, 2-プロパノール ($\epsilon_{25^\circ}=19.92$, $\eta_{30^\circ}=1.767$ cP)³⁾, エチレングリコール ($\epsilon_{25^\circ}=37.7$, $\eta_{30^\circ}=13.759$ cP)³⁾, およびグリセリン ($\epsilon_{25^\circ}=42.5$, η_{30°

- 3) J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano, "Organic Solvents", 4th ed, Wiley-Interscience, New York, NY(1986).

Scheme 1

=612 cP)³⁾ を選び、NT の直接光分解反応の量子収率によぼす粘度効果を検討した。著者らのもう一つの関心事は、アセトニトリル ($\epsilon_{25^\circ}=35.94$, $\eta_{30^\circ}=0.324$ cP)³⁾ とほぼ同じ極性と粘度をもつメタノールと NT あるいはその光分解により生成するラジカルとの水素結合相互作用が、NT の直接およびピレン増感分解反応性にどのような影響をおよぼすかであった。

2 実 験

2.1 試料および溶媒

N-(1-ナフトイル)-*N*-フェニル-*O*-(*p*-トルオイル)ヒドロキシルアミン (NT (1)), *N*-(1-ナフトイル)-*O*-(*p*-トルオイル)-*o*-アミノフェノール (2), *N*-(1-ナフトイル)-*O*-(*p*-トルオイル)-*p*-アミノフェノール (3), および *N*-(1-ナフトイル)アニリン (4) は、以前に合成し精製したものをそのまま使用した^{2d, 2e)}。*p*-トルイル酸 (5) はエタノール水溶液からの再結晶により、ピレンはエタノールから再結晶した後減圧昇華により精製した。

メタノールは分別蒸留により注意深く精製した。2-プロパノール、エチレングリコール、およびグリセリンはスペクトル用純溶媒をそのまま使用した。

2.2 紫外光照射

試料溶液を石英ガラス製タイコ型セルに入れ、室温で外部照射型 450 W 高圧水銀灯 (ウシオ電機製 UM-452) を用いて照射した。波長 313 nm の単色光は、コーニング社製ガラスフィルター 7-54 とクロム酸カリウム (2.0×10^{-3} M, $1 \text{ M}=1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の 1 wt% 炭酸カリウム水溶液 (光路長 1 cm) を用いて単離した。また、波長 366 nm 光の単離はコーニング社製ガラスフィルター 7-60, 0-52, そして東芝ガラスフィルター IRA-25S を組み合わせて行った。

量子収率は、トリス(オキサラト)鉄(III)酸カリウム水溶液を光量計として用いる Hatchard と Parker の方法に従って測定した⁴⁾。光生成物の二次分解反応の影響を最小限に抑えるために、直接光分解とピレン増感分解反応における NT の転換率はそれぞれ 5~7% と 4~12% にし、量子収率を決定した。量子収率は 5 回以上くり返して行い、その平均値を求めた。

2.3 液体クロマトグラフ分析

光反応生成物の同定と定量の手段として、UV 検出器 (検出波

長 230 nm) 付き日立製作所製 638-50 型高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた。分離用カラムとして $2.6 \times 500 \text{ mm}$ ODS (日立ゲル #3050) カラムを使用した。NT の消失量と生成物(2-5)の生成量は、同じ分析条件のもとで作成した NT および 2-5 の検量線を用いて求めた。

2.4 蛍光スペクトルと蛍光寿命

蛍光スペクトルは島津製作所製 RF-5000 型分光蛍光光度計を用い窒素雰囲気下で測定した。ピレン (3.0×10^{-3} M) の蛍光寿命は堀場製作所製 NAES-700 型時間分解分光蛍光光度計を使用し窒素雰囲気下で決定した。コーニング社製ガラスフィルター 7-54 と溶液フィルター (2.0×10^{-3} M クロム酸カリウムの 1 wt% 炭酸カリウム水溶液) を組み合わせて、313 nm 付近の励起波長を取り出した。観測波長はピレン単量体の蛍光極大波長である 390 nm とした。二成分解析 [$X^2=1.01$ (アセトニトリル), 1.09 (メタノール)] によりピレン励起二量体と動的平衡にあるピレン単量体の蛍光寿命を求めた。

3 結果と考察

3.1 直接光分解反応

NT (5.0×10^{-3} M) のメタノール溶液に窒素雰囲気下で 313 nm 光を照射したところ、生成物として図式 1 に示した 2-5 が得られた。コントロール実験により NT の加溶媒分解はまったく起こっていないことが示された。さらに、他のアルコール溶媒中においても同じ生成物が得られた。表 1 に化学光量計を用いて決定された NT の消失の量子収率 (Φ_{NT}) と 2-5 の生成の量子収率 (Φ_{2-5}) を示した。表 1 に明らかなように、NT の直接光分解反応の物質収支はかなり良い。このことは、生成物の二次分解が量子収率測定条件のもとでは無視できることを示している。

気相光化学反応と異なり、液相光化学反応では溶媒かごの存在が反応の効率を決定する上で重要な役割を果たす⁵⁾。Noyes は、溶媒かご内で生成したラジカル対の挙動と反応性を定量的に解析し、二つの構造の異なるラジカル対すなわち接触ラジカル対と溶媒分離ラジカル対が存在することを示唆した⁶⁾。さらに、ヨウ素分子の光解離過程におよぼす溶媒粘度効果から、溶媒かごの構造はラジカル対の反応性を支配する重要な因子になることが示され

5) T. Koenig, H. Fischer, "Free Radicals", Vol. 1, ed by J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York, NY (1973), Chap. 4.

6) R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2042(1955); idem, *ibid.*, **78**, 5486(1956).

4) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **235**, 518(1956).

た⁷⁾。最近、かご内ラジカルの反応性が大きくなると、かご構造のみならずかご壁のラジカルに対する反応性も反応の効率を支配する因子になることが明らかにされた⁸⁾。溶媒かご内におけるラジカル対の反応性を調べるためのモデル反応として光フリース転位が選ばれ、種々の観点から詳細に検討された⁹⁾。光フリース転位反応はラジカル対機構で進行し、1,3- および 1,5-転位体は一重項かご内でのラジカル対の再結合により生成することが確立された。しかしながら、これら二つの転位体を与える一重項ラジカル対が溶媒かごの構造に依存した反応性を示すかどうかは依然として不明である¹⁰⁾。すでに緒言で述べたように、溶媒として同じ水素結合性の極性溶媒であるアルコールを使用すれば、形成される溶媒かごの構造と反応性はほとんど同じであると仮定できるので、かご内ラジカル対の挙動と反応性におよぼす溶媒効果を粘度効果のみに基づいて議論することが可能である。

Φ_{-NT} と Φ_{2-5} におよぼす溶媒粘度効果を議論する目的で、以前の研究²⁰⁾ で提出されたものと同様の図式 2 を提案したい。図

Scheme 2

- 7) D. Booth, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1868 (1960).
- 8) D. D. Tanner, H. Oumar-Mahamat, C. P. Meintzer, E. C. Tsai, T. T. Lu, D. Yang, *ibid.*, **113**, 5397 (1991).
- 9) N. Shimamura, A. Sugimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 281 (1971); S. M. Beck, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1805 (1982); E. Ghibaudi, A. J. Colussi, *Chem. Phys. Lett.*, **94**, 121 (1983); R. Nakagaki, M. Hiramatsu, T. Watanabe, Y. Tanimoto, S. Nagakura, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3222 (1985).
- 10) D. Belluš, "Advances in Photochemistry", Vol. 8, p. 109 (1971).

式 2 に対して定常状態近似を適用すると、式 (1)~(4) が得られる。

$$1/\Phi_{-NT} = (1 + k_d/k_r)(1 + k_{rc}/[k_2 + k_{sr}]) \quad (1)$$

$$1/\Phi_2 = (1 + k_d/k_r)(1 + [k_{rc} + k_{sr}]/k_2) \quad (2)$$

$$1/\Phi_3 = (1 + k_d/k_r)(1 + k_D/k_3)(1 + [k_{rc} + k_2]/k_{sr}) \quad (3)$$

$$1/\Phi_4 = 1/\Phi_5 = (1 + k_d/k_r)(1 + k_3/k_D)(1 + [k_{rc} + k_2]/k_{sr}) \quad (4)$$

表 1 に示したメタノール、2-プロパノール、そしてエチレングリコール中における Φ_{-NT} と Φ_{2-5} を比較すると、粘度の増加とともに Φ_{-NT} , Φ_4 , Φ_5 , および Φ_3 は減少し、 Φ_2 は増加する傾向を示している。メタノールとグリセリンの混合溶媒を用いた粘度効果からも同様の結果が得られた。光フリース転位反応に対して提案されたラジカル対機構に従えば⁹⁾、溶媒粘度の増加は溶媒かごからのラジカルの拡散を抑えるのでかご内ラジカル対の再結合反応の相対速度は大きくなり、結果として Φ_2 と Φ_3 は溶媒粘度の増大とともに大きくなるであろうと予想される。得られた結果はこの予想と一致していない。しかしながら、式 (5) で定義さ

$$\text{かご効果 (\%)} = 100(\Phi_2 + \Phi_3)/(\Phi_2 + \Phi_3 + [\Phi_4 + \Phi_5]/2) \quad (5)$$

れたかご効果は、溶媒をメタノールからエチレングリコールに変えたと 65% から 84% に増加し、メタノールからグリセリン-メタノール (70 : 30 v/v) に変えても同程度 (65%→85%) のかご効果の増大が認められる。一方、プロトン性極性溶媒中における Φ の粘度依存性は非プロトン性極性溶媒中と比較してより顕著であるにもかかわらず、かご効果の大きさ [65% (アセトニトリル), 83% (スルホラン)]²⁰⁾ はほぼ同じである。 Φ_2 と Φ_3 が異なる粘度依存性を示すことが主たる原因であると推測される。 Φ_2 の Φ_3 に対する相対量子収率 Φ_2/Φ_3 を用いて粘度効果を比較するのが適切であると判断し、調べた溶媒中における Φ_2/Φ_3 の値を求めたところ $\Phi_2/\Phi_3 = 1.2$ (メタノール), 1.8 (2-プロパノール), 6.7 (エチレングリコール), 2.0 (30 vol% グリセリン-メタノール), 3.0 (50 vol% グリセリン-メタノール), および 6.4 (70 vol% グリセリン-メタノール) となった。明らかに、溶媒粘度とともにこの相対量子収率は比較の顕著に増加している。さらに、アセトニトリル ($\Phi_2/\Phi_3 = 1.4$) からスルホラン ($\Phi_2/\Phi_3 = 4.7$; $\epsilon_{30^\circ} = 43.26$, $\eta_{30^\circ} = 10.29$ cP)⁹⁾ に溶媒を変えたときの相対量子収率の増加の程度と比較して、アルコール溶媒中におけるそれの方が大きいことがわかる。したがって、転位体 2 と 3 は同一のかご内ではなく、構造の異なる二つのかご内でのラジカル対の再結合反応によって生成すると結論できる。

次に、1,3-転位体 (2) と 1,5-転位体 (3) がそれぞれ接触ラジカル対と溶媒分離ラジカル対の再結合によって生成する機構 (図式 2) の妥当性を、 Φ におよぼす粘度効果に基づいて議論しなければならない。溶媒として同じプロトン性極性溶媒を使用しているので、一重項 NT の失活 (k_d)、一重項 NT 分子内の N-O 結合のラジカル開裂 (k_r)、および接触ラジカル対の再結合による NT の再生 (k_{rc}) と 2 の生成 (k_2) 過程におよぼす溶媒粘度の影響はほとんど無視できると考えられる。式 (1) から明らかのように、粘度が増すと Φ_{-NT} が減少する事実は、溶媒分離ラジカル対の生成速度 (k_{sr}) が粘度の増加にともなって減少しなければ

ばならないことを示している。また、式(2)からこの k_{sr} の低下は Φ_2 の増加をもたらすであろうと予想されるが、得られた結果はこの予想と一致する。調べた溶媒の中で最も粘度の小さいメタノール中で得られた Φ_3 ($=0.064$) と Φ_4 ($=0.076$) あるいは Φ_5 ($=0.080$) が匹敵する大きさをもつことは、式(3)と式(4)の比較から明らかなように $k_3 \approx k_D$ であることを示唆する。さらに、メタノールからエチレングリコールに溶媒を変えると、 Φ_3 と Φ_4 (Φ_5) はそれぞれ 73% と 68% (66%) 減少し、また、70 vol% グリセリン-メタノールに変えた場合には Φ_3 と Φ_4 (Φ_5) はそれぞれ 70% と 67% (70%) 減少しているため、 Φ_3 と Φ_4 (Φ_5) は同程度の粘度依存性を有することが理解できる。これらの結果は、式(3)と式(4)における k_D/k_3 あるいは k_3/k_D がほとんど粘度に依存せず一定値を与えることを支持する。したがって、 k_{sr} の粘度変化に対する依存の度合い $\Delta k_{sr}/\Delta \eta$ が、 Φ_{-NT} および Φ_{2-5} の粘度依存性を支配する重要な因子になる。このように、 Φ におよぼす粘度効果を図式2に基づいて合理的に説明できるので、接触ラジカル対と溶媒分離ラジカル対を含む二つの溶媒かごの仮定は妥当であると言える。もし、1,3-転位体(2)が協奏機構で生成するのであれば、 Φ_2 の粘度依存性は事実上認められないので、プロトン性極性溶媒を用いた粘度効果の結果から *N*, *O*-ジアシル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンの光アシルオキシ転位反応はラジカル対機構で進行すると結論される。

White と共同研究者は、*N*-ニトロ-*N*-メチルアニリンの酸触媒転位反応をメタノールとグリセリンの混合溶媒中で調べ、1,3-転位体の化学収率は溶媒粘度とともに増大するが、1,5-転位体の収率は逆に減少することを観測した¹¹⁾。この粘度効果を説明するために彼らは二つの構造の異なる溶媒かごを仮定し、1,3-転位体と1,5-転位体はそれぞれ *o*-かごと *p*-かご内でのラジカル対の再結合反応により生成することを提案した。前者のかごは接触ラジカル対を含む溶媒かごに、後者のそれは溶媒分離ラジカル対を含む溶媒かごに対応していると考えられる。このように、アルコール溶媒を用いた粘度効果は、少なくとも2種類の転位生成物を与える転位反応の機構を解明するための強力な手段を提供し得るであろう。

同程度の極性と粘度を有するメタノールとアセトニトリル中で得られた Φ の比較から(表1)、NTの反応性はメタノール中の

Table 1 Solvent viscosity effects on the direct photolysis of NT (5.0×10^{-3} M) with 313 nm light at $27 \pm 3^\circ \text{C}$

Solvent	Φ_{-NT}	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5
MeOH	0.219	0.078	0.064	0.076	0.080
2-PrOH	0.172	0.070	0.039	0.061	0.061
EG ^{a)}	0.160	0.114	0.017	0.024	0.027
MeOH-G ^{b)} (70 : 30 v/v)	0.215	0.116	0.059	0.052	0.043
MeOH-G ^{b)} (50 : 50 v/v)	0.174	0.120	0.040	0.044	0.029
MeOH-G ^{b)} (30 : 70 v/v)	0.151	0.121	0.019	0.025	0.024
MeCN ^{c)}	0.150	0.044	0.032	0.012	0.041
Sulfolane ^{c)}	0.104	0.061	0.013	0.011	0.015

a) Ethylene glycol. b) Glycerol. c) Previous results (see Ref. 2 e).

11) W. N. White, H. S. White, A. Fentiman, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4477(1970).

方が大きいことがわかる。両溶媒中ではかご効果の大きさと Φ_2/Φ_3 値が実験誤差内で一致しているので、二つの溶媒かごを構成するメタノール分子とラジカル(図式2に示した $N^\bullet$ と $T^\bullet$)との水素結合相互作用はたとえ起こっていてもラジカルの反応性にはほとんど影響をおよぼしていないのであろう。むしろ、メタノール中では一重項 NT の反応性の目安となる k_1/k_d 値がアセトニトリル中と比べて大きくなっていると考えらるべきである。クロロホルム中における NT 分子のエステルカルボニル基とアミドカルボニル基の伸縮振動に起因する IR 吸収帯は、それぞれ 1765 cm^{-1} と 1675 cm^{-1} に観測される。15 vol% のメタノールを含むクロロホルム中では前者の吸収帯は $1 \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ 程度しか低波数側にシフトしないが、後者のそれは 15 cm^{-1} も低波数側にシフトした。この事実は、メタノール溶媒中で NT 分子のアミドカルボニル酸素とメタノール分子のヒドロキシル基との間に強い水素結合が形成されていることを示す。したがって、この水素結合は励起一重項状態の NT の反応性を高めていると解釈するのが妥当であろう。

3.2 ビレン増感分解反応

非プロトン性極性溶媒のアセトニトリル中における NT のビレン増感分解反応が、一重項励起錯体を經由して進行し転位生成物(2と3)とフラグメンテーション生成物(4と5)を与えることはすでに報告した^{2f)}。この増感反応におよぼす溶媒極性効果の解析から、無極性溶媒中では一重項励起錯体におけるエネルギー移動が優先的に起こり、直接光分解反応に匹敵する量子収率で転位体とフラグメンテーション生成物が得られることが明らかにされた。一方、極性溶媒中では励起錯体中間体における電子移動に由来する生成物4と5が優先的に生成する。もし、極性溶媒のメタノール中でビレン増感分解反応を行えば、主生成物として4と5が得られるであろうと予想される。窒素雰囲気下ビレン ($3.0 \times$

Scheme 3

10^{-3} M) を含む NT (5.0×10^{-3} M) のメタノール溶液に 366 nm 光を照射したところ、生成物 2-5 がそれぞれ $\Phi_2=0.006$, $\Phi_3=0.003$, $\Phi_4=0.013$, および $\Phi_5=0.136$ ($\Phi_{\text{NT}}=0.140$) の量子収率で得られた。この結果は著者らの予想と一致しており、メタノール中における増感反応がアセトニトリル中と同様の図式 3 にしたがって進行することを示している。図式を簡潔にする目的で、最小限必要な反応過程のみを示したので、速度定数 k_d , k_2 , k_3 , k_{RD} , k_{et} , および k_{FR} はそれぞれ対応する過程の全体の速度をあらわすことになる。図式 3 に定常状態近似を適用することによって式 (6)~式 (9) が得られる。

$$1/\Phi_{\text{NT}} = (1 + k_d/[k_2 + k_3 + k_{RD} + k_{et}])(1 + 1/k_t\tau_s[\text{NT}]) \quad (6)$$

$$1/\Phi_2 = (1 + [k_d + k_3 + k_{RD} + k_{et}]/k_2)(1 + 1/k_t\tau_s[\text{NT}]) \quad (7)$$

$$1/\Phi_3 = (1 + [k_d + k_2 + k_{RD} + k_{et}]/k_3)(1 + 1/k_t\tau_s[\text{NT}]) \quad (8)$$

$$1/\Phi_4 = 1/\Phi_5 = (1 + [k_d + k_2 + k_3]/[k_{RD} + k_{et}])(1 + 1/k_t\tau_s[\text{NT}]) \quad (9)$$

Fig. 1 Stern-Volmer plots of $1/\Phi_{\text{NT}}$ (○), $1/\Phi_2$ (□), $1/\Phi_3$ (■), $1/\Phi_4$ (▲), and $1/\Phi_5$ (●) vs. $1/[\text{NT}]$ for the pyrene (3.0×10^{-3} M)-sensitized photolysis of NT with 366 nm light in nitrogen-purged methanol at $24 \pm 2^\circ\text{C}$

Fig. 2 Stern-Volmer plot for the monomer-fluorescence quenching of pyrene (3.0×10^{-3} M) by NT in oxygen-free methanol at $23 \pm 1^\circ\text{C}$

Excitation wavelength=366 nm

I and I_0 refer to the fluorescence intensities at 390 nm with and without NT, respectively

図 1 に明らかなように、 $1/\Phi$ と $1/[\text{NT}]$ の間に満足すべき直線関係が得られたので、直線プロットの切片から NT の消失 ($\Phi_{\text{NT}, \text{lim}}$) と 2-5 の生成 ($\Phi_{2-5, \text{lim}}$) の極限量子収率を決定することができる: $\Phi_{\text{NT}, \text{lim}}=0.208$, $\Phi_{2, \text{lim}}=0.011$, $\Phi_{3, \text{lim}}=0.005$, $\Phi_{4, \text{lim}}=0.018$, および $\Phi_{5, \text{lim}}=0.169$, $\Phi_{4, \text{lim}}$ が $\Phi_{5, \text{lim}}$ と比べて小さいのは、アミジルラジカル ($\text{N}\cdot$) の水素引き抜きと競争して副反応が起こっているためであろう。関係式 $1/\Phi_{\text{NT}, \text{lim}} = 1 + k_d/k_t$ ($k_t = k_2 + k_3 + k_{RD} + k_{et}$) に基づいて一重項励起錯体の反応性の目安となる k_t/k_d 値を 0.26 と見積もることができる。この値がアセトニトリル中で得られた k_t/k_d 値 0.27 と事実上一致することから^{2f)}、一重項励起錯体の反応性はたとえこの中間体とメタノール分子間に水素結合が形成されているとしても、その影響をほとんど受けないものと推測できる。

図 2 に示した NT によるピレン単量体の蛍光消光に対する Stern-Volmer プロットから、消光定数 ($K_{\text{SV}} = k_t\tau_s$) として 230 M^{-1} が得られた。この値は、アセトニトリル中における $k_t\tau_s$ 値 86 M^{-1} と比べて 2.7 倍大きい^{2f)}。ピレン励起二量体と動的平衡にあるピレン単量体の蛍光寿命 (メタノール中 67.6 ns, アセトニトリル中 61.4 ns) を用いて、メタノール, アセトニトリル中における励起錯体生成の速度定数 k_t はそれぞれ $3.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $1.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定された。一重項ピレンと NT が電荷移動性の励起錯体を形成することを考慮すれば^{2f)}、すでに述べた NT 分子のアミドカルボニル酸素とメタノール分子のヒドロキシル基間の強い水素結合は NT の電子受容体としての能力を高め、励起錯体生成反応を促進すると考えるのが妥当である。

Direct and Singlet-Sensitized Photolyses of *N*-(1-Naphthoyl)-*N*-phenyl-*O*-(*p*-toluoyl)hydroxylamine in Protic Polar Solvents

Tadamitsu SAKURAI*, Koichi WADA and Hiroyasu INOUE

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Technology, Kanagawa University;
Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221 Japan*

The direct photolysis of the title hydroxylamine (NT, 1) in protic polar solvents gives rearrangement (2, 3) and fragmentation (4, 5) products (Scheme 1). On raising the solvent-viscosity, the quantum yields for the disappearance of NT(Φ_{-NT}) and for the appearance of 3-5 (Φ_{3-5}) decrease, whereas the quantum yield for the formation of 2 (Φ_2) increases (Table 1). The finding that Φ_2 and Φ_3 clearly exhibit different solvent-viscosity dependence allows us to propose that rearrangement products 2 and 3 are formed by recombination reactions of singlet contact and solvent-separated radical pairs, respectively. A quantitative analysis of the reaction kinetics reveals that the extent of viscosity dependence of the rate for formation of a solvent-separated radical pair is a key factor governing the viscosity dependence of Φ_{-NT} and Φ_{2-5} . On the other hand, the formation of a strong hydrogen bond between the amide carbonyl oxygen in NT and the hydroxyl hydrogen in methanol results not only in enhancement of the reactivity of singlet NT but also in acceleration of the production of a singlet-exciplex intermediate involved in the pyrene-sensitized reaction of NT.