β, γ -不飽和ケトンの光化学

2-シクロペンテニルメチルケトンの $S_1(n\pi^*)$, $T_2(n\pi^*)$, および $T_1(\pi\pi^*)$ の反応性

Kurt Schaffner*

(訳者) 新井達郎**・徳丸克己**

New Results on the Photochemistry of β, γ -Unsaturated Ketones. The $S_1(n, \pi^*)$, $T_2(n, \pi^*)$, and $T_1(\pi, \pi^*)$ Reactivities of 2-Cyclopentenyl Methyl Ketones.

Kurt SCHAFFNER*

(Translated by) Tatsuo ARAI** and Katsumi TOKUMARU**

This is a transcript of a lecture which the author had the privilege to present in November 1978 at several universities in Japan on invitation of the Japanese Society for the Promotion of Science. The lecture was conceived as a progress report on recent work at the Institut für Strahlenchemie and on the preliminaries thereof. The reader is advised to consult the articles by Dauben et al.¹⁾, Houk²⁾, and Schuster³⁾ for comprehensive literature reviews on β, γ -unsaturated ketone photochemistry, and by Schaffner⁴⁾ for a more detailed presentation of the earlier work on 2-cyclopentenyl ketones.

この総説は、筆者が日本学術振興会の招へいにより 1978 年の 11 月に日本を訪問し、そのいくつかの大学で特に機会を与えられて行なった講演をまとめたものである。その講演は Institut für Strahlenchemie で行なった最近の研究および予報的な研究をまとめたものである。読者は β, γ -不飽和ケトンの光化学についての総括的な総説としては、Dauben ら¹⁾, Houk²⁾, および Schuster³⁾ の論文を参考にして欲しい。また 2-シクロペンテニルケトンの初期の研究についてのより詳しい内容については、Schaffner⁴⁾ の論文を参考にして欲しい。

β, γ -不飽和ケトンの光化学反応の特徴は、励起状態の種類によって次の二つの転位経路のうちのいずれかを選択的にひき起こす点である。つまり三重項ではオキサジ- π -メタン転位が起こり、また紫外光の直接照射ではアリル位への 1,3-アシル転位が起こる¹⁻⁴⁾。2-シクロペンテニルメチルケトンは、このような β, γ -不飽和ケトンの典型的な反応を示すことが報告された最初の例の一つである(式 1, $1a-c \rightleftharpoons 2a-c$ (1,3-アシル転位) と $1a-c \rightarrow \text{endo-}3a-c + \text{exo-}3a-c$ (オキサジ- π -メタン転位))

^{5,6)}。その当時までの実験結果から、オキサジ- π -メタン転位は最低三重項状態 (T_1) から起こり、1,3-アシル転位は最低一重項 $S_1(n\pi^*)$ から起こるという説が提唱され、これが数年間の間は広く受け入れられていた。この際、慣習的な仮定、すなわちあるスピン多重度からの反応はその最低励起状態の緩和型から起こるという仮定が考えられていた。しかしこの仮定は必ずしも正確ではない(文献 7-9 参照)。さらにその結果、このようにスピン多重度により光反応が選択的に起こることはこれらのケトンでは S-T 項間交差が無視できることを意味していると仮定されていた。われわれは、タイプ 1 の β, γ -不飽和ケトンに関してはこれらの仮定のいずれも適用できないことを以下に述べることにしたい。

このような考え方が見たところ適用できない場合が、1d のような 2-シクロペンテニルフェニルケトンである¹⁰⁾。このケトンは 77 K において $T(n\pi^*)$ 状態に特徴的なリン光スペクトル ($E_T(o-o) = 74 \text{ kcal/mol}$, $\tau_p = 6.5 \text{ ms}$) を示すので、その最低三重項 (T_1) はフェニルケトン側の $T(n\pi^*)$ 状態であると見なすことができる。またこ

*Institut für Strahlenchemie in Max-Planck-Institut für Kohlen-forschung ()

**筑波大学化学系 ()

**Department of Chemistry, The University of Tsukuba ()

Chart 1

の β, γ -不飽和ケトンの三重項励起状態からは、オキサ- γ - π -メタン転位は観測されない。そのうえ、このケトンの異性化は、一重項および三重項の双方から α 開裂に

よるラジカル対生成 4d を経てもっぱら進行し、この他に完全に協奏的な 1, 3-アシル転位も含めて、分極したラジカル中間体を経る経路の寄与は、あっても非常に小さい。ラジカル対 4d は、再結合すれば 1d と 2d になり、不均化すれば 6d と 7d を生じ、また拡散してフリーラジカルを与える。これらのフリーラジカルが、無秩序に出会ったときには再結合により 1d, 2d, および 5d を生じ、また不均化により 6d および 7d に至る。

そこでこの点から、次の二点に主眼を置いて各々の反応の機構を考えてみよう。すなわち、反応に関与する活性な励起状態の性質（スピン多重度と電子配置）ならびにオキサ- γ - π -メタン転位と 1, 3-アシル転位の分子の機構についてである。まず始めに、オキサ- γ - π -メタン転位、1a-c $\rightarrow$ endo-3a-c + exo-3a-c、の反応について考えられる経路を考察してみよう。1a の反応について式 2 にまとめてあるように、光化学的に許容される完全に協奏的な $[\sigma 2 + \pi 2]$ 過程および段階的な過程の双方ともが形式的には可能である。ジアステレオマーの関係にある endo-3a および exo-3a が速度論的支配により生成する過程として、(antara)-(antara)型および(Supra)-(Supra)型の一段階付加経路を考えることも、また、別個のビラジカル中間体 8a (および 9a) を経由する二段階あるいは三段階の形式の反応を考えることもともに可能である。

2-シクロペンテニルメチルケトンの場合、問題はまだ解決されていない。しかしこれに関連して三つの他のオキサ- γ - π -メタン転位の場合では、段階的経路により反応が進行することを支持する明白な実験的証拠が報告されていることに注意を喚起しておきたい。まず二重結合が β, γ -および α, β -不飽和ケトンの一部になっている 3, 7-ジオキソ-4, 4-ジメチル- Δ^5 -ステロイドを出発物質とするオキサ- γ - π -メタン型転位は必然的にビラジカル 9a に相当する中間体を経て進行することが報告されている¹¹⁾。さらに β, γ -不飽和ケトン 10 ($\rightarrow$ 11+12)¹²⁾ および 13 ($\rightarrow$ 14+15)¹³⁾ から得られたオキサ- γ - π -メタン転位生成物から見て、少なくとも 8a のような中間体が生成している必要があることが明らかである (10 $\rightarrow$ 11+12 の反応で考える二種のビラジカル中間体を式 3 に示した)。

2-シクロペンテニルケトンのオキサ- γ - π -メタン転位に関与する状態が三重項であることについては、三重項増感の結果からみて議論の余地はなかった。CNDO-MO 計算に基づいて簡単な β, γ -不飽和ケトンでは、($\pi\pi^*$) 三重項が T₁ 状態で、しかもオキサ- γ - π -メタン転位に活性であることも提唱された¹⁴⁾。また増感反応の結果から、

Chart 2

Chart 3

1bの T_1 のエネルギーは約72-73kcal/molであり、また $T_2(n\pi^*)$ はアセトンの三重項(80kcal/mol)のエネルギーの2kcal内外にあることが推定された¹⁵⁾。

$T_1(\pi\pi^*)$ 状態がオキシージ- π -メタン転位に活性である

ことを支持する最初の定性的な実験は、スチリル型の13のような β, γ -不飽和ケトンは56kcal/molのように低い三重項エネルギーの増感剤を用いた場合にも、転位を起こすことを示した観察である^{13,16)}。しかしこのエネル

ギーは、スチレンの $S_0 \rightarrow T_1$ の垂直遷移の吸収スペクトルを測定して求めた 61.7 kcal/mol よりもかなり低い¹⁷⁾。そこでわれわれは、シクロペンテニルメチルケトンのおキサージ- π -メタン転位に活性な T_1 状態の性質を、発熱的な三重項エネルギー移動を利用した二つの独立した方法で明らかにした。

最初の試みとしてケトン **16** を選んだ^{6, 18)}。 β, γ -不飽和ケトン **1a-c** と同様に、**16** も直接照射では 1, 3-アシル転位($\rightarrow$ **17**)を起こし、三重項増感ではオキサージ- π -メタン転位($\rightarrow$ **18**)を起こす。予想—これはのちに正しいこ

Chart 4

endo- and - *exo*-**18**

とがわかったが一では、**16** は三重項励起状態においてスチレン構造の二重結合が環により束縛されるため、ねじれによる無放射失活が抑制され、同時に 77 K においてリン光を放出しやすくなるはずである。ただし、たとえば 1, 3-アシル転位とオキサージ- π -メタン転位の反応性が高く、その結果低温でもそれぞれ項間交差および三重項からの発光が抑制されるようなことはないとした場合である。後者のようなことは事実ではなく、実際には **16** は、77 K において $n\pi^*$ 励起するとリン光を発し ($\Phi_P = 0.05 \pm 0.0025$, $\tau_P = 120$ ms, $E_T(o-o) = 59$ kcal/mol), そのスペクトルの形とエネルギーは 1-フェニルシクロペンテンの弱いリン光 ($\Phi_P = 0.003 \pm 0.0015$, $\tau_P = 625$ ms, $\Phi_{ISC} = 0.1$) と重ね合わせることができる。**16** の室温の増感反応では、エネルギー供与体として $E_T \geq 61$ kcal/mol のものを用いた時には、どの場合でも生成する **18** の *endo* 体-*exo* 体の割合が同じである。また量子収量 Φ_{16} と Φ_{18} は、すべての増感剤についてよく似た値を示すが、増感剤のエネルギーが $E_T \leq 59$ kcal/mol となると急速に低下する。このように最低三重項(スチレン型)の $\pi\pi^*$ 三重項が、**16** のオキサージ- π -メタン転位を起こす励起状態であることが確実となった。

Chart 5

それでもまだ、もっと簡単なシクロペンテニルメチルケトン **1a-c** について同様の疑問が残されている。三つの β, γ -不飽和ケトン **1a**, **1d** および **16** のデータを比較すると非常に興味ある結果が得られる(式 5)。励起状態の電子配置と反応の間の関係でたった一つ確かなことは、 $n\pi^*$ 状態(フェニルケトン **1d** の S_1 および T_1)は α -開裂を起こし、それに対して **16** の $\pi\pi^*$ 三重項はオキサージ- π -メタン転位を起こすことである。したがって、これから類推すると、**1a-c** でオキサージ- π -メタン転位を起こす T_1 状態は、 $\pi\pi^*$ 配置が優勢であると考えられ、これは実際に以下の実験により確かめられている²⁰⁾。ケトン **1a** とシクロペンテン²¹⁾は、アセトンのリン光を似たような速度で(それぞれ 2×10^7 , 1.7×10^7 M⁻¹S⁻¹)消光するが、これは飽和ケトン間のエネルギー移動よりも約 10 倍速い²²⁾。この結果²⁰⁾から、アセトンの三重項は、**1a** の場合もシクロペンテン部分に局在化した $T(\pi\pi^*)$ 状態を主に増感し、そこからオキサージ- π -メタン転位が起こると結論しなければならない。この結果はまた、**1a** の場合に疑いもなくエネルギー準位が $T_2(n\pi^*) > T_1(\pi\pi^*)$ であることを示す。

式 5 を再調査してみると、**1a-c** の励起状態の多重度と 1, 3-アシル転位の間の関係についての疑問がわき、また **1d** で見つけられているように、 α -開裂を経由する段階的な 1, 3-アシル転位に対して、協奏的な 1, 3-アシル転位を支持するような機構が当初考えられたこともまた、再検討の必要がある。**1d** の 1, 3-アシル転位は、 S_1 と T_1 の両方から起こり、完全にこれだけではないが、 α -

開裂とそれに続くラジカル対およびフリーラジカルの再結合による経路が優先的である。したがって、1a-cの1,3-アシル転位が、一重項状態からのみ起こるとした考え方について、再考する必要がある。これに代わる考え方を、筆者ら⁴⁾, Dalton²³⁾, SchusterとEngel²⁴⁾が検討し、その結果、項間交差は実際には完全に無視できるわけではなく選択的に $T_2(n\pi^*)$ 状態を生成し、これは T_1 へ内部変換するよりもさらに高い効率で1,3-アシル転位を起こすことを提案した。 T_2 は多くの場合には、使用した増感剤から吸熱的なエネルギー移動によって生ずるようなエネルギーにあるであろう。最初の実験的な試み^{23,24)}とは、励起一重項状態の反応と失活の速度定数の構造依存性の研究である。その結果、 $T_2(n\pi^*)$ からの経路は可能だが $S_1(n\pi^*)$ からの経路も否定できないことが明らかになった。1a-cに関する類似の研究について、もっと有効に検討するためには、まず、ジオキセタン19a,bの熱分解を、つぎに1a,cの光-CIDNPの研究を述べる必要がある。

筆者らは、まず最初にジオキセタンのジアステレオマー19a,bを熱分解すると生ずる1aの $T_2(n\pi^*)$ の反応性について調べた(式6)²⁰⁾。1aの直接照射および増感による生成物の分布(表1)は、1bおよび1cの場合より

Table 1 Direct and Triplet-Sensitized Photolyses of 1a at 25°C. Quantum Yields of Conversion and Product Formation.

excitation	Φ_{-1a}	Φ_{2a}	Φ_{3a}	Φ_{2a}/Φ_{3a}
direct, 313 nm, in cyclohexane	0.65	0.20	0.04	5.0
sensitized by acetone, 254 nm	0.70	0.015	0.46	0.033

も選択性が小さいが、その結果を利用してジオキセタンの実験結果の解析に役立てることができる。19a,bをアセトニトリル中で80°Cに加熱すると、1aのケイ光と同じ化学発光が観測される。この発光が最初の強度の10%以下に減少するときには、90%以上の19a,bが分解して、ギ酸メチルと異性体1a, 2a, および3aが生ずる(割合95.4:1.9:2.7)(式6)。この分解で転位したケトン(2aおよび3a)が生成していることは、ジオキセタンの開裂により一部1aの励起状態が生成したことを示しており、また化学発光収率 $n_F \leq 6 \times 10^{-6}$ は、熱反応により励起一重項ケトンが生成する割合は15%以下であることを示している。換言すれば、19a,bの熱分解により生ずる転位生成物は、もっぱら($\geq 85\%$)ケトンの三重項を経由して生成している。1aの80°Cにおける反応で生ずる転位生成物2aと3aの割合(表2)から、1aのアセトン三重項増感分解とジオキセタンの熱分解を比較すると、1aのアセトン増感反応では、19a,bの熱分解よりも非常に高い割合で3aを生成することがわかる。この結果を説明するには、明らかに1aには反応性の異なる二つの三重項状態が存在し、これらは上の二種の反応経

Table 2 Rearrangement Products of 1a at 80°C.

starting material	excitation	products		ratio of 2a/3a
		2a (%)	3a (%)	
1a	direct, λ 313 nm, in CH_3CN	15.3	5.6	2.73
1a	sensitized, λ 254 nm, in CH_3COCH_3	2.3	74.4	0.031
19a, b	thermal decomposition in CH_3CN	1.9	2.7	0.70

Chart 6

路からは、同一の割合では生成していないと考えることが必要である。アセトン増感では、主として、オキサージ- π -メタン転位を起こす $T_1(\pi\pi^*)$ 状態を生成し、19a, b の熱分解により生ずる励起状態は、少なくとも、 $n\pi^*$ が主なものではないと考えるべきである^{25,26)}。結局三重項過程で生ずる1,3-アシル転位生成物 2a は $T_2(n\pi^*)$ 状態から生成することになる。事実、ジオキセタンの熱分解で得られた生成比 2a/3a は、 $T_2(n\pi^*)$ からの1,3-アシル転位と $T_2(n\pi^*)$ から $T_1(\pi\pi^*)$ への内部変換がほぼ等しい速度で起こっていることを示している。もちろん、ジオキセタンの結果は、1,3-アシル転位が励起一重項状態からも起こる可能性があることを否定するものではない。実際、1a の直接励起により生ずる 2a と 3a の比は、ジオキセタンの熱分解の結果よりもかなり高い。このことは、表2で示した条件下での直接照射では、1,3-アシル転位が、もっぱら $S_1(n\pi^*)$ から起こっていることを強く示している。

この時点では、1,3-アシル転位について残された機構的な問題は、転位過程の本質、つまり、転位が協奏反応として進行するのか、あるいは段階的な反応として進行するのかに関するものと考えられた。この問題は、1,3-アシル転位が $T_2(n\pi^*)$ と $S_1(n\pi^*)$ の二つの励起状態から起こりうるということが明らかになったので、なお複雑になってきた。1c の光化学についての初期の研究で、われわれは、1,3-アシル転位が一分子反応であり、シクロペンテンルおよびアセチルフリーラジカルの再結合は、1,3-アシル転位に重要な役割を果たしていないことを明らかにした。すなわち、 $[D_3]$ -異性体の(±)-20 と (R)-(+)-22 の混合物を光照射すると、 $[D_3]$ -異性体の 20, 21,

Chart 7

および 22 のみが生成し、中間に想定しうるラジカルが無秩序に再結合した場合に予想される $[D_0]$ および $[D_6]$ の生成は認められなかったのである(式7)。しかしそれでもまだ、これらの生成物が、光許容の協奏的なシグマトロピー転位(式8)による以外に、光 α -開裂により生

Chart 8

成したラジカルの溶媒のかご内での再結合(実際1dの場合に一部観測されている¹⁰⁾)により生ずる可能性が残っている。

実際、光 α -開裂とフリーラジカル生成は、1a-c でも起こっており、それは以前に、1c から少量のシクロペンテンル二量体(式9, R-R 参照)が単離されたことから証明された。したがって、これらの β, γ -不飽和ケトンの光-CIDNP を研究すれば、1a-c の1,3-アシル転位の機構を解明するためのよりよい手がかりが得られるはずである。これらの予想は、適当な条件を選べば実験的に完全に適合した²⁷⁾。三種の β, γ -不飽和ケトンの直接照射下では、どの場合にも非常に顕著な光-CIDNP 効果が観測され、さらに温度により CIDNP の位相が完全に逆転することが認められた。このような挙動は、ケトンの光-CIDNP の研究では例がない。アセトン中における室温での 1a-c の三重項増感反応では、出発原料のケトンにも、オキサージ- π -メタン転位した生成物にも顕著な CIDNP 効果は認められなかった。

1c を直接光分解すると、出発原料のケトン、R-H, アセトアルデヒドおよびピアセチル(後者は低温でのみ)の CIDNP 効果が観測された。さらに R_{+H} と $R-R$ が実際に生成していることは、GLC-MS 分析により検出できた。CIDNP 効果は、45—100°C の温度範囲では大きな変化を示さないが、温度を下げていくと連続的に減少し、-18°C 以下ではすべてのシグナルの分極の方向が反転した。

CIDNP および生成物の構造は、ともに式9によってやすく説明できるが、それは飽和脂肪族ケトンについて知られている反応機構に相当している²⁸⁾。反応は、 β, γ -不飽和ケトンが光 α -開裂をして、アシル-アリルラジカル対 $R\cdot R'$ を生成することから始まり、そのラジカ

Chart 9

ル対およびフリーラジカルから反応が起こる。次に示す機構を考えれば、観測された効果は、Kapteins 則²⁹⁾に基づいて計算した結果と一致している。すなわち、 -18°C 以上では、 β, γ -不飽和ケトン、 $R-H$ およびアセトアルデヒドは、励起三重項状態から生成した一重項ラジカル対 $\overline{R\cdot\cdot R'^1}$ からもっぱら生成する。また、 -18°C 以下では、これらの生成物は三重項ラジカル対 $\overline{R\cdot\cdot R'^3}$ から生成し、ビアセチルは $R\cdot\cdot R'^3$ 対から拡散したアセチルラジカル前駆体から生成する。

このように独特な温度効果があることは、温度を下げるにつれて $\overline{R\cdot\cdot R'^3}$ の生成が顕著となり、これは一重項状態からの α -開裂して $\overline{R\cdot\cdot R'^1}$ を生成する経路と競争できるようになり、ついにはこれに打ち勝つようになることを示す。

もちろん、観測された CIDNP 効果は、 $\overline{R\cdot\cdot R'^3}$ 内の反応と $\overline{R\cdot\cdot R'^1}$ から拡散したフリーラジカルの反応とを直接に識別することはできない。しかし、 $\overline{R\cdot\cdot R'^1}$ 由来のフリーラジカルによる寄与が大きい場合の CIDNP は、観測されたものと逆の温度変化を示すはずであり、それは温度の低下とそれによる溶媒の粘度の増加に伴い、 $\overline{R\cdot\cdot R'^1}$ からの拡散は抑制されるはずであるからである^{29, 30)}。したがって、観測された CIDNP の温度依存性は、温度の低下とともに $\overline{R\cdot\cdot R'^3}$ の生成が増加することを反映して

いる。これと一致して、 CH_3OD 中 -54°C での CH_3CHO について、5,400 という CIDNP の強度因子が見いだされたが、これは、十分に確立した三重項ラジカル反応で測定された因子の強度に相当する³¹⁾。

1c およびその反応生成物について、 -20°C 以下および 45°C 以上で認められる CIDNP 効果は、1c の直接励起により生ずる励起状態の主な反応は、 α 開裂により $\overline{R\cdot\cdot R'}$ を生ずることであることを示唆している。しかし、この β, γ -不飽和ケトンにおいて、ラジカル対から 1,3-アシル転位した生成物ができる直接の証拠は CIDNP からは得られないが、その可能性があることは結果と矛盾しない。このことはさらに、1a および 1b の CIDNP の結果により強く支持される。

ここでも再び、急激な温度依存性を持つ強い光 CIDNP 効果の観測を試みることができる。しかしこの場合、スペクトルの向きの逆転はかなり高温 ($\sim 80^\circ\text{C}$) で起こる。1a と 1b の生成物の分布と CIDNP は、式 9 に上げた反応式によって説明できる。ここで、 $\overline{R\cdot\cdot R'}$ は 48°C 以下では主として三重項に由来し、 72°C 以上では主に S_1 に由来する。さらに大切なことは、出発原料のケトン (1a, 1b) の効果と 1,3-アシル転位生成物 (2a, 2b) の効果が同等な程度であることである。このことは、どちらの場合にも両方の化合物が $\overline{R\cdot\cdot R'}$ から同等な効率で生じているこ

とを示しており, 1,3-アシル転位が段階的に進行することは疑う余地がない。したがって, 反応 $1 \rightleftharpoons 2$ への協奏的な段階過程の寄与は小さいに違いない。

以上の解釈のいくつかを支持する確実な証拠が, 三重項失活剤およびラジカル捕捉剤を用いた実験から導かれる。1b の CIDNP 効果の強度は, 1,3-シクロヘキサジエン (0.1—1.0 M) およびナフタレン (0.01—0.04 M) を加えても本質的には影響を受けない。1b の 0.1 M 溶液への 0.05 M および 0.1 M のトリ-*n*-ブチルスタナの添加は, 選択的に二量体 $R \cdot R$ の生成を添加しないときの 10% 以下にまで低下させるが, CIDNP 効果の強度と分極の方向は変わらない。このことは, 25°C では 1b および 2b から (おそらく 1a および 2a から) の光 CIDNP は, フリーラジカルよりはむしろ $R \cdot R^{\cdot 3}$ から生じていること, また, この反応活性な T_2 状態からの α 開裂は非常に速やかに起こるので, 失活剤によって拡散律速的な消光を受け得ないことを示している。

温度効果に関するわれわれの最近の研究²⁷⁾は, 式 10 に示したエネルギー状態および反応機構と矛盾しない。1a-c の S_1 の失活過程として, 温度により活性化された

$R \cdot R^{\cdot 1}$ への α 開裂 (速度定数 $K_a^S(T)$), T_2 への項間交差 (K_{isc}), およびケイ光発光 (K_f) が競争的に起こっている。つぎに, T_2 は α 開裂して $R \cdot R^{\cdot 3}$ を生成 (K_a^T) するとともに, 内部変換して T_1 に遷移する (K_{ic})。そこで $K_{isc} \gg K_a^S(T)$ である“低い温度領域”と $K_a^T(T) \gg K_{isc}$ である“高い温度領域”を, 三つのすべての β, γ -不飽和ケトンについて定めることができる (これらの温度領域ではそれぞれ, T_2 からの反応あるいは S_1 からの反応が優勢である)。

1a および 1c についての予備的なケイ光の研究²⁷⁾から, この図式が正しいことを支持する結果が得られる。温度を 50°C から -190°C に下げるとケイ光の量子収量は, 1a の場合に 8—10 倍に増加し, 1c の場合に 30—40 倍に増加する。この温度依存性の差異は, 予期していたように, 1a と 1c では上に述べたような二種の温度領域に対応する絶対温度が異なることと相応している。

ここで現在の半定量的な CIDNP 理論²⁹⁾は, $K_a^S(T)$ と K_{isc} の相対速度の温度依存性について定性的な理解しか与えないことを指摘しておかなければならない。このように, われわれはまだ, 明確な $K_a^S(T)/K_{isc}$ の比 (すなわち一重項のラジカル対および三重項のラジカル対生成

Chart 10

速度の比) を用いて, CIDNP の分極の反転を定量的に説明することはできない。

ここで以前に報告した二つの結果について若干触れておきたい。1b の光 CIDNP 探索中³²⁾には, CIDNP の温度依存性は考慮に入れず, 25°C で観測した比較的小さな効果は機構的には重要でないと判断していた。そのため, その結果を協奏的な 1,3-アシル転位⁹⁾を支持するものと誤って解釈してしまった。もう一つは, (R)-(+) -1c の光ラセミ化と 20 の 1,3-アシル転位は等しい速度で起こるという発見である⁵⁾。これについては, 1,3-アシル転位に一重項および三重項のラジカル対中間体のいずれかが介在しているかという観点から, 温度効果を調べながら再び活発な再検討を行なっている。この事実、協

奏的な 1,3-アシル転位とも矛盾しないし, アセチルラジカルがシクロペンテニルラジカルの四つのすべての位置を無差別に攻撃するようなラジカル対経路とも矛盾しない。この二つの機構を区別するため, 光学活性な 20 を低温および高温で光照射し, その立体化学を現在研究中であり, また併せて $R \cdot R^{\cdot 1}$ と $R \cdot R^{\cdot 3}$ の挙動の組合わせの相違についても解明できるであろう。

最後に, 1a-c の光化学について, T_1 からのオキシジ- π -メタン転位生成物の生成 (K_{ODPM}) およびその基底状態への無放射失活 (K_d) も含めて, 励起状態の反応速度を用いて定性的に説明することができる (式 10 参照)。1a と 1b の 1,3-アシル転位およびオキシジ- π -メタン転位の生成物比は, -54°C まではいくらか温度依存性がある

ように見える^{27b)}。一つの、おそらくもっとも重要な説明は、観測された傾向は $\overline{R\cdots R}^3$ からの 1, 3-アシル転位生成物の生成の効率が低温で低下することを反映するものであり、これは、他のラジカル停止反応で通常認められるように^{33, 34)}、低温ではラジカル対の不均化と再結合の比が増加することに起因すると考えるものである。また、 T_2 からの α -開裂も T_1 からのオキサージ- π -メタン転位も双方とも、活性化エネルギーを要するとも考えられる。この際、もし前者のエネルギー障壁の方が高ければ、低温では、 K_{IC} したがって K_{ODPM} が K_d^2 よりも優勢であろう。これら二つの因子は、実際には同時に働いているのであろう。

明らかに 1a-c に関するわれわれの最近の結果は^{20, 27)} この分野の他の例についての多数の研究より得られた以上に、これらの β , γ -不飽和ケトンの複雑な光化学を詳細に、定性的に理解することに貢献した³⁵⁻³⁷⁾。現在われわれには、他の β , γ -不飽和ケトンについて、式 10 の図式を適用し得る限界については不明である。最後に、このような考え方で、1a-c と最も類似した構造を持つ 1d および 16 の光化学について、簡単な再評価を進めよう。1d がオキサージ- π -メタン転位を起こさないのは単に $K_{IC} \gg K_{ODPM}$ によるものであろう(1d で三重項状態のエネルギー準位は、 $E_{T_2}(\pi\pi^*) > E_{T_1}(n\pi^*)$ であることを想起して欲しい。式 5 参照)。さらに、両方の β , γ -不飽和ケトンについて、 T_1 状態のリン光放射による失活を式 10 に加えることができるが、それは、77 K では K_d および K_d^2 (1d の場合)、 K_{ODPM} (16 の場合) と競争している。われわれは以前すでに、16 の S $\rightarrow$ T 項間交差が 77 K では 1 に近いこと(1-フェニルシクロペンテンの Φ_{ISC} ³⁸⁾ とこの炭化水素および 16 の Φ_p に基づいて)、および 77-173 K での直接照射では、光反応生成物は得られないことを示した^{6, 18)}。このことは 16 の 1, 3-アシル転位 (S_1 および T_2 の両方から)およびオキサージ- π -メタン転位 (T_1 から)は、ともにその活性化障壁が高いため、この温度では抑制されるが、 K_d および K_p は、この β , γ -不飽和ケトンの失活として競争して起こっていることを示唆している。

謝 辞

数年間にわたってこの研究をやりとげた多くの有能な共同研究者に感謝したい。彼らの名前は適当な参考文献に掲載した。またわれわれのごく最近の研究に関して、Dr. Andreas Henne が一緒に活発に研究し、彼の有能な進め方により、ジオキセタンおよび CIDNP の研究が進歩したことに対して、Dr. Manfred J. Mirbach と Dr. Nancy P. Y. Siew とともに、特別な感謝の意を表したい。

(昭和 54 年 8 月 11 日受理)

文 献

- 1) W. G. Dauben, G. Lodder, J. Ipaktschi, *Top. Curr. Chem.*, **54**, 73 (1975)
- 2) K. N. Houk, *Chem. Rev.*, **76**, 1 (1976)
- 3) D. I. Schuster, "Molecular Rearrangements", P. de Mayo, Ed., Academic Press, 印刷中
- 4) K. Schaffner, *Tetrahedron*, **32**, 641 (1976)
- 5) E. Baggiolini, K. Schaffner, O. Jeger, *Chem. Commun.*, **1969**, 1103
- 6) H.-U. Gonzenbach, I.-M. Tegmo-Larsson, J.-P. Grosclaude, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1091 (1977)
- 7) N. J. Turro, V. Ramamurthy, W. Cherry, W. Farneth, *Chem. Rev.*, **78**, 125 (1978) およびその引用文献
- 8) F. Nobs, U. Burger, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1607 (1977)
- 9) R. Mariaca, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 119 (1979)
- 10) H.-U. Gonzenbach, K. Schaffner, B. Blank, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1741 (1973)
- 11) S. Domb, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 677 (1970)
- 12) B. Winter, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2022 (1976)
- 13) W. G. Dauben, G. Lodder, J. D. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3030 (1976)
- 14) K. N. Houk, D. J. Northington, R. E. Duke, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6233 (1972)
- 15) P. Se. Engel, M. A. Schexnayder, W. V. Phillips, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1157
- 16) W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, W. A. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1786 (1970)
- 17) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1351
- 18) I.-M. Tegmo-Larsson, H.-U. Gonzenbach, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 1376 (1976)
- 19) H. E. Zimmerman, K. S. Kamm, D. P. Werthemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3718 (1975)
- 20) M. J. Mirbach, A. Henne, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7127 (1978)
- 21) R. O. Loutfy, R. W. Yip, S. K. Dogra, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2843
- 22) N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Shore, G. Schuster, H.-C. Steinmetzer, A. Yekta, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 97 (1974)
- 23) J. C. Dalton, M. Shen, J. J. Snider, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5023 (1976)
- 24) D. I. Schuster, J. Eriksen, P. S. Engel, M. A. Schexnayder, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5025 (1976)
- 25) D. R. Kearns, *Chem. Rev.*, **71**, 395 (1971)
- 26) N. J. Turro, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3859 (1975)

- 27a) A. Henne, N. P. Y. Siew, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3671 (1979)
 b) Idem, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 印刷中 (1979)
 28) P. J. Wagner, *Top. Curr. Chem.*, **66**, 1 (1976)
 29) R. Kaptein, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6251 (1972)
 30) T. Koenig, H. Fischer, in "Free Radicals", Vol. 1, J. K. Kochi, ed., Wiley-Interscience, 1973, p. 157
 31) B. Blank, A. Henne, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 920 (1974)
 32) N. Blank, H. Fischer, 引用文献(6)の脚注 7 に引用した未発表の研究
 33) H. -H. Schuh, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2463 (1978)
 34) For a review see M. J. Gibian, R. C. Corley, *Chem. Rev.*, **73**, 441 (1973)
 35) A. J. A. van der Weerd, H. Cerfontain, J. P. M. van der Ploeg, J. A. den Hollander, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1978**, 155
 36) R. S. Givens, W. K. Chae, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6278 (1978)
 37) R. L. Coffin, W. W. Cox, R. G. Carlson, R. S. Givens, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3261 (1979); この原稿の写しを送っていただきました Givens 教授に感謝します。
 38) また次を参照 H. E. Zimmerman, K. S. Kamm, D. P. Werthemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3718 (1975)

会費ご送金方お願い

本年も余す所 2 ケ月となりましたが未だ会費の未納者が多く、会務遂行に支障を来しております。就きましてはこの際、会務が円滑に行なえます様に本年度会費を急ぎご納入下されたくご協力の程お願い申し上げます。

会則で「会員は会費を前納すること」となっております。なお、昭和 53 年度会費 (5,000 円/年) 未納の方はこの際 2 カ年分を併せてお納め下さい。

昭和 54 年度 (1 月 ~ 12 月) 会費

正 会 員	7,000 円/年
学生会員	3,000 円/年

◎ご送金は・現金書留・小為替

- ・振替口座 (東京 0-157690 番 用紙は昨年 12 月号綴込をご利用頂くか、郵便局の窓口でご請求下さい。)
- ・銀行振込 (第一勧銀麻布支店 No. 047-1282642; お振込み前に個人名と会員番号を事務局までご一報下さい。)

◎お願い 銀行振込みをご利用の方は事前に会員番号、氏名、所属等をお知らせ下さい。