

7. 光化学反応は4員環化合物の簡便な合成法

環歪みを蓄えている4員環化合物

2つの原子が接近するときには原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をしますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷による静電引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない2個の原子間の相互作用は原子間距離を r 、原子により固有の定数を a および b とするとき、Lenard と Jones によって式 7-1 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くはなれた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

$$E_{\text{VW}} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 7-1}$$

4個の原子が結合している中心原子を sp^3 型原子と呼んでいますが、 sp^3 型原子は正4面体の重心にその原子を置くときの正4面体の頂点の方向に他の4個の原子が結合した構造を持っていますからその結合角は 109.5° となります。そして1本の結合に沿ってこの sp^3 型原子を見ると、他の3本の結合はそれぞれ 120° の方向を向いています。エタンはこのような sp^3 型原子同士が結合した化合物で C_2H_6 の分子式を持ち、隣り合う2個の炭素原子に水素原子がそれぞれ3個ずつ結合しています。Newman はエタンに対して図 7-1 に示すように手前の炭素原子を小さな黒色の点で、後方の炭素原子を大きな丸で、6個の水素原子との結合を実線で示すような約束で投影図を描きました。

この Newman の投影法では回転角が明瞭に描き出せませんが、図 7-1 (A) のように回転角が $=0^\circ$ の場合をエクリップスと呼び、隣り合う2個の sp^3 型原子に結合する原子の間の距離は最小になります。図 7-1 (B) のように $=60^\circ$ のときをスタaggerドと呼び原子間距離は最も大きくなりますが、さらに、 $=120^\circ$ ではエクリップスの状態に戻ります。当然2個の sp^3 型原子に結合する原子の間に働く相互作用も変化しますから、エネルギー的な不安定化の大きさも回転角により変化します。炭素-炭素結合に沿って回転させるときに、エタン分子の水素原子の相互の距離が変わりますから、原子間の相互作用も異なってきます。このように sp^3 型原子同士が結合し、その結合軸に沿って回転する時に発生する原子同士の相互作用

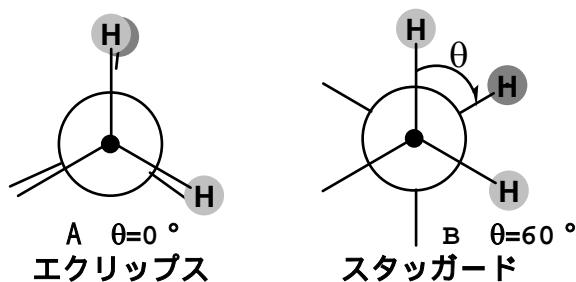
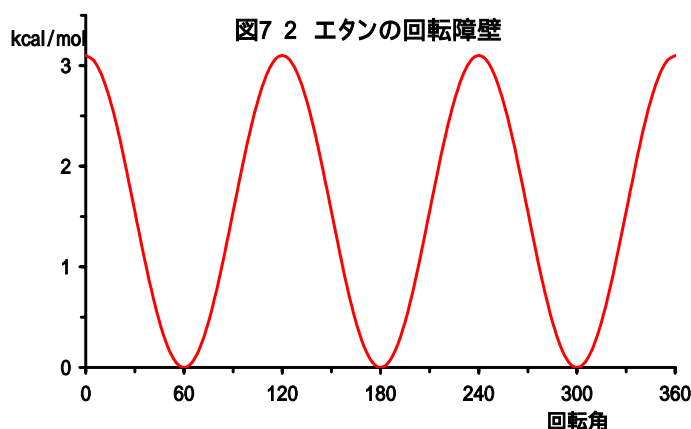


図7-1 エタンのNewman投影図

による不安定化を回転障壁と呼んでいます。図 7 - 2 にはエタンの回転角を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これにより最もスタガード型で最も安定になり、エクリップス型の際には水素原子同士が近付き過ぎるために約 3kcal/mol 不安定になります。



sp^3 型原子は結合角が 109.5° のときに結合している 4 個の原子が互いに最も遠い位置になりますから、原子の間に働く相互作用も小さくなり安定になります。また、2 重結合を構成する原子は電子を 1 個持ち、平面構造で結合角が 120° の時に結合している 3 個の原子間に働く相互作用は最も小さくなります。同じように、3 重結合を構成する原子は電子を 2 個持つ直線構造を取り、結合角が 180° の時に結合している 2 個の原子間に働く相互作用は最も小さくなります。結合角がこれらのそれぞれの角度を保つ時に最も安定で van der Waals 力などの相互作用が小さくなりますが、これより大きな結合角でも小さな結合角でも原子間の相互作用が大きくなる歪みが掛かり不安定になります。

環状の構造を持つ原子数 6 の化合物はすべての結合がスタガード型に結ばれていても結合角を 109.5° に保つことが出来ますから、van der Waals 力などの相互作用が小さくなり最も安定でほとんど歪みを含んでおりません。平面正五角形の内角は 108° ですから sp^3 型原子の安定な結合角 109.5° に極めて近い角度ですが、原子数 5 の環状化合物がそのような構造を取りますと、それぞれの結合がエクリップス型になり歪みが残ります。そのために実際の 5 員環化合物では多少結合角に歪みが生じますがスタガード型になるような構造をしています。同じように平面四角形の内角の総和は 360° ですから、原子数 4 の環状化合物の結合角は約 90° になっています。その上それぞれの結合はエクリップス型になりますから、4 員環化合物は大きな歪みを含んでいます。さらに、三角形の内角の総和は 180° ですから、環状の構造を持つ原子数 3 の化合物の結合角は 60° まで小さくなっています。しかも、これら 3 個の原子は互いにエクリップス型に結ばれますから、4 員環化合物よりもさらに大きな相互作用が生じ大きな歪みを含むことになります。

ほとんど歪みを含まないと考えられる鎖状飽和炭化水素の CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱は約 156 kcal/mol と見積もることができます。結合角や回転角の影響を調べる意味で炭素数が 3~14 の環状飽和炭化水素の燃焼熱と CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱を表 7 - 1 にまとめて掲げますが、炭素数 6 の環状飽和炭化水素であるシクロヘキサンの CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱が 157.4 kcal/mol と見積もることができますから、別段の環歪みを含んでいないこと

が分かります。これに対して、炭素数 5 のシクロペンタンでは環歪みを含むために、CH₂の1個当たりの燃焼熱がわずかながら増加します。さらに、炭素数が3と4の環状飽和炭化水素では結合角を小さくして環を結ぶために大きな環歪みを含むことになり、CH₂の1個当たりの燃焼熱は格段に大きくなっています。反対に、環が大きくなり炭素数7~13の環状飽和炭化水素においても、CH₂の1個当たりの燃焼熱の値から、若干の環による歪みが観測されることを付け足しておきます。炭素数14のシクロテトラデカンではCH₂の1個当たりの燃焼熱が157.4 kcal/molと見積もることができ、もはや環の大きさが十分に大きいために鎖状の化合物と類似の性質を示しています。

表7-1 環状飽和炭化水素の燃焼熱

炭素数 n	燃焼熱 kcal/mol	燃焼熱/n kcal/mol	環歪み kcal/mol
3	499.8	166.6	9.2
4	655.8	164.0	6.6
5	793.5	158.7	1.3
6	944.4	157.4	—
7	1108.1	158.3	0.9
8	1268.8	158.6	1.2
9	1429.2	158.8	1.4
10	1586.0	158.6	1.2
11	1742.4	158.4	1.0
12	1892.4	157.7	0.3
13	2051.4	157.8	0.4
14	2203.6	157.4	0.0

鎖状の原料物質から、このような環状の物質を生成するためには、新たに結合を形成するための反応エネルギーのほかに、環歪みのエネルギーもあわせて要します。例えば、炭素4の鎖状化合物から環状の化合物への変化には環歪みに相当する26.4 kcal/molのエネルギーを余分に与えなければなりませんから、4員環化合物を合成することはかなり困難を伴います。逆に環状化合物から鎖状化合物への変化においては、環の開裂に伴い環歪みとして含まれていたエネルギーを放出します。いいかえれば、3員環化合物や4員環化合物は不安定で大きな化学エネルギーを環歪みとして蓄えていると考えることができます。

容易に光エネルギーで生成する4員環化合物

結合エネルギーの2倍に相当する光エネルギーを持つ紫外線あるいは可視光線を吸収するとき、共有結合を形成している電子の1個が不安定な軌道に移り励起状態になります。2重結合が光を吸収するときには、結合が変化しないままで結合のみが励起状態になりますから結合距離にあまり変化が起こりません。当然光エネルギーを吸収した電子は不安定な軌道に移動して励起状態になり反発力が働きますが、結合が残っていますから結合距離を変化させることができません。そのため、軌道の相互作用が小さく反発力の減少するように結合軸に沿った回轉異性化が起こり、軸方向が直行して電子の相互作用し

ない原子の状態に変化します。このようにして結合が切断されて生じる2個のラジカルは原子の状態ですから反応性が高く、近くにある原子や結合と相互作用をして異なる結合を作ります。

光励起により生じたラジカルの近くに炭素=炭素2重結合があれば、2重結合の1個の電子と反応性の

高いこのラジカルが相互作用をして新しい結合を形成します。さらに別の炭素=炭素2重結合が近くに存在すれば、この結合形成により取り残された電子が次の新しい結合を形成しますから、炭素=炭素2重結合が3つ連結したことになります。しかし、末端には電子が未だに取り残されていますから、この炭素=炭素2重結合が連結する反応は無限に繰り返され、炭素原子が長く鎖状に繋がる重合反応が進行します。

また、光励起により生じたラジカルの近くに炭素=炭素2重結合があれば、2重結合の1個の電子とラジカルが相互作用をして新しい結合を形成しますが、取り残された電子が未だ結合していない他方のラジカルの近くに存在しますから、残された電子同士で相互作用して新しい結合を形成することもあります。結果として、光照射することにより図7-3に示すように、重合反応ばかりでなく2個の2重結合から4員環化合物を生成する光環化反応も進行します。

1929年にFlemingは青黴から単離精製したペニシリンGとペニシリンNが抗生物質として画期的な効果を示すことを明らかにしました。その後、活発な抗生物質の研究がなされて、図7-4に示すペニシリン系とセファロsporin系

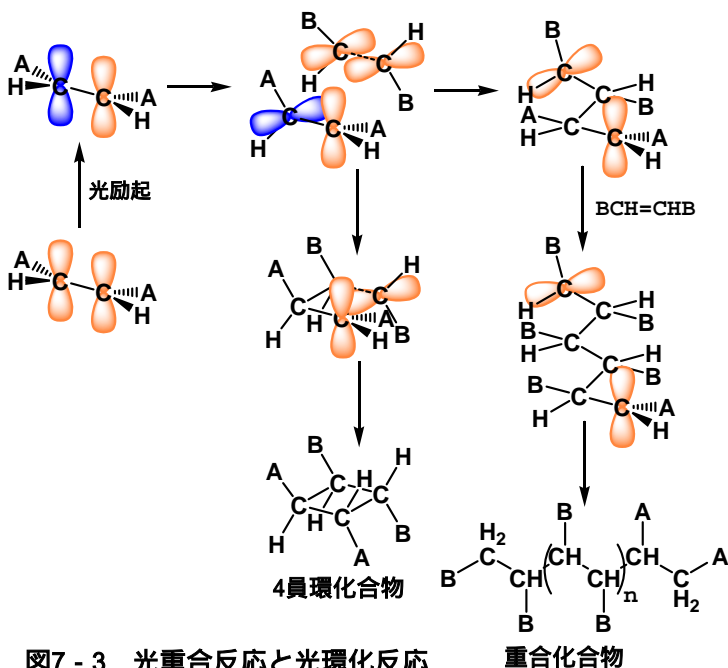


図7-3 光重合反応と光環化反応

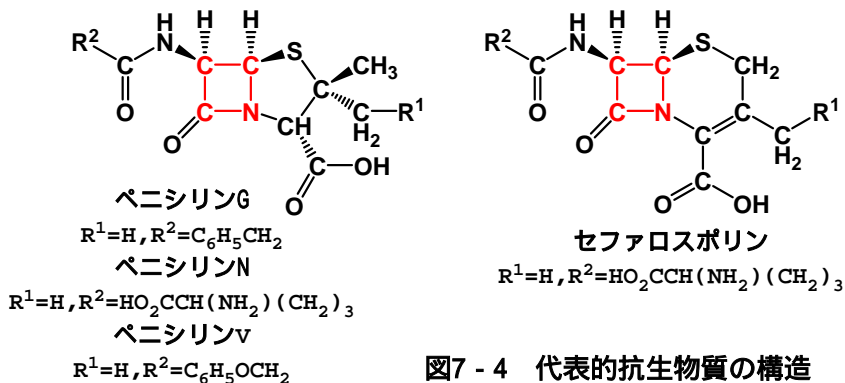


図7-4 代表的抗生物質の構造

の基本骨格を持ち、 R^1 と R^2 に種々の原子団が結合する抗生物質が次々に開発されましたが、それらの分子構造から抗生物質の生理活性部位がラクタムと呼ばれる4個の原子で構成されている環状アミドと結論されました。前節で考えたように、4員環化合物は大きな環歪みを含んでいますから、調製することが困難で合成する方法は限られていますが、2重結合に紫外線を照射することにより励起して生じたラジカルから4個の原子で構成されている4員環化合物も比較的容易に合成することができ、比較的効率よい合成方法として広く用いられています。この光環化反応はペニシリンやセファロスポリンなどの抗生物質の効率的な製造方法として広く研究されています。紫外線を照射することによる4員環化合物の生成はこのように人類に貢献する場合だけではなく、

世界中で研究している多くの化学者の中で悪戯好きの化学者が、2重結合に紫外線を照射することにより励起して生じたラジカルから、4員環化合物を比較的容易に合成する方法を用いて、種々の面白い骨格を持つ化合物を合成しました。例えば、図7-5に示すように3角柱の骨格を持つプリズマン(プリズムの形をした炭化水素)や立方体の骨格を持つキュバン(立方体の意味のキューブの形をした炭化水素)を合成しました。これらの化合物の研究は直接人類に貢献するとはあまり思えませんが、著者も出来れば挑戦したくなる夢のある研究と思われます。

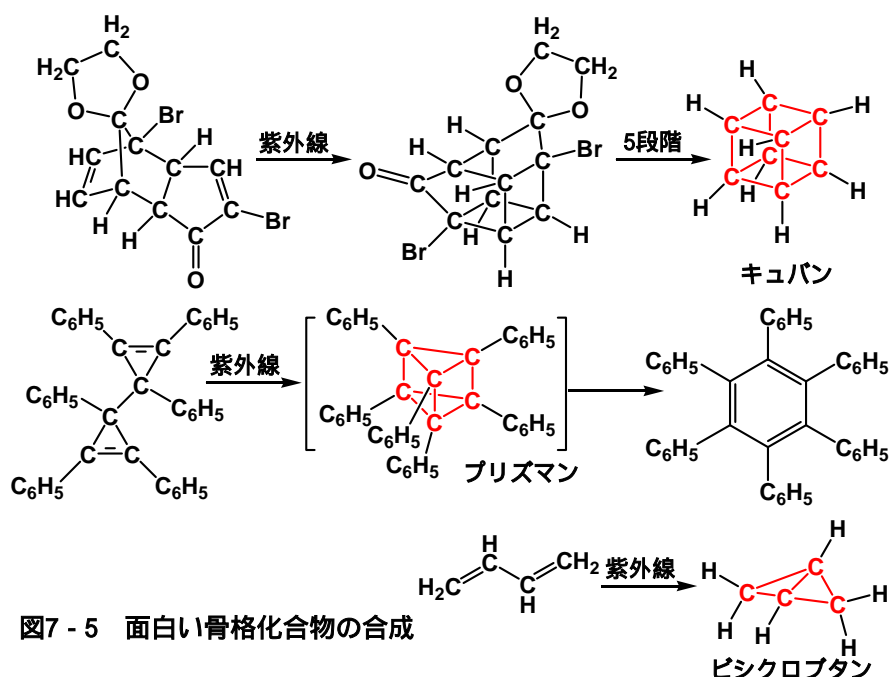


図7-5 面白い骨格化合物の合成

逆に、紫外線を照射することによる4員環化合物の生成が人類に害を齎すのではないかとされることもあります。人類を含めてすべての生物にとって最も重要なDNAはデオキシリボースとリン酸からなるポリエステル鎖上に、アデニンとグアニンとシトシンとチミンの4種の塩基物質が図7-6に示すようにデオキシリボースの部分に結合した物質で、その4種の塩基物質の並び方でその生物が過去からの進化の過程などの情報が記録されて

います。さらに DNA はこのポリエステルの 2 本の鎖が螺旋状に絡んだ立体構造をしていますから、4 種の塩基物質は非常に近接した位置に固定されています。これらの塩基物質が損傷したり立体構造が変化しますと、DNA の役割に異常が起こり、正常な生命の維持や子孫の増殖が不可能になり、時として突然変異を引き起こします。

重要な役割を持っているこれら 4 種の塩基物質の中で、2 重結合を持つチミンは 265nm に極大吸収を持っていますから、紫外線を吸収して光励起します。フラスコの中でチミンに紫外線を照射しますと、図 7-7 に示すように光励起したチミン分子の近くにある別のチミン分子との光環化反応が進行することが見出されています。DNA が紫外線に晒されると DNA に結合したチミンが光励起し、近くに位置する別のチミンとの間に 4 員環を形成してしまい、塩基物質の性質が変わり 2 本の鎖の絡み方が乱れて、立体構造が変化すると考えられます。当然、本来の DNA の働きも変わってしまいますから、生物にとっては望ましいことではありません。オゾン層の発達していなかった太古の昔には太陽からの強い紫外線が地表に到達していましたから、全ての生物は陸上に生活することができず、海中に棲息していたと考えられています。約 4 億年前に上陸した生物も紫外線の危険に晒されていました。人類は紫外線に晒されると、日焼けしてメラニンと呼ばれる紫外線に対して安定な黒色の物質を皮下に形成し、体内の DNA を紫外線から防護しています。

2 重結合に紫外線や可視光線を照射することにより励起して生じたラジカルから 4 員環化合物が比較的容易に生成します。この光環化反応は抗生物質の合成のように人類に貢献する場合がありますが、

害を齎す場合もあります。特に、波長の短い紫外線は大きな光エネルギーを持っていますから大きな影響を与えません。

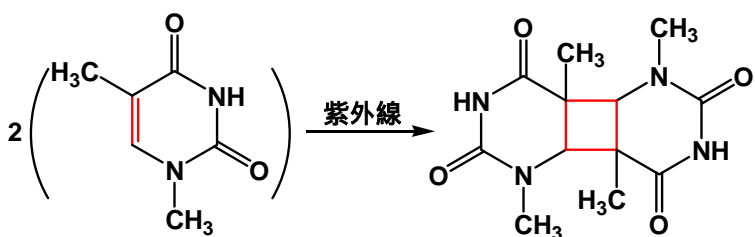


図7-7 N-メチルチミンの光化学反応

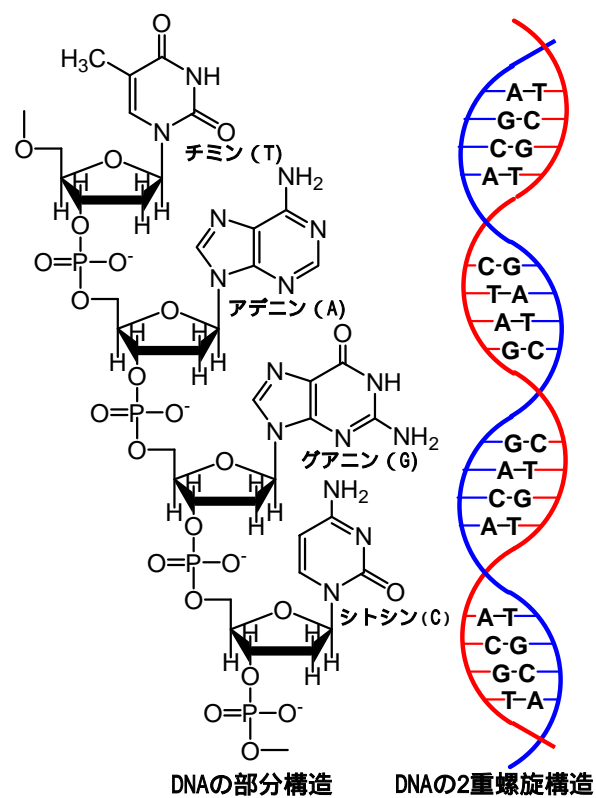
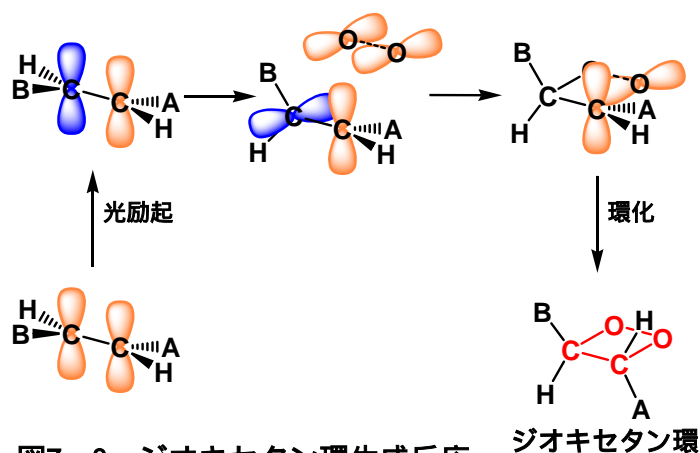


図7-6 核酸塩基とDNAの構造

4 員環の分解で蛍は光る

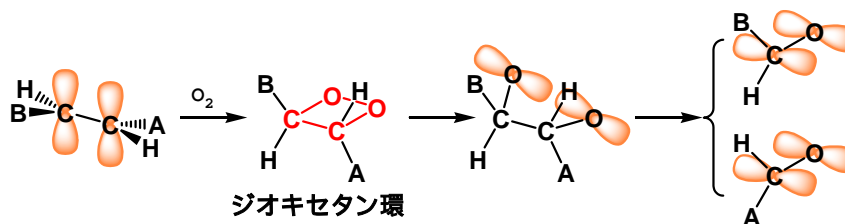
2重結合に紫外線や可視光線を照射することにより光励起して生じたラジカル付近に炭素=炭素2重結合があれば、2重結合の1個の電子と反応性の高いこのラジカルが相互作用をして新しい結合を形成しますが、この結合形成により取り残された電子が未だ結合していない他方のラジカル付近に存在しますから、残された電子同士で相互作用して新しい結合を形成します。同じように光励起により生じたラジカル付近に酸素分子が存在していれば、図7-8に示すような光環化反応により、隣接した酸素原子を2個含む4員の原子からなるジオキセタン環の化合物を生成します。

平均的に約 83kcal/mol と見積もられている炭素-炭素単結合の結合エネルギーと比較して、過酸化水素の酸素-酸素単結合は極めて小さな 49.5kcal/mol の結合エネルギーしか持っていません。ジオキセタン環は酸素-酸素単結合も持つ4員環化合物ですから、酸素原子同士の結合によるエネルギー的安定化が比較的小



さく、しかも他の4員環化合物と同じように大きな環歪みを含んでいます。図7-9に示すように、ジオキセタン環の酸素-酸素単結合は比較的容易に開裂して2個の酸素ラジカルに変化しますが、ここで生じた2個の酸素ラジカルは極めて反応性が高く不安定ですから、隣接している炭素-炭素結合を切断して2個の炭素=酸素2重結合を形成すると思われます。このとき4員環の持つ大きな環歪みのエネルギーが放出されると考えられます。

実際、炭素=炭素2重結合を持つ物質に酸素分子が反応してジオキセタン環が生成し、その後環開裂反応が進行して炭素=酸素2重結合を持つ2つの物質に変化する反応が自然界や人間生活の中に広く認められます。例えば、豆類や木の実や魚に含まれる油脂はヨウ



素価が高く、不飽和脂肪酸のグリセリンエステルを多く含んでいるため、炭素=炭素 2 重結合を多く含んでいます。当然、炭素=炭素 2 重結合は大気中に存在する酸素と反応して、中間にジオキセタン環化合物を經由して、炭素=酸素 2 重結合を持つ 2 つのアルデヒドに変化します。オレイン酸やリノール酸などの不飽和脂肪酸を多く含む油で揚げ物をした時にも、同じような炭素=炭素 2 重結合の酸素による酸化が起こります。これを油やけと呼んでいますが、食物中の油が変性してしまい油臭くなって味が落ちます。一般に即席ラーメンは麺を揚げてありますから、不飽和脂肪酸を含む油を多く含んでおり、長時間放置すると油やけを起してしまいます。そのため、空気の透過し難いもので包装したり、脱酸素剤を内蔵させて酸化を遅らせていますが、賞味期限を越えないようにすることが良いと思われれます。

また、このような炭素=炭素 2 重結合を多く分子内に持つ不飽和脂肪酸は鰯や鰯や鯖や秋刀魚などの油脂中に多く含まれていますから、漁獲後の時間の経過とともに、これらの青い魚の中には悪臭を持つアルデヒドが多く生成してしまいます。結果として生臭さが急増し、味が悪くなりますから、鮮度が極めて重要になってきます。しかし、炭素=炭素 2 重結合は先に考えたように、日光が当たりますと重合反応が進行してプラスチック状の大きな鎖状分子を作ります。鰯や鰯などの青い魚は不飽和脂肪酸のグリセリンエステルを多く含みますから、空気に曝しながら太陽の光に照らして干しますと、油脂が重合して魚の表面に皮膜を作ります。このようにしてできた皮膜は魚と空気の接触を遮断しますから、悪臭を持つアルデヒドの生成を抑え、鰯や鰯の味や香りの劣化を防ぎます。干物はこのような化学変化を巧みに利用した魚を美味しく保存する技術で、特に鰯や鰯や鯖や飛魚などの青い魚の干物が全国各地で作られてきましたが、これは必要から生まれた先人の賢い知恵と思われれます。

このような炭素=炭素 2 重結合を含む物質が酸素酸化により、中間にジオキセタン環化合物を經由して、炭素=酸素 2 重結合を持つ物質に変化する反応を利用する優雅な生物もいます。蛍は図 7 - 10 に示すような蛍ルシフェリンと呼ばれる物質を体内に持っています。

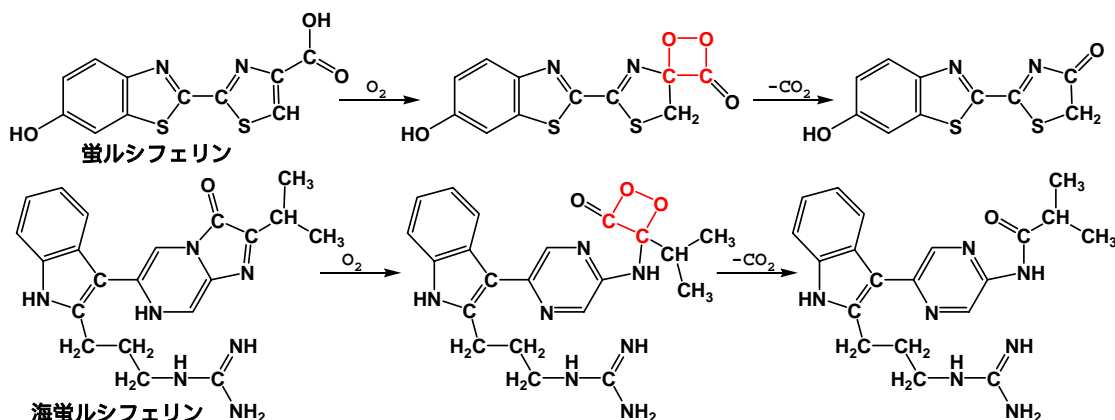


図7 - 10 蛍と海蛍の発光機構

蛍が呼吸をして体内に酸素を取り込むと、蛍ルシフェリンが酸素と反応してジオキセタン環を持つ中間物質に酸化され、速やかに二酸化炭素とチアゾロン環に分解します。このときジオキセタン環の開環とともに含まれている環歪みのエネルギーにより蛍光性を持つベンズチアゾール環が励起状態になり、さらにこのベンズチアゾール環が基底状態に戻る時に波長の長い青緑色の光に波長変換されて再び放出されますから、呼吸に合わせて蛍は点滅するように光ります。また、波打ち際に棲息する米粒大の海螢も図 7 - 10 に示すように海螢ルシフェリンが酸素により酸化されジオキセタン環を生成した後、二酸化炭素とアミドに分解しますが、そのときジオキセタン環の環歪みのエネルギーが光として放出されます。そのため、波が砕けて空気と接触する瞬間に海螢は光ります。このほか、富山の名物の蛍烏賊なども同じようにジオキセタン環の開裂により放出されるエネルギーにより発光していますが、可視光線に波長変換する感光物質がそれぞれの生物により異なりますから、放出される光の色が異なります。

この発光機構を真似した化学発光により灯りを点す種々の反応が実用化されています。中でも、シュウ酸から導かれる物質に過酸化水素を反応させて生成するジオキセタン環化合物が環歪みのエネルギーを効率よく放出します。図 7 - 11 に示すように、シュウ酸を活性化した反応性の高いシュウ酸ジフェニルと過酸化水素を塩基触媒で反応させますと、ジオキセタン環を持つジオキセタンジオンが生成しますが、非常に不安定で即座に 2 分子の二酸化炭素に分解します。この反応系にローダミン B が感光物質として存在すれば、環の開裂により発生する環歪みのエネルギーをローダミン B が吸収して励起状態になりますが、すみやかに 517nm と 555nm の可視光線のエネルギーを放出して基底状態に戻りますから、反応系が赤色に輝きます。ここで、ジオキサジンジオンを発光中間体とする系に用いられる感光物質には、ローダミン B ばかりでなくジフェニルアントラセンやテトラセンなどの種々の芳香族化合物が用いられ、発光する光の色調を変化させることができます。

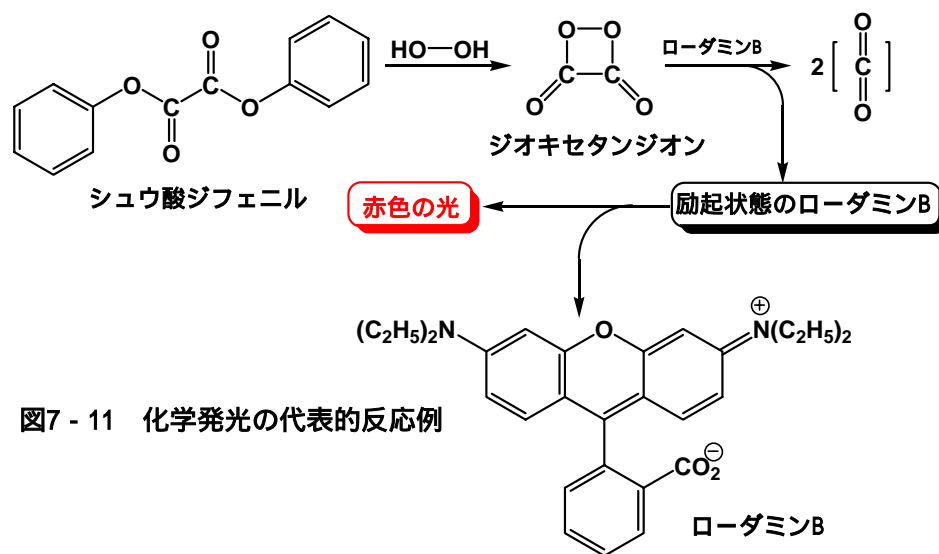


図7 - 11 化学発光の代表的反応例

この反応系を商品化しているサイリュームやルミカライトなどの多くの化学発光体では、過酸化水素溶液の入っている小さなガラス容器をシュウ酸ジフェニルと感光物質の混合溶液の中に浮かせた 2 重構造の容器を用いています。商品化されたこれらの化学発光体では、2 重構造容器の内部にあるガラス容器を破壊して全ての溶液を良く振りますと、2 種の溶液が攪拌されジオキセタン環の生成する反応が開始します。この系でローダミン B を感光物質に用いた化学発光体の反応開始前(A)、反応開始 1 分後(B)、反応開始 10 分後(C) 反応開始 1 時間後(D)および反応開始 3 時間後(E)の発光の状況変化を図 7 - 12 の横方向に示しておきます。この図からわかるように反応前には暗くて全く識別できなかった発光体が反応開始とともに白く見えるほどに明るく発光し、時間とともに次第に発光量が減少しますが、10cm ほど離れた所の新聞が 3 時間経過したときにもまだ明瞭に読めます。このように数時間に渡り持続的にかなりの光量を発生しますから、爆発し易い炭鉱の坑内やスキューバダイビングなどの電気も火も使えないような極限的な条件でも、ローソクや懐中電灯の代わりに光を供給することができます。

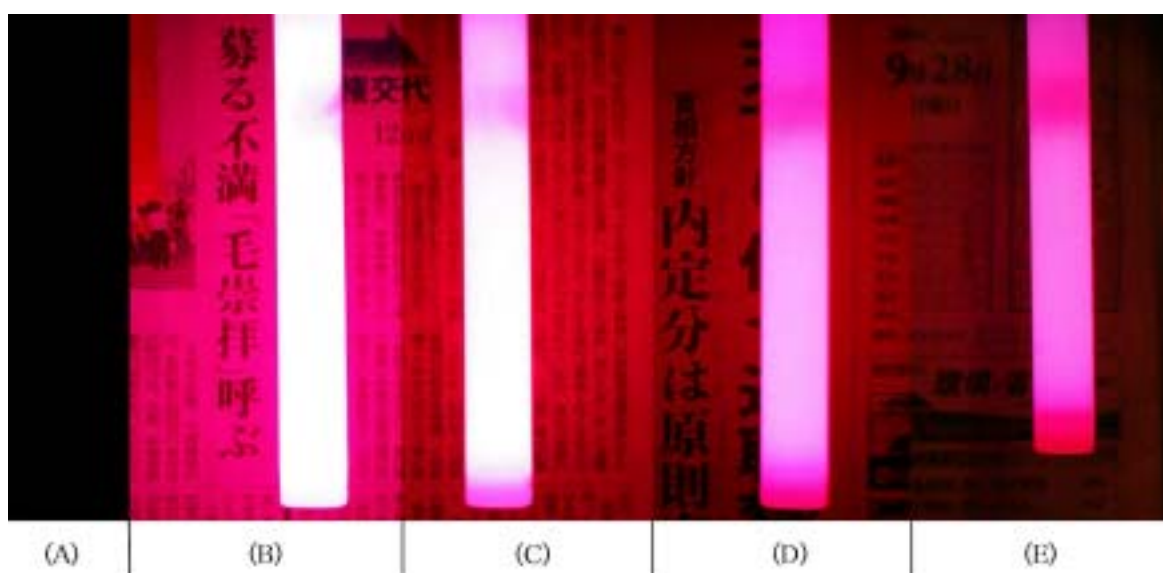


図7-12 化学発光体の発光の時間経過