アゾ化合物の光誘起電子移動反応

北 村 彰 英*・宮 川 信 一*・唐 津 孝*

Photoinduced Electron-transfer Reaction of Azo Compounds

Akihide KITAMURA*, Nobukazu MIYAGAWA* and Takashi KARATSU*

Recently, photoinduced electron transfer (PET) reactions have been focused on the behavior of radical-ion species. Here, we review the PET reactions of azo compounds, especially azoalkanes. Ground state interactions between azoalkanes and cationic salts have been investigated. On the basis of these results, studies of CT band excitation and PET reactions are developed. There are two types of the PET reactions. One is the electron transfer from the excited molecules of azoalkanes to the ground state electron acceptor molecules, and the other is the electron transfer from the ground state molecules of azoalkanes to the excited electron acceptor molecules.

Products *via* cation intermediates are given from the reactions of acyclic azoalkanes and rearranged products are produced from the reaction of cyclic azo compounds. In many cases, it is known the back electron transfer plays very important role in the PET reaction.

Key words: Azoalkane, Azo compound, Photoinduced electron transfer, Radical cation, Ion radical, Charge-transfer complex, Back electron transfer.

1. はじめに

窒素-窒素二重結合(-N=N-)を発色団として持つアゾ化合物は、古くは染料として知られている。また有機合成などにおいては、熱あるいは光により容易に脱窒素してラジカルを生じるという一般的な性質を利用して、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などがラジカル開始剤として用いられている。

近年では、アゾ化合物の電子供与性を利用した基底状態あるいは励起状態における電子移動反応の研究が盛んに行われており、アゾ化合物のイオンラジカルの挙動や脱窒素後の中間体の挙動に興味が持たれている。

光誘起電子移動反応の過程は、基本的に次の2つが考えられる。すなわち、電子供与体を光励起させ、励起電子を基底状態の受容体のLUMOに移動させる方法(図1a)と、電子受容体を光励起させ空になった受容体のもとのHOMOの軌道に基底状態の供与体の電子を移動させる方法(図1b)である。アゾ化合物の場合、低いイオン化

Fig.1 Model of photoinduced electron transfer.

電位を有するため、基底状態においても励起状態においても一般的に電子供与体として働く。

本稿では、光をキーとしたアゾ化合物、特にアゾアルカン類の電子移動反応を紹介する。まず、基底状態での電子移動反応について簡単に触れ、電荷移動錯体の光反応について述べる。次に、励起アゾ化合物と電子受容体間の電子移動反応について触れ、最後に、励起電子受容体とアゾ化合物間の電子移動反応についてアゾ化合物の構造別に述べてゆきたいと思う。

* 千葉大学工学部 ( )
 * Faculty of Engineering, Chiba University ( )

2. 基底状態での電子移動反応

アゾ化合物の電子移動反応は1985年, Engel, Shineらによって初めて報告された^{1,2)}。熱的にかなり安定な1,1'-アゾアダマンタン(1)と過塩素酸チアントレン($\text{Th}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$)の混合物をアセトニトリルに溶解させると1の脱窒素が速やかに起こる(スキーム1)²⁾。この時の生成物は、実に91%がラジカル由来でなくカチオン由来の化合物であった。1は一電子酸化により脱窒素して、アダマンチルカチオンとアダマンチルラジカルを生じるが、発生したアダマンチルラジカルは $\text{Th}^+ \cdot$ によってさらに酸化されアダマンチルカチオンになるためである³⁾。

Scheme 1

熱あるいは光に比較的安定である2,3-ジアザビシクロ[2.2.2]オクト-2-エン(DBO)の、トリス(*p*-プロモフェニル)アミニウム塩($\text{Ar}_3\text{N}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$)や $\text{Th}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ との同様な反応では脱窒素を起こさず、安定なジアゼニウム塩を形成する(図2)^{4,5)}。

Fig. 2

アゾアルカンのラジカルイオン種は短寿命であるため一般に極低温マトリクス中、 γ -線照射によってESRシグナルを観測するが⁶⁻⁹⁾、1,1'-アゾノルボルナンのカチオンラジカルは $\text{Ar}_3\text{N}^+ \cdot$ 存在下、ジクロロメタン溶液中で観測された¹⁰⁾。このESRシグナルはトリクロロフルオロメタンマトリクス中、 γ -線照射によって得られたものと同一であった。

3. 電荷移動(CT)錯体とその光励起

Kochiらは今まで述べてきた比較的強い酸化剤ではなく、テトラシアノエチレン(TCNE)などでもアゾ化合

物との間で電子移動を起こし、電荷移動(CT)錯体の吸収が観測されることを報告している⁶⁾。このような基底状態における相互作用が確認されると、これら錯体の光反応についての興味が起こる。すなわち、トリメチレンメタン(TMM)の前駆体として知られているジアザビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(DBH)の誘導体2とTCNEとの電荷移動錯体の光分解によって、TMM型のカチオンラジカルを発生させることができる¹³⁾。この反応では3~5の3種類の生成物を与えるが(スキーム2)、錯体の熱分解では5は得られない。このようなTMM型のカチオンラジカル種の挙動は非常に興味深く、今後の研究が待たれる。

Scheme 2

4. アゾ化合物の直接光励起による電子移動反応

環状アゾアルカン類は蛍光を発することが知られている¹⁴⁾。したがって、電子受容体を加えたときの蛍光の寿命あるいは強度を観測することによって、容易に電子移動の速度を知ることができる。

励起アゾ化合物と電子受容体間での電子移動反応では、励起アゾ化合物の安定性、すなわちラジカル分解反応との競争を考える必要がある。このような観点から分解の量子収率が低いDBOあるいは置換DBOを励起電子供与体とする研究がなされている(DBOの分解の量子収率は0.022¹⁵⁾)。置換DBO(6)を四塩化炭素中、直接光分解すると、化合物7と8を得た(7:8=5.7:1)¹⁶⁾。また2-アセトナフテン増感では0.31:1の比で7と8を生成した。これらの結果から、直接光分解によって得られた7と8は置換DBO 6の脱窒素により生成するピラジカ

ルの四塩化炭素との反応生成物ではなく、スキーム3に示すような6と四塩化炭素間の電子移動によって生じた化合物であると考えられる¹⁶⁾。ラジカルイオン対が三重項状態であるとスピンの反転する間にシクロプロピル基の開環反応が起こり、このため化合物8の生成比が高くなる。また、プロモトリクロロメタン中での1-フェニルDBO(PhDBO)の直接光分解は、ピフェニルを含む3種の化合物を与える(スキーム4)¹⁷⁾。これらが、アゾアルカン類の光誘起電子移動反応の研究の先駆けとなる結果である。

Scheme 3

Scheme 4

5. 電子受容型増感剤を用いた光誘起電子移動反応

上記4節で示した電子移動とは異なり、電子受容体を光励起し、アゾ化合物との間で電子移動を起こした反応

を以下に示す。

5.1. 鎖状アゾ化合物

鎖状アゾ化合物の電子移動反応ではアゾ基に対するそれぞれの置換基のラジカル種とカチオン種を与える。対称アゾ化合物であるアゾビス-2-メチル-2-プロパン(9)は、9,10-ジシアノアントラセン(DCA)存在下の光分解(ピフェニル共増感)でスキーム5に示すような分解および溶媒との反応を起こす¹⁸⁾。また、基底状態の電子移動で研究された1,1'-アゾアダマンタン(1)(2節参照)の光誘起電子移動反応も試みられ、発生するアダマンチルカチオンと溶媒であるアセトニトリルとの反応生成物が得られることが明らかにされ、その機構が論じられている¹⁹⁾。さらに、フェニルアゾトリフェニルメタン(PAT)の光誘起電子移動反応では、2,4,6-トリフェニルピリウムテトラフルオロボレート(TPP)を増感剤として用いる場合とDCAを用いる場合とでその生成物の分布が異なることが示された(表1)²⁰⁾。この結果は、脱窒素により生じた中間体カチオンの寿命が、DCAアニオンラジカルあるいはTPPラジカルからの逆電子移動の効率の違いによって異なり、DCA増感分解では逆電子移動の効率が良いため、生成物分布が熱分解、すなわちラジカル開裂と同じになると説明された。

Scheme 5

Table 1 Products yield for decomposition of Ph-N=N-CPh₃(PAT) in MeCN under various conditions.

Product	TPP	DCA	313nm	Δ
PhH	90	87	95	100
9-Phenylfluorene	35	6	4	1
Ph ₃ CH	0	12	11	6
Ph ₃ C-CH ₂ CN	15	25	35	35
p-NCH ₂ C-C ₆ H ₄ -C(H)Ph ₂	0	24	23	22

5.2. 環状アゾ化合物

5員環アゾ化合物であるピラゾリン 10c は、熱分解、直接光分解、三重項増感光分解ではシクロプロペン誘導体 11c のみを与えるが、DCA を用いた電子移動反応では 11c 以外に転位生成物 12c を与える(スキーム 6)²¹⁾。

Scheme 6

フェニル基のパラ位に置換基を導入したピラゾリン 10 (a: MeO, b: Me, c: H, d: CN) は、顕著な置換基効果を見せた。生成物の収率、10 による DCA 蛍光の消光速度定数(k_q)、分解の量子収率、さらには中間体ラジカルカチオンの安定構造(AM1 計算)の結果から詳細な分解機構が明らかになった(スキーム 7)²²⁾。シアノ置換体(d)では、アゾ発色団より電子が移動し生成物を与えるが(Path A)、他の置換体はベンゼン環上の電子が移動している可能性が高く、また中間体のベンゼン環上のスピ密度の高い(ラジカル)部位がパラ位かイプソ位かで Path B および Path C への分配が異なることが報告さ

れている。同じ 5 員環でもシクロプロペン誘導体の前駆体として知られる 3H-ピラゾール 13 は、DCA, TPP を用いた光分解ではいずれもシクロプロペン誘導体 14 を与えるが、TPP を用いた場合にはさらに 14 の分解反応が進行し溶媒(アセトニトリル)付加体 15 を与える(スキーム 8)²³⁾。これらの結果は反応中間体であるラジカルカチオンの安定性が生成物分布に大きな影響を与えるという点で興味深い。

Scheme 8

6 員環のアゾ化合物 16 は、DCA との電子移動では溶媒(アセトニトリルあるいはメタノール)と反応してそれぞれ付加体 17, 18 を与える(スキーム 9)¹⁸⁾。16 に類似のアゾ化合物 19 の DCA 増感によるアセトニトリル中の分解は、溶媒付加体 20 の他に化合物 21, 22 を与えたが、22 の構造は $\geq 95\%$ ee で立体が保持されていた(スキーム 10)²⁴⁾。ベンゼン中での 19 の DCA 分解は生成物の 1 つとしてシクロブタン誘導体を与えたが、これも立体保持

Scheme 7

Scheme 9

Scheme 10

であった²⁵⁾。このことは、アゾ化合物のラジカルカチオンから窒素が脱離する際に C-C 結合の回転よりも閉環反応が速やかに起こるためと考えられる。

5.3. 多環状アゾ化合物

電子受容体を励起してアゾ化合物と電子移動を行う反応は図 3 に示す DBH を含む 4 つの化合物において初めて報告された²⁶⁾。化合物 23 の電子移動反応を例としてスキーム 11 に示す。直接光分解あるいは三重項増感分解生成物である、脱窒素後に直接カップリングした生成

Fig. 3

Scheme 11

物 26a の他に、Wagner-Meerwein 転位生成物 26b が得られる(表 2)。この生成物によって電子移動反応が起きたことが明らかとなった。また、DBH のブリッジに置換基を導入することで中間体であるシクロペンタジイルラジカルカチオンの安定構造を変化させ、生成物の選択性が調べられている(スキーム 12, 表 3)²⁷⁾。この時、電

Table 2 Product distribution of azo compounds decomposed by various method.

Azo	Product ^{a)}	Direct	Triplet Sens	TPP Sens
DBH	a	99.7	99.5	81
	b	0.3	0.5	19
23	a	100	100	6
	b	0	0	94
24	a	99.5	0	89
	b	0.5	0	11
25	a	80	96	0
	b	20	4	100

a) a: coupling product, b: Wagner-Meerwein rearrangement product. See text.

Scheme 12

Table 3 Product distribution (%) of DCA sensitized photolysis of 27.

Azo	28a	28b	29a	29b
27a	13	8	79	—
27b	17	23	14	46

子移動直後のジアゼニルカチオンラジカルが存在の実験的証拠が乏しいことから、置換ハウザンの電子移動反応と比較し、ESR によって位置選択性について議論している²⁸⁾。また DBH 誘導体の各種光分解法、熱分解、光誘起電子移動反応による生成物の比較が詳細に行われている²⁹⁾。さらに DBH 誘導体の光誘起電子移動反応でも電子受容体が異なると、その生成物比が異なることが報告されている(スキーム 13, 表 4)³⁰⁾。

Scheme 13

Table 4 Product distribution (%) of photolysis of 30.

30	Sens.	Solv.	Product distribution (%)			
			31	32	33	34
R ¹ =Me, R ² =	DCA	MeCN	52	48		11
	DCA	CH ₂ Cl ₂	70	30		11
	TPP	MeCN	21	65		14
	TPP	CH ₂ Cl ₂	37	26		37
R ¹ =R ² =Me	DCA	MeCN	46	54		
	DCA	CH ₂ Cl ₂	62	38		
	TPP	MeCN	18	74	8	
	TPP	CH ₂ Cl ₂	40	54	6	

DBO の 2 つの橋頭位をフェニル基で置換したアゾ化合物(Ph₂DBO)の化学的な一電子酸化による反応が行われ^{31,32)}、宮仕、池田らによって光誘起電子移動反応による生成物の収率が調べられ(表 5)、反応機構の比較(スキーム 14)が行われている³²⁾。ここでは中間体カチオンラジカルの過渡吸収が 482 nm に観測されており、またこの反応における DBO 上のフェニル置換基の影響を計算化学によって考察し、さらに電子移動直後のアゾ化合物カチオンラジカルの脱窒素速度と原系に戻る逆電子移動の速度を見積もっている(スキーム 15)³³⁾。これらの詳

Table 5 Product distribution for decomposition of Ph₂DBO.

Method	35(%)	terphenyl (%)
CAN	0	46
electrolysis	0	11
DCA	100	0
Δ	100	0
BP	100	0

Scheme 14

Scheme 15

細な研究によって、DBO 誘導体の光誘起電子移動による反応の機構が明らかになった。

DBH を骨格に持つ多環アゾ化合物も合成されており^{34,35)}、それら化合物の光分解³⁶⁾および光誘起電子移動反応も研究されている³⁷⁾。この電子移動反応では、置換基によって多環構造が残る生成物と環が開裂した生成物が得られる(スキーム 16)。

Scheme 16

6. おわりに

アゾ化合物の光誘起電子移動反応による分解は、中間体の安定構造を変えるような置換基を導入することにより、生成物分布を制御することができる。中間体がラジカルイオンであることから、溶媒によっては溶媒付加反応なども観測される。

環状のアゾ化合物においては脱窒素後の中間体カチオンラジカルへの逆電子移動速度が遅い(中間体の寿命が長い)とき、転位反応などが起こり直接光分解(ビラジカル中間体)とは異なる生成物を生じることがある。鎖状アゾ化合物についても同様のことが考えられ、逆電子移動の効率が低いと主にラジカル由来の生成物が得られ、熱分解や直接光分解の生成物分布と非常に似通った結果になる。このことから、光誘起電子移動反応において逆電子移動の効率は生成物分布をも決めうる非常に重要な因子である。

最後に、近年ではアゾ化合物の *N*-オキシド³⁸⁾の電子移動反応も研究されつつあることを付記しておく^{39,40)}。

今回、反応機構に注目してアゾ化合物の光誘起電子移動反応を述べてきた。しかしながら、有機合成の立場から、環状アゾ化合物の場合、溶媒との環化付加反応が起こり含窒素環状化合物が生成するなど、興味深い反応が見られる。特にこれらの反応で立体が保持されていることから、立体化学が重要である医薬品等の母体骨格の

合成に有用であると考えている。

(平成9年4月2日受理)

文 献

- 1) H.J. Shine, D.H. Bae, A.K. M.M. Hoque, A. Kajstura, W.L. Lee, W.L. Shaw, M. Soroka, P.S. Engel, D.E. Keys, *Phosphorous Sulfur*, **23**, 111 (1985)
- 2) D.H. Bae, P.S. Engel, A.K. M.M. Hoque, D. E. Keys, W.-K. Lee, R.W. Shaw, H.J. Shine, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2561 (1985)
- 3) P.S. Engel, W.-K. Lee, G.E. Marschke, H.J. Shine, *J. Org. Chem.*, **52**, 2813 (1987)
- 4) P.S. Engel, A.K. M.M. Hoque, J.N. Scholz, H.J. Shine, K.H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7880 (1988)
- 5) P.S. Engel, D.M. Robertson, J.N. Scholz, H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, **57**, 6178 (1992)
- 6) DBH in $\text{Cl}_3\text{CF} : \text{S.C. Blackstock, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc.}, \mathbf{109}, 2484 (1987)$
- 7) DBO in $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2 : \text{F. Gerson, X.-Z. Qin, Helv. Chim. Acta}, \mathbf{71}, 1498 (1988)$
- 8) 1,1'-azoethane and 1, 1'-azopropane in $\text{CFCl}_3 : \text{C.J. Rhodes, P.W.F. Louwrier, J. Chem. Res. (S)}, \mathbf{1988}, 38$
- 9) DBO in various freon matrixes : F. Williams, Q.-X. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7887 (1998)
- 10) M.E. Mendicino, S.C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 713 (1991)
- 11) L.R. Corwin, D.M. McDaniel, R.J. Bushby, J.A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 276 (1980)
- 12) M.R. Marzur, J.A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2217 (1982)
- 13) S.L. Painter, S.C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1441 (1995)
- 14) P.S. Engel, D.W. Horsey, D.E. Keys, C.J. Nalepa, L.R. Soltero, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7108 (1983)
- 15) P.S. Engel, *Chem. Rev.*, **80**, 99 (1980)
- 16) P.S. Engel, D.E. Keys, A. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4964 (1985)
- 17) P.S. Engel, A. Kitamura, D.E. Keys, *J. Org. Chem.*, **52**, 5015 (1987)
- 18) T.A. Zona, J.L. Goodman, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6093 (1992)
- 19) T. Karatsu, Y. Ichino, A. Kitamura, W.H. Owens, P.S. Engel, *J. Chem. Res. (S)*, **1995**, 390; (*M*), **1995**, 2100
- 20) N. Miyagawa, T. Karatsu, Y. Futami, T. Kunihiro, A. Kiyota, A. Kitamura, *Bull.*

- Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3325 (1996)
- 21) T. Karatsu, H. Hotta, A. Kitamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1451
- 22) T. Karatsu, H. Itoh, T. Kikunaga, Y. Ebashi, H. Hotta, A. Kitamura, *J. Org. Chem.*, **60**, 8270 (1995)
- 23) 宮川信一, 唐津 孝, 北村彰英, B142, 光化学討論会, 要旨集 p.103 (1996)
- 24) T.A. Zona, J.L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5879 (1995)
- 25) T.A. Zona, J.L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4925 (1993)
- 26) W. Adam, M. Dörr, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1570 (1987)
- 27) W. Adam, H. Walter, G.-F. Chen, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3007 (1992)
- 28) W. Adam, C. Sahin, J. Sendelbach, H. Walter, G.-F. Chen, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2576 (1994)
- 29) W. Adam, U. Denninger, R. Finzel, F. Kita, H. Platsch, H. Walter, G. Zang, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5027 (1992)
- 30) W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.*, **58**, 5316 (1993)
- 31) W. Adam, S. Grabowski, M.A. Miranda, M. Rübenacker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 142
- 32) H. Ikeda, T. Minegishi, T. Miyashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 297
- 33) H. Ikeda, T. Minegishi, Y. Takahashi, T. Miyashi, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4377 (1996)
- 34) K. Beck, A. Höhn, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.*, **117**, 517 (1984)
- 35) K. Beck, S. Hünig, *Chem. Ber.*, **120**, 477 (1987)
- 36) W. Adam, W.M. Nau, J. Sendelbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7049 (1994)
- 37) W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.*, **58**, 5310 (1993)
- 38) P.S. Engel, A. Wu, K.H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4079 (1994)
- 39) S.C. Blackstock, K. Poehling, M.L. Greer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6617 (1995)
- 40) M.L. Greer, H. Sarker, M.E. Mendicino, S. C. Blackstock, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10460 (1995)

書 評

放線菌図鑑

日本放線菌学会 編

朝倉書店 A4判・223 ページ 定価 10,500 円 (税込)

我々は自分自身の「ルーツ」を知ることにより、先祖からの長い歴史に関心を持つと同時に、自身の存在価値を改めて考え直すものである。同様に、研究対象の抗生物質の「ルーツ」である生産菌の形態を知ることができれば、その抗生物質への思い入れがさらに深まり、研究そのものにもことさら熱が入ると思われる。それを可能にしたものが本図鑑である。ますます活発になってきた学際的研究を考える時、抗生物質の構造だけに関心を示すのではなく、生理活性はもちろんのこと、その生産菌にも興味を示すことが重要になってくる。従って、菌学に深い関わりをもつ研究者のみならず、抗生物質を合成

目標とする有機合成化学の研究者にも必携の書であると言える。

本書は、菌学の第一線で活躍する国内外の研究者達の長年の研究成果を日本放線菌学会が精力的にまとめ編集したものであり、471 枚 (55 属, 190 株) の放線菌の電子顕微鏡写真を収録し、英文と和文を併記して簡潔に解説している。菌の分類・同定は一目瞭然であり、これまでに類を見ない珠玉の書である。また、学問を離れて本書を見ても、有名画家の画集に勝るとも劣らない自然の多様な造形美が写しだされており、その美しさに決してあきることがない。

(竜田邦明)