

**低温アルゴンマトリックス中の
3,5-シクロヘキサジエン-1,2-ジイミンの光環化と光異性化**
(東農工大院 BASE) 氏家賢二, 工藤聡, 中田宗隆

【序】 *o*-キノン構造とそのビシクロ構造の相対的な安定性は、理論的にも実験的にも、興味深い問題である(図 1)。例えば、酸素の場合には *o*-キノン構造は安定であるがビシクロ構造は不安定である。一方、炭素の場合にはビシクロ構造の方が *o*-キノン構造よりも安定である。窒素の場合には、2-アミノフェニルアジドに紫外光を照射すると、*o*-キノン構造である 3,5-cyclohexadiene-1,2-diimine (CHDI) が生成すると報告されている[1,2]。しかし、ビシクロ構造を有する 7,8-diazabicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (DABO) の存在はこれまでのところ確認されていない。本研究では、1,2-ジアミノベンゼンに短波長の紫外光を照射すると、各アミノ基の水素が脱離して CHDI が生成することを確認し、さらに、長波長の紫外光照射による CHDI の光異性化および、光環化反応による DABO の生成について検討する。

【研究方法】 1,2-ジアミノベンゼンをアルゴンと混合して約 16K に冷却したヨウ化セシウム基板にマトリックス単離した。CHDI を生成するために、超高圧水銀灯を用いて紫外光を照射した。CHDI の光異性化、光環化には、光学フィルターを用いて照射する波長を選択した。赤外吸収スペクトルの測定には FT-IR(JEOL、JIR-7000)を用いて、分解能 0.5cm^{-1} 、積算回数 64 回で測定した。光反応生成物を同定するために、Gaussian03 プログラムを使って B3LYP/6-31++G** レベルで、構造最適化、エネルギー計算、振動数計算を行った。

【結果と考察】 1,2-ジアミノベンゼンにフィルターなしで 1 時間紫外光を照射した前後の差スペクトルを図 2(a) に示す。実測のスペクトルで上向きに示したバンドは生成物を、下向きに示したバンドは反応物を表す。生成物として予想される CHDI には、イミノ基の水素の向きによって *cis-trans*(*ct*)、*cis-cis*(*cc*)、*trans-trans*(*tt*) の三つの異性体が存在する。DFT 計算の結果、*ct* は孤立電子対とイミノ基の水素との分子内水素結合により最も安定であることがわかった。さらに、*cc* はイミノ基同士の立体障害から、*tt* はイミノ基の孤立電子対同士の反発から *ct* よりもそれぞれ 8.3 kJ/mol、27.2 kJ/mol 不安定であることがわかった。図 1(b)~(d) には、CHDI 各異性体の計算によるスペクトルパターンを示している。スペクトルの比較から、実測の最

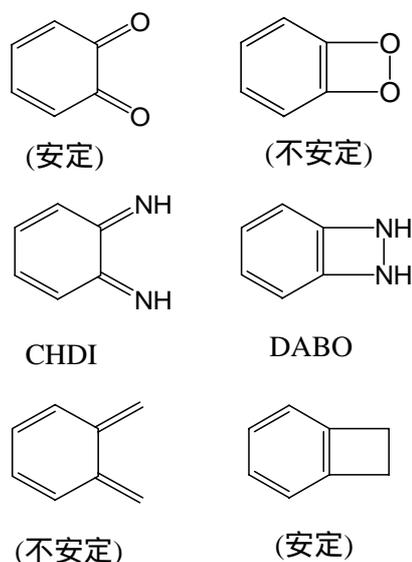


図 1 *o*-キノン構造とビシクロ構造

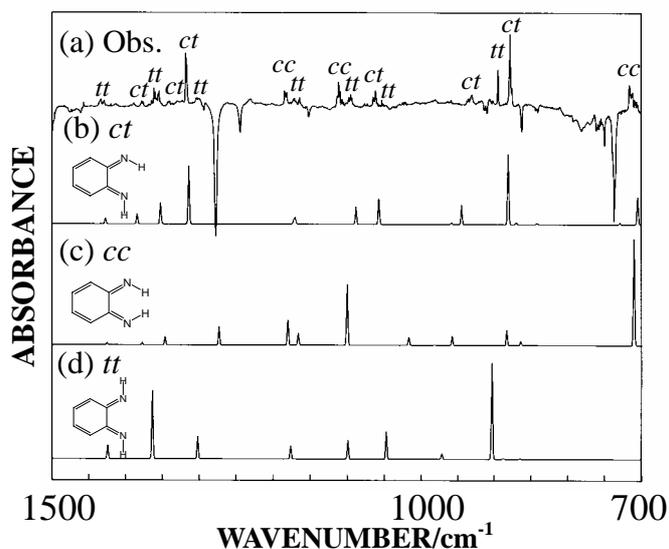


図 2 フィルターなし照射前後の差スペクトル

も強い 878 cm^{-1} 、 1318 cm^{-1} のバンドを最も安定な *ct* に、 716 cm^{-1} 、 1111 cm^{-1} のバンドを *cc* に、 894 cm^{-1} 、 1361 cm^{-1} のバンドを *tt* に帰属した。これらのバンドの帰属は、本質的にはこれまでに報告されたもの[1,2]と同じである。以上のことから、1,2-ジアミノベンゼンに紫外光を照射すると CHDI の三つすべての異性体が生成することがわかった。

CHDI を生成した後に、L42 フィルター ($>420\text{ nm}$) を用いて 90 分間照射した。この照射によって、*cc* が *ct* と *tt* へ異性化することを確認した。次に、UV36 フィルター ($>360\text{ nm}$) で照射すると *ct* から *cc* への異性化が起き、90 分間でほぼ平衡状態に達した。図 3(a) は、さらに UV30 フィルター ($>300\text{ nm}$) で 20 分間照射した前後の差スペクトルである。このスペクトルでは、CHDI に帰属できない新たな生成物のバンドが観測された。図 3(b)、(c) には、CHDI の環化によって生成が予想される DABO の二つの異性体 (*cis* と *trans*) の計算スペクトルパターンを示している。DFT 計算の結果、*cis* 形と *trans* 形は、それぞれ CHDI の *ct* よりも 99.0 kJ/mol 、 121.1 kJ/mol 不安定であることがわかった。計算によるスペクトルパターンとの比較から、実測の 1464 cm^{-1} 、 1018 cm^{-1} 、 831 cm^{-1} 、 792 cm^{-1} の強度の大きいバンドを *trans*DABO に帰属した。また、大きく減少している 894 cm^{-1} バンドは *tt* である。したがって、*tt* の不対電子対同士が照射によって結合をつくり、DABO を生成したと考えられる (SCHEME 1)。*trans*DABO の生成は、UV36 フィルターで照射した時よりも UV30 フィルターの方が効率的であった。なお、*cis* 形の DABO のスペクトルを観測することはできなかった。その理由として、窒素原子に結合した水素原子の反転のトンネル異性化の可能性が考えられる。また、 878 cm^{-1} の *ct* バンドがわずかに減少し、 716 cm^{-1} の *cc* バンドがわずかに増加していることから、*ct* から *cc* への異性化もわずかに起こっていると考えられる (SCHEME 1)。この異性化はすでに UV36 フィルターで光平衡に達した後なので、異性化によるスペクトル変化は小さく、また、あらかじめ L42 フィルターで照射することによって *tt* の量を増加させたので、*tt* から *trans*DABO への光環化によるスペクトル変化を初めて観測できたと思われる。

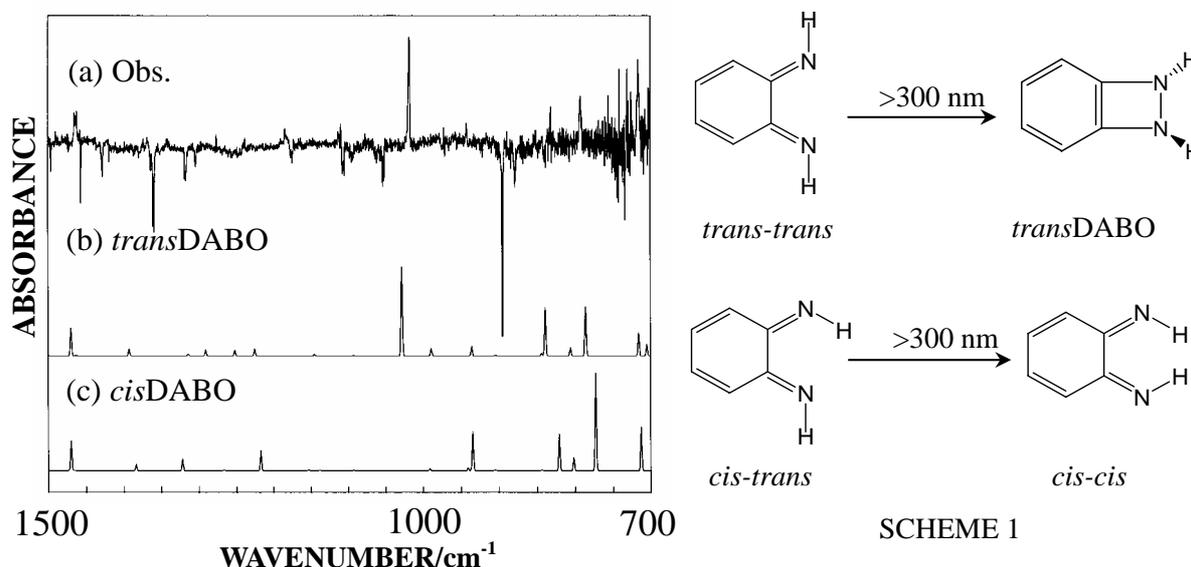


図 3 $>300\text{ nm}$ の照射前後の差スペクトル

【参考文献】

- [1] H. Tomioka, T. Matsushita, S. Murata, S. Koseki, Liebigs Ann., (1996) 1971.
 [2] J. Morawietz, W. Sander, Liebigs Ann., (1996) 2029.