

酸アジドの光分解

The Photolysis of Acid Azides

宗 像 誠 二・菊 池 真 一

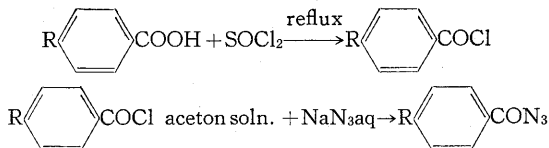
Seiji MUNEKATA and Shin-ichi KIKUCHI

2価炭素化合物カルベン, 1価窒素化合物ニトレンはいずれも, 最外殻に6個の電子をもつ不安定中間体であり, 特異な反応を行なう等の良く似た性質を有している. ところで酸アジドは分解して, 中間体カルボニルニトレンを生成するが, これはただちに転位してイソシアナートとなることが知られている. そこで筆者らはジアゾ化合物のように光分解する含窒素化合物の一種として, 酸アジドを選び, この光分解機構について, いくつかの知見を得たので報告する.

1. 実験方法

(1) 試料の合成

芳香族カルボン酸を過剰の塩化チオニル中で還流, 酸塩化物を得, これとナトリウムアジドとを作用させる常法により, 酸アジドを得た. 合成反応式を示すと以下のとおりである.



(2) 紫外吸収スペクトルの測定

酸アジドのエチルアルコール, *n*-ヘキサンならびにシクロヘキサン各溶液を濃度 10^{-4} ~ 10^{-5} mol/l に調製し, スペクトルの測定を行なった.

(3) ケイ光・リン光の測定

ケイ光は1-2で調製した酸アジド溶液を用いて測定した. リン光は, 1-2の溶液と同一濃度のEPA溶液を調製, 液室温度で測定した.

(4) 光分解

酸アジド溶液をタイコ型石英セル(1 cm, 4 ml)に採取し, これを氷水あるいは恒温水中に浸せき, 光照射した. 光源には1 kW Xe 燈を用いた.

2. 実験結果および考察

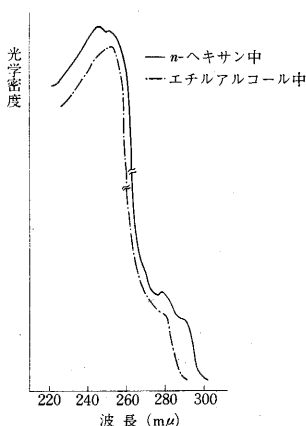
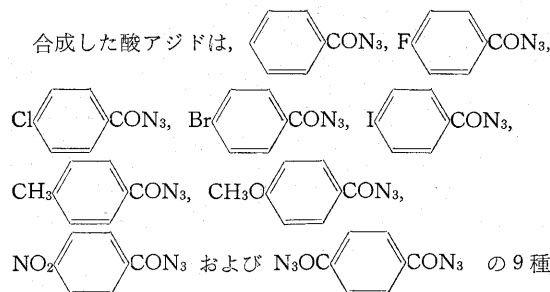


図1 c1ccc(cc1)C(=O)N=[N+]=[N-] の U. V. スペクトル

類である. 以上の酸アジドはいずれも紫外部に吸収を持つ. c1ccc(cc1)C(=O)N=[N+]=[N-] を例に取り図1にその紫外部吸収スペクトルを示す. *n*-ヘキサン中では245 mμに最大吸収を持ち, 280~290 mμに $\epsilon_{245 \text{ m}\mu}$ の1/10~1/100の強度を持つ吸収がある. これら二つの吸収については, 図1に示したように, 溶媒の極性が異なったときの吸収波長の移動のしかた, 並びに吸収強度の違いより前者は $\pi \rightarrow \pi^*$, 後者は $n \rightarrow \pi^*$ 遷移にそれぞれもつづく吸収であると判断した. 各酸アジドの吸収波長を表1に示す.

*p*位に置換基を導入すると吸収波長は, 長波長側へ移動するのがすべての酸アジドについて, 観測されるが, この点は後に詳説する. 以上のような光吸収をする酸アジドの光吸収初期過程はケイ光, リン光の測定で知ることができる. ケイ光の発光はほとんど測定されなかったが, リン光の発光は数個のピークを持つスペクトルとして観測され, 光分解系内に, 三重項状態が存在することが知られた. なおこの三重項状態については後で言及する. 次に酸アジドの光分解の経時変化を紫外スペクトル

で追跡したが, その結果をc1ccc(cc1)C(=O)N=[N+]=[N-]の場合について図2に示す. 図2で明らかなように, 各照射時間の吸収スペクトルは等吸収点を持ちながら変化しており, 等吸収点の存在は酸アジドの光分解反応が副反応無しで進行する事を意味していると考えられる. また光分解生成物は酸アジドの λ_{max} より短波長に ϵ_{max} をもつ物質であることもわかる. このような光分解生成物を生成する機構としては次の諸事実, すなわちシクロヘキサン中で

c1ccc(cc1)C(=O)N=[N+]=[N-]を光分解した場合, その生成物の示す紫

研究速報

表1 酸アジドの吸収波長

酸アジド	吸収波長	
	$\lambda_{n \rightarrow \pi^*} (\lambda_{max}) [m\mu]$	$\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*} [m\mu]$
<chem>c1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	245.5	278~290
<chem>Fc1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	251.0	270~280
<chem>Clc1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	257.5	305~320
<chem>Brc1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	260.0	290~310
<chem>Ic1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	272.5	—
<chem>Cc1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	257.5	288~306
<chem>COc1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	283.0	310~318
<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	260.5	300~310
<chem>[O-][N+]=[N]c1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-]</chem>	261.0	—

外スペクトルは、c1ccc(cc1)N=C=Oのそれと同一であっ

た事、エチルエーテル中で COc1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-] を光分

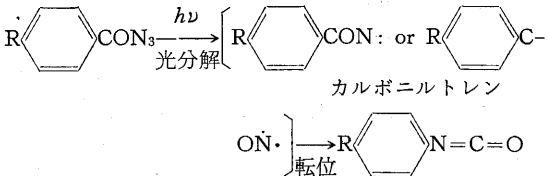
解すると、COc1ccc(cc1)N=C=O の生成があったこと

を示唆する赤外吸収スペクトルが得られたこと、さらに

イソシアナートと活性なエチルアルコールを溶媒として

COc1ccc(cc1)C(=O)ON=[N+]=[N-] を光分解すると、
COc1ccc(cc1)NHCOOC2H5 の示すスペクトルと同一の

赤外吸収を示す生成物が得られたこと等より次に示す機



すなわち、酸アジドは分解して中間体カルボニルトレンを生成するが、この中間体はただちに転位(クルチウス転位)してイソシアナートを生成する機構であり、こ

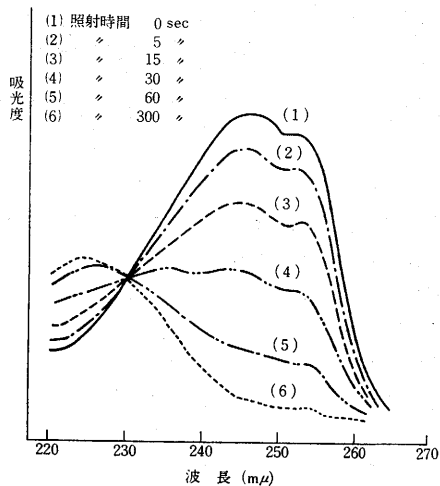


図2 U. V. スペクトルの経時変化

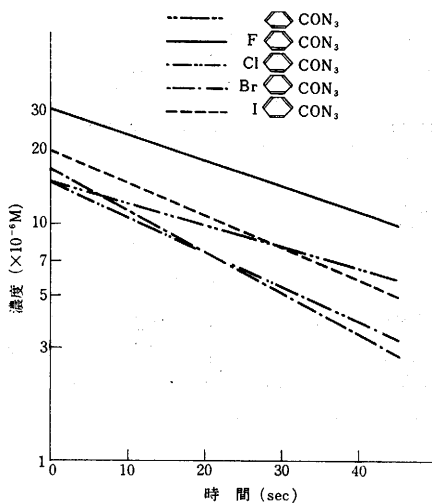
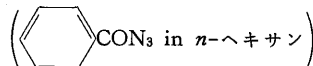


図3 光分解速度

これは酸アジドの熱分解反応で考えられている機構と同一のものである。さらに光分解量と光照射時間の関係を図3に示す。光分解反応は、みかけ上一次反応である。ここで図3は紫外スペクトルの λ_{max} の吸光度変化より求めた結果である。光分解量と光照射時間とに直線関係の成立することは、赤外吸収スペクトルの ν_{N_3} の吸収強度によったときにも成立した。光分解速度定数は、溶媒に独立で、同じ酸アジドについてはほぼ同一の値が得られた。このことは、酸アジドの光分解反応の律速段階が少なくとも転位反応の過程までに存在することを意味する。また、光分解系内に溶存する O_2 は反応速度に顕著な影響を持たないことを確認した。(p45 へつづく)

3. 結論

上記のとおり最初 γ -Feが析出するがこれを冷間加工すると、一種の martensitic な変態により常磁性の γ -Feは強磁性の α -Fe になることが主として磁気測定により知られている。それで第1の可能性を調べるためわれわれは次の実験を行なった。図6(a)に示すようにこの合金は 300°C×25hr 時効、700°C 復元処理では復元曲線は単一の山しか示さない。それ故 300°C×25hr 時効の中間に冷間加工をそう入することにより700°Cの復元曲線がいかに変わるかを調べてみた。もちろん冷間加工を中間に入れたのは、それまでの300°C時効で析出してきた γ -Feを α -Feにかえるためである。その結果は図6(b)に示すように初期にわずかであるが第2の山を生ずるような結果が得られた。このことから復元曲線の第2の山は α -Feの再固溶と考えられそうで、したがってこの合金系の析出過程は高温時効の場合時効のごく初期においても γ -Fe以外にすでにいくらかの α -Feが析出していることになりそうである。これは通常考えられている析出過程とやや異なるのと、またたとえば前記 $\Delta\rho_2'$ が $t=0$ で変曲点前の場合には $\Delta\rho_1-\Delta\rho_2$ が二つの山をもつ可能性もありそうなので、今後さらに詳しい検討が必要であるとする。また転位への優先析出は今のところ透過電顕

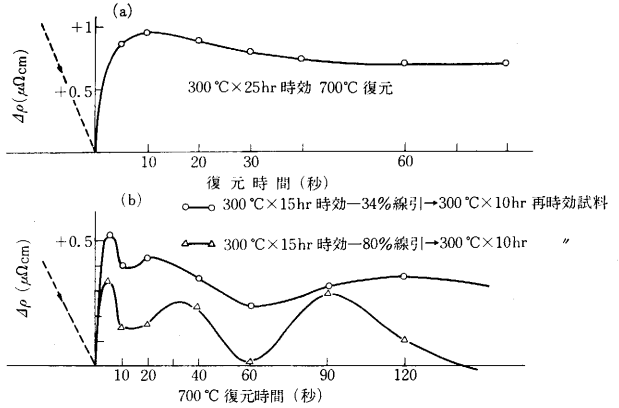


図6 時効の中間に冷間加工を入れた場合の復元曲線の形の变化

によってもあまり観察されないよう⁶⁾である。

(1968年7月29日受理)

文 献

- 1) 西川, 長田, 小林: 日本金属学会誌 30 (1966) 760
- 2) " : 日本金属学会講演発表 (1965.10)
- 3) " : " (1966.10)
- 4) " : " (1968.4)
- 5) W. Köster u. W. Knorr: Z. Metallk. 45 (1954) 350
- 6) 美馬外: 日本金属学会講演概要 (1966.4)

(p. 42 よりつづく)

酸アジドは光によっても熱分解反応と同じ機構で分解するが、この反応はカルボニルニトレンが転位する段階までに律速段階が有る1次反応である。最後に p 位に導入した置換基の効果について述べる。置換基による吸収波長の変化は表1に示したとおりであるが、ハロゲン置換体の λ_{max} における波数と

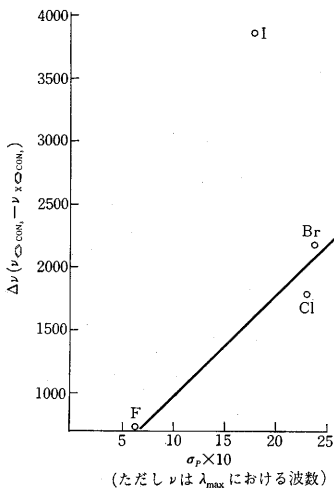
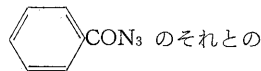


図4 σ_p と波数との関係

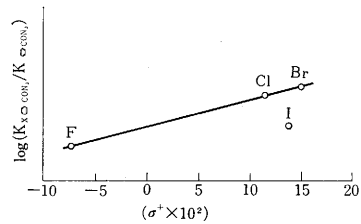


図5 $\log \left(\frac{K_x \text{ (} \text{C}_6\text{H}_4\text{CON}_3 \text{)}}{K \text{ (} \text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 \text{)}} \right)$ と σ^+ との関係

差 $\Delta\nu$ と σ_p との関係は図4に示される。 I が置換基である場合を除いて直線関係が成立しているが、これは導入した置換基の $-M$ 効果が電子遷移の場に対し負の摂動を与えるようなものであることを示している。また反応速度定数と σ^+ との関係を図5に示す。 p 置換体酸アジドの熱分解反応では、図5のごとき関係の成立はなく光分解反応でのみハメット則の成立があることは、酸アジドの光による分解と熱による分解とに相違がある、すなわち光分解は励起状態でおこなうことを示唆しているようであり興味深い。また前述した三重項状態は反応速度が系内に溶存している O_2 の影響を受けないことから光分解生成物のものであると考えられる。現在これらの点については、量子収率の測定を行ない別の見地より検討をしている。

(1968年7月26日受理)