

## アミノナフチルナイトレンの光異性化

東京農工大院BASE  
岡村拓弥, ○赤井伸行, 中田宗隆

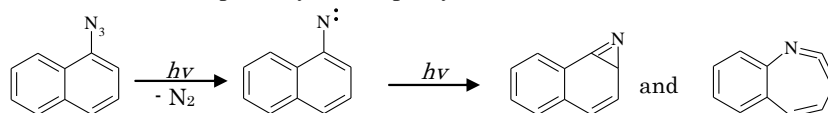
### Photoisomerization of Aminonaphthylnitrene

Takuya Okamura, ○Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata  
*Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering (BASE),  
Tokyo University of Agriculture and Technology*

**【Abstract】** The photoisomerization mechanism of triplet 8-aminonaphthylnitrene ( $^3\text{ANN}$ ) produced from 1,8-diaminonaphthalene isolated in an Ar matrix upon UV irradiation is studied by the combination method of IR spectroscopy and DFT calculation. Although naphthylnitrene is well known to isomerize to a seven-membered cyclic ketenimine upon light irradiation, it is found that  $^3\text{ANN}$  changes to 1,2-dihydrobenz[*cd*]indazole (DBI) by hydrogen-atom migration to make a bond between the two nitrogen atoms by visible-light irradiation ( $\lambda > 580$  nm); its backward reaction is caused by 350-nm irradiation. In addition,  $^3\text{ANN}$  isomerizes to a triplet diimine biradical, 1,8-dihydro-1,8-naphthalenediimine ( $^3\text{DND}$ ), by 700-nm irradiation, while its backward reaction occurs upon 500-nm irradiation. The second stable conformer of  $^3\text{DND}$  among three conformers in relative direction of the two imino groups is detected. Another isomerization from  $^3\text{DND}$  to DBI is also found upon 600-nm irradiation. The wavelength dependences of these photoisomerizations is discussed with their electronic transition energies estimated by the time-dependent DFT calculations.

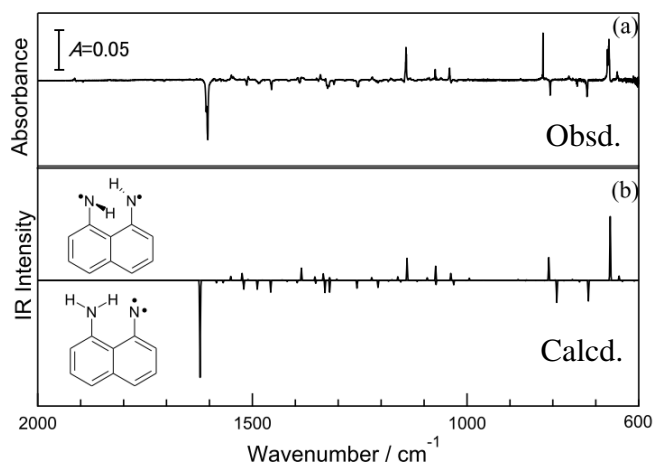
**【序】** 化学反応中間体として重要視されるカルベンやナイトレンの光化学研究は、これまでに低温貴ガスマトリックス単離法を用いて数多く行われてきた。一般に、ナイトレン類はアジド化合物から窒素分子を光脱離させることで合成され、様々な分光測定によって、その構造や反応性について議論がなされている。本研究で対象とした 8-アミノナフチルナイトレン ( $^3\text{ANN}$ ) の骨格構造である 1-ナフチルナイトレンは三重項状態が基底状態であり、1-アジドナフタレンの光分解によって生成する。また、Scheme 1 に示す 7 員環を含む化合物やアジリンへと光異性化する反応機構が知られている[1]。本研究では、マトリックス単離した 1,8-ジアミノナフタレン(DAN)への紫外光照射によってアミノ基から水素原子が段階的に解離する反応機構の解明を当初の目的としていた。しかし、予想に反して  $^3\text{ANN}$  の生成が確認されたことに加えて、類似の 1-ナフチルナイトレンとは全く異なる光反応性を示すことを見出した。本発表では、 $^3\text{ANN}$  を含めて同定した 3 種類の光反応生成物の構造と、それらの間で起こる可逆的光異性化機構について報告する。

**Scheme 1.** Photoreaction pathway of 1-naphthylnitrene [1]



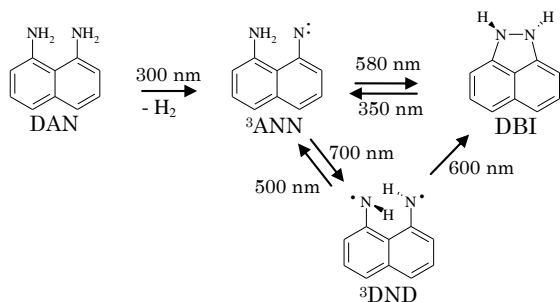
**【実験方法】** 反応物である DAN (東京化成) を約 30 °C で気化させ, Ar ガスで希釈しながら真空チャンバーに導入した. 混合ガスを約 15 K の CsI 基板の上に堆積させることでマトリックス試料を作成した. 赤外吸収スペクトルは FTIR (JEOL, JIR-7000) を用いて, 分解能 0.5 cm<sup>-1</sup>, 積算回数 100 回で測定を行った. 光反応の光源には超高圧水銀灯を用いて, 水フィルターで熱線を除去し, 種々の短波長カットフィルターを用いて照射波長を選択した. 理論計算には DFT 法の B3LYP 汎関数を基底関数 6-31++G\*\* で構造最適化, IR スペクトルおよび電子遷移エネルギーを求めた.

**【結果・考察】** Ar マトリックス単離した DAN に λ ≥ 300 nm の光を照射したところ, <sup>3</sup>ANN など複数の分子種が生成した. これら複数の反応生成物を分離するため, λ ≥ 700 nm の光を照射したところ, 一次生成物のバンドの一部が減少して, 新たな生成物のバンドが出現した. Figure 1a に λ > 700 nm 光照射前後の差スペクトルを示す. 生成物 (上向きバンド) と反応物 (下向きバンド) は理論スペクトル (Fig. 1b) との比較から, ここでの生成物は 1,8-ジヒドロ-1,8-ナフタレンジイミンビラジカル (<sup>3</sup>DND) であり, 反応物は <sup>3</sup>ANN であることが明らかとなった. また, <sup>3</sup>DND は λ ≥ 500 nm の光照射によって <sup>3</sup>ANN に逆異性化することもわかった. <sup>3</sup>DND は 2 つのイミノ基の向きによって 3 種類のコンホマーが存在可能と予想されるが, 本研究では Fig. 1 図中に示す 2 番目に安定なコンホマーのみが検出された.



**Figure 1.** (a) Difference spectrum showing isomerization from <sup>3</sup>ANN into <sup>3</sup>DND upon 700 nm irradiation; (b) Simulated spectrum composed of <sup>3</sup>ANN (down) and <sup>3</sup>DND (upward) obtained at the B3LYP/6-31++G(d,p) level with a scaling factor of 0.98 for all calculated frequencies.

**Scheme 2.** Photoreaction mechanism of <sup>3</sup>ANN



## 【参考文献】

- [1] A. Maltsev et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 237 (2004).  
 [2] T. Okamura, N. Akai, M. Nakata, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 1633 (2017).

さらに, <sup>3</sup>ANN に λ ≥ 580 nm の光を照射したところ, <sup>3</sup>DND とは異なる生成物バンドが出現した. この生成物は窒素原子間で結合形成した 1,2-ジヒドロベンズ[cd]インダゾール (DBI) であることが, 理論と実測スペクトルの比較から明らかとなった. DBI も λ ≥ 350 nm の光で <sup>3</sup>ANN に逆異性化することがわかった. さらに <sup>3</sup>DND から DBI への異性化反応も λ ≥ 600 nm の光で進行することが明らかとなった. その一方で, Scheme 1 で示した 1-ナフチルナイトレンの異性化で報告されているアジリンや七員環化合物は検出されなかった. 本研究で明らかとなった反応機構を Scheme 2 に示す[2].

時間依存 DFT 計算の結果, <sup>3</sup>ANN から異性化のための照射光の波長 700 nm と 580 nm は最低電子遷移エネルギーと第二電子遷移エネルギーに対応していることがわかった. また, <sup>3</sup>DND および DBI からの異性化のための照射光の波長も計算した垂直遷移エネルギーに対応する. これらに基づき, <sup>3</sup>ANN の光異性化機構について議論する.