

メチルピリジンイミン類の幾何異性化反応における置換基効果および溶媒効果に関する理論的考察

岩崎 直也・丹羽 雅昭

東京電機大学 工学部 環境化学科(〒101-8457 東京都千代田区神田錦町 2-2)

はじめに これまでに、1-メチル-2(1*H*)-ピリジンイミン(1MPI)のイミノ基窒素は相互作用性に富む部位であり、1MPI のメチル誘導体は 1MPI よりも相互作用性が増すことが報告されてきた。さらに 2 位イミノ基がトランス構造からシス構造になると、イミノ基窒素の周辺部位が空くために、さらに機能が上がることを期待された。そこで、光照射による 1MPI のイミノ基におけるトランス-シス異性化反応について検討したところ、溶媒の極性が大きくなるにつれて異性化反応が起こりやすくなることが IR スペクトルの結果から示されてきた。

そこで本研究では、1MPI のメチル誘導体における光異性化反応について、溶媒効果ならびに置換基効果の及ぼす影響について検討を行った。

結果および考察 はじめに、1MPI メチル誘導体の濃度を一定とし、シクロヘキサン中において光照射を行った試料の IR スペクトルを測定したところ、1400~900 cm^{-1} 領域において 14, 16 体では新たな吸収バンドが現れてきた (Fig.1, \uparrow)。一方、13, 15 体では照射時間を変化させても変化は見られなかった。つぎに極性溶媒の MeCN 中において同様の実験を行ったところ、14, 16 体では、シクロヘキサン中で新たに現れた吸収バンドの強度は増し、それぞれのシス体の理論計算結果と一致が見られた。ところが 13, 15 体では溶媒の極性および光照射時間が長くなっても、その IR スペクトルに変化は見られなかった。これらのことから、14, 16 体では 1MPI と同様に溶媒の極性が大きくなるにつれて光異性化反応が起こりやすくなることが考えられた。また、13, 15 体の結果から、1MPI の 3 位あるいは 5 位に電子供与性の置換基が導入されると、2 位の C=NH 基における異性化反応は抑制されることが示唆された。

理論計算結果からは、各化合物の基底状態では、シス構造よりも安定であることがトランス構造の方が示唆された。さらに、溶媒の誘電率増加に伴い、その安定性も増すことが考えられたが (Fig.2)、15 体では溶媒の誘電率増加によりトランス構造体とシス構造体の安定化エネルギーの差が小さくなることが示された。よって、トランス構造からシス構造への変化と、シス構造からトランス構造への変化が互いに起こりうるため、見出せないものと考えられた。

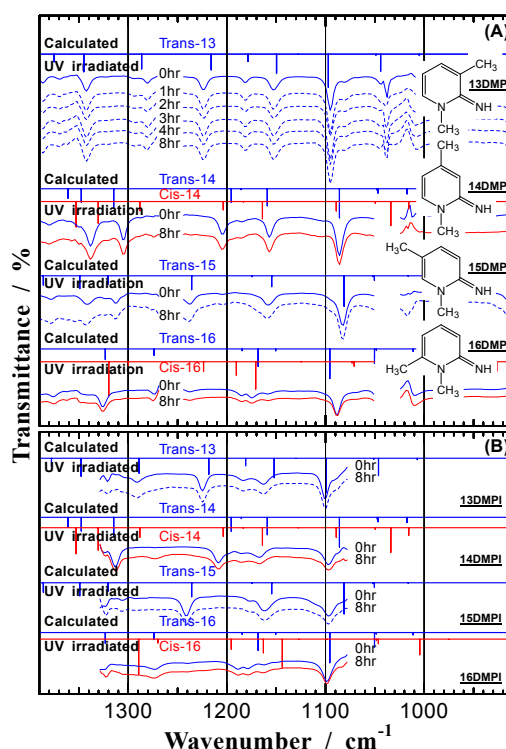


Fig.1 The various spectra results of various methylpyridinimines in cyclohexane (A) and MeCN (B), respectively. The symbol “ \uparrow ” represents the absorption band of cis form.

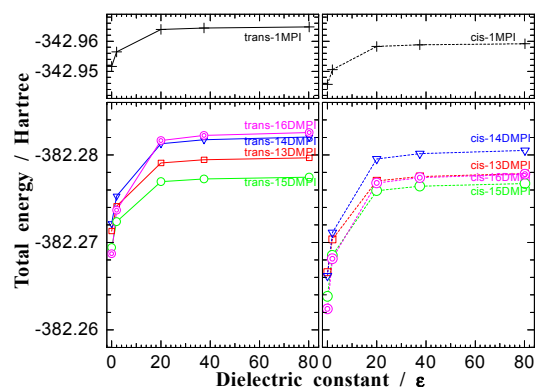


Fig.2 Fig. Calculated total energies of the optimized models of various methylpyridinimines in the ground state vs. Dielectric Constant. Calculated by the B3LYP/6-31+G(d,p) method.