

環境中の合成高分子化合物による由来物質及び環境ホルモン 化合物の動態解析 (3)

—ハロゲン化芳香族化合物の光化学的脱ハロゲン化—

Studies on the Dynamics of Endocrine Disruptors and Chemical Substances
Arising from Synthetic Polymers in the Environment (3)

—Photochemical Dehalogenation of Halogenated Aromatic Compounds—

立木次郎*, 伊澤康司*
Jiro TATSUGI and Yasuji IZAWA

Abstract: Photochemical dehalogenation of halogenated isatin derivatives in degassed solutions was investigated. Photochemical reactions of 5-bromo-1-alkylisatins gave 1-alkyloxyindoles in good yield. Irradiation of 5-bromo-1-methyl-7-azaisatin in degassed alcohols afforded 5-bromo-7-azaoxindole and 7-azaoxindole as major products. Photoreactions of 7-chloro-1-alkylisatins gave 1-alkyloxindoles via 7-chloro-1-alkyloxindoles.

1. 緒言

多環炭化水素にフッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素などの周期表17族元素が結合した化合物は環境汚染物質の候補である。これらのうちで、塩素の結合した化合物がもっとも広く生産され、とくにPCBはそのすぐれた電気絶縁性から1972年まで使用されてきた。またPCBに関連した物質として polychlorinated terphenyls があり可塑剤や水圧ジャッキなどの溶液に使われていた(生産量はPCBの1%程度)。一方、最近不燃材として臭化ビフェニルや tetrabromobisphenol-A が広く使われているようになってきている。これらのハロゲン化合物は安定であり、環境中に長期間残留し、生物濃縮により生物種に影響を与えることが問題になっており、その適切な処理方法の開発が望まれている。¹⁾

従来PCBの処理方法は、高温焼却法のみであったが、1998年6月から化学処理法²⁾:(アルカリ触媒分解法, 化学抽出分解法, カリウム・ターシャリプトキサイド法, 触媒水素化脱塩素法, 超臨界水酸化法, 金属ナトリウム分散湯脱塩素化法, UV (254nm)微生物分解法)が認められている。

そこで本研究では、化学処理法の一つであるUV(365nm)照射により、還元的に脱ハロゲン化を検討する目的で、モデル化合物としてハロゲン化-1-アルキルイサチン誘導体を選び、イサチン誘導体の脱ハロゲン化反応について溶液中での光化学反応の検討を行った。

2. 実験

2・1 ハロゲン化-1-アルキルイサチン類の合成

5-bromo-1-alkylisatin 類の合成は、市販の 5-bromoisatin をアルキル化し合成した。5-bromo-1-methyl-7-azaisatin は、7-azaindole をメチル化後、NBS-DMSO 酸化し、1-methyl-7-azaisatin³⁾を合成後、NBS でさらに臭素化し合成した。7-chloro-1-methylisatin は、7-chloroindole をまず、メチル化し 7-chloro-1-methylindole を合成し、ついで、NBS-DMSO 酸化により合成した。

2・2 光照射実験

2・2・1 照射溶液の脱気操作⁴⁾

反応に用いる溶媒(メタノール, 2-プロパノール)は、30分間超音波洗浄器により脱気し、それぞれのハロゲン化イサチンを溶解さ

* 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

せ, 2mM または 3mM 溶液を調製した。この溶液を 2mL ずつパイレックス製照射管に入れ, 氷水中で冷却しながら, アルゴン気流下で超音波洗浄器により脱気を 15 分間行った。脱気後, プチルゴム製の栓で密封した。

2・2・2 光照射

脱気した試料溶液を, 英光社製メリーゴーランド型 300W 高圧水銀灯を用いて水温下で光照射を行った。反応追跡および化合物の同定はガスクロマトグラフィーで行い, 基質および生成物の精製分離はカラムクロマトグラフィー(シリカ 60 [230-400 mesh]: 展開溶媒はジクロロメタンまたはジクロロメタン:ヘプタン混合溶媒 3:1) により行い, 同定は GC-MS, FT-IR, NMR で行った。

3 結果と考察

3・1 5-Bromo-1-alkylisatin のメタノール中での光反応

5位に電子吸引基である臭素が置換した 5-Bromo-1-alkylisatin (1a)を脱気したメタノール中で光照射した結果を Table 1 に示した。

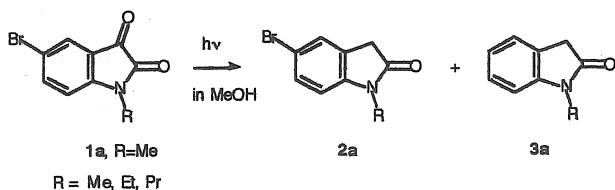


Table 1. 5-Bromo-1-methylisatin のメタノール中での光化学反応

Irr. Time/h	Conv. Yield/%	Products/%	
		2a	3a
1	6	100	n. d.
2	48	56	23
3	94	42	45

n. d.: not detected. Irr. Time: 照射時間. Conv. Yield: 変換率

1-ethyl-および 1-propyl-誘導体においても同様な傾向が得られた。また, 2-プロパノール中での光照射でもメタノール中と同様に光照射時間を長くするにつれて, ベンゼン環上の臭素が還元された。

3・2 5-Bromo-1-methyl-7-azaisatin のアルコール中での光反応

5-bromo-1-methyl-7-azaisatin (1a) のアルコール中での光照射結果を, Table 2 に示した。

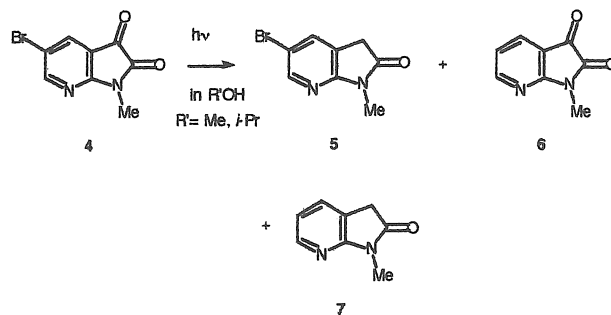


Table 2. 5-Bromo-1-methyl-7-azaisatin のアルコール中での光化学反応

Solvent	Irr. Time/h	Conv. Yield/%	Products/%		
			5	6	7
MeOH	1	15	91	9	n. d.
	3	62	62	23	15
	4	83	59	7	34
2-PrOH	2	11	53	47	n. d.
	3	57	65	16	19
	4	100	53	n. d.	47

n. d.: not detected. Irr. Time: 照射時間. Conv. Yield: 変換率

(4) のアルコール中での光照射では, 低変換時では, 主生成物として 5-bromo-7-azaaxindole (5) が生成したが, 変換率の増加とともに (6) および (7) が生成し, 変換率がさらに増すと (5) および (6) 減少し, 臭素が還元された (7) が増加した。

3・3 7-Chloro-1-alkylisatin のアルコール中での光反応

7位に電子吸引基である塩素基が置換した 7-Chloro-1-alkylisatin (8) のアルコール中での光照射結果を, Table 3 に示した。

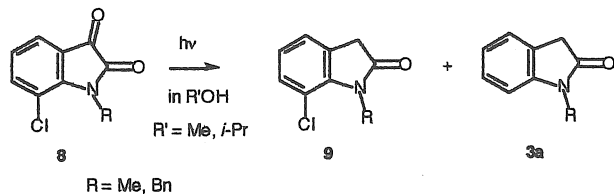
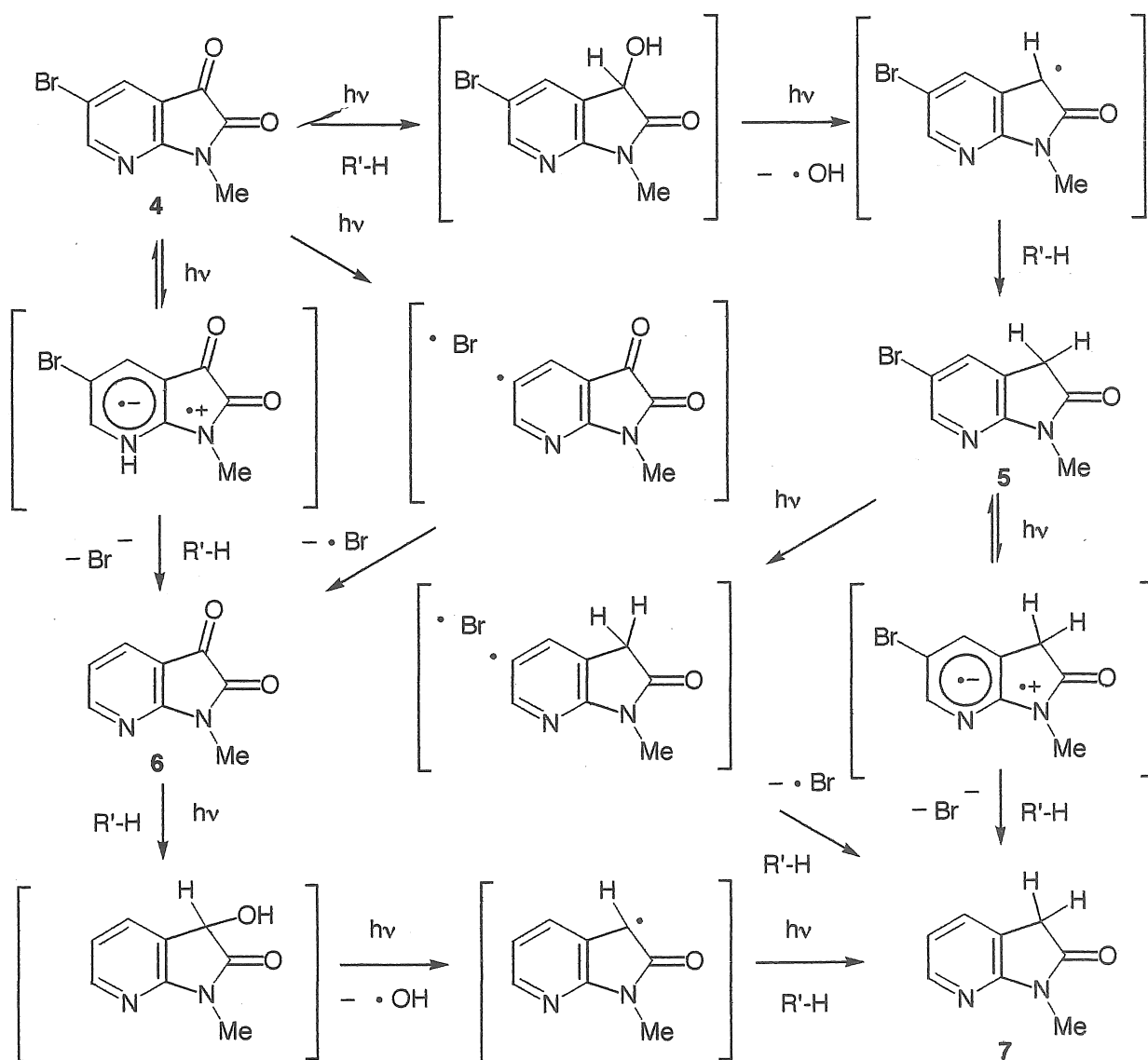


Table 3. 7-chloro-1-methylisatin のアルコール中での光化学反応

Solvent	Irr. Time/h	Conv. Yield/%	Products/%	
			9	3a
MeOH	2	5	100	n. d.
	3	18	100	n. d.
	4	30	98	2
2-PrOH	3	39	95	5
	4	70	87	13
	5	100	74	26
	6	100	60	40

n. d.: not detected. Irr. Time: 照射時間. Conv. Yield: 変換率



Scheme 1

3・4 反応経路の検討

3・4・1 臭素置換イサチン誘導体の反応パターン

イサチン骨格のベンゼン環をピリジン環に置き換え、5 位に電気吸引基である臭素が置換した隣接環状ジケトンである 5-bromo-1-methyl-7-azaaisatin (4) のアルコール中での光化学反応の可能な反応経路を Scheme 1 に示した。4 は光により、まず 3 位のカルボニル基が還元され、5-bromo-1-methyl-7-azaoxindole (5) を経由して、ついで 5 位の臭素が還元され 1-methyl-7-azaaisatin (7) を与える(経路 A)。もう一つの可能な経路は、光照射によりピリジン環上の臭素がまず還元されてから、3 位のカルボニル基が還元され生成物 7 となる(経路 B)。Table 2 の生成物の経時変化から経路 A が主反応経路と考えられる。ピリジン環の臭素の脱離機構には、光により炭素-臭素結合がラジカル的に開裂する反

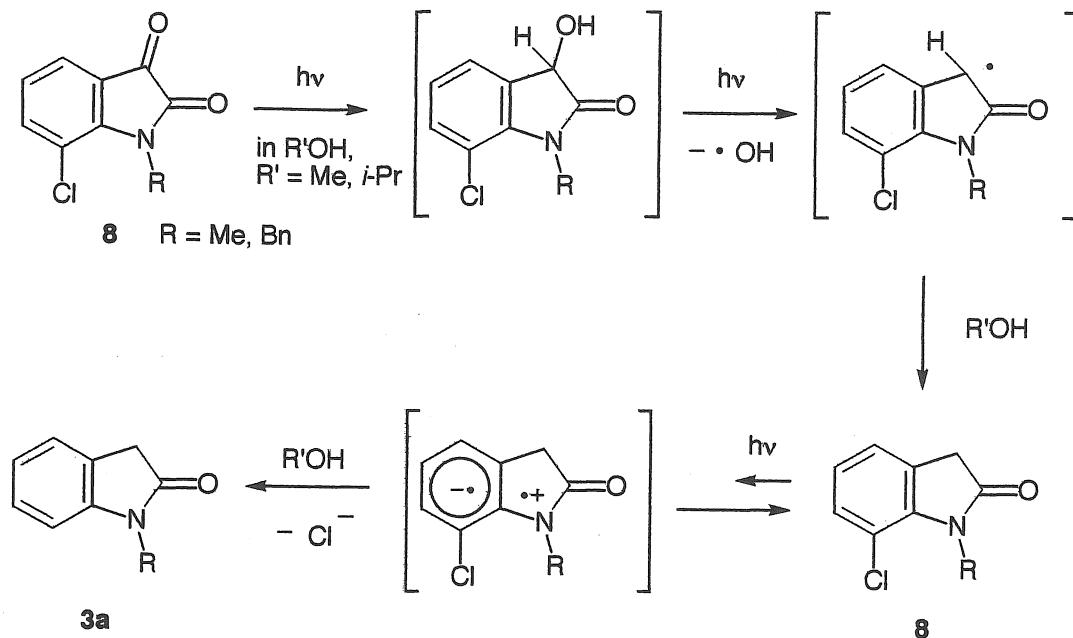
応と光誘導電子移動が起こり、ついで、電気陰性度の違いにより、塩素化物イオンとして脱離する経路が考えられる。

3・4・2 塩素置換イサチン誘導体の反応パターン

ベンゼン環の 7 位に電子吸引基である塩素が置換した 7-chloro-1-alkylisatin (8) のアルコール中での光化学反応の可能な反応経路を Scheme 2 に示した。Table 3 の生成物の経時変化から、まず、3 位のカルボニル基が位置選択的に還元され、7-chloro-1-alkyloxindole (8) を与え、ついでベンゼン環状の塩素が還元的に脱離し 1-methylloxindole (3a) を与えたと考えられる。ベンゼン環の塩素の脱離機構には、光により炭素-塩素結合がラジカル的に開裂する反応と光誘導電子移動が起こり、ついで、電気陰性度の違いにより、塩素化物イオンとして脱離する経路が考えられる。臭

素置換イサチン誘導体と異なり, 塩素置換イサチン誘導体の光還元反応は, まず, 3位のカルボニル基が還元された後, ベンゼン環

の塩素が還元的に, 脱離が起こることが判った。



Scheme 2

4. まとめ

本研究の結果, ハロゲン化イサチン誘導体の光化学反応について, 次のことを明らかにした。

1. 5-bromo-1-alkylisatin 類および 5-bromo-1-alkyl-7-azaisatin 類は, 主に 3 位のカルボニル基が位置選択的に還元された後, 芳香環上の臭素が還元的に脱離された。
2. 7-chloro-1-alkylisatin 類は, 段階的に反応が進行し, 位置選択的に 3 位のカルボニル基が還元された後, ベンゼン環上の塩素が還元的に脱塩素化を受けた。
3. 芳香環は, ベンゼン環よりピリジン環の方が, 光化学反応を起こし易いことが判った。

5. 参考文献

- 1) 渡辺, 「環境汚染物質: 現状とヒト健康への問題点」, 日本油化学会誌, 第 48 巻, 第 5 号, pp. 409-419, 1999.
- 2) 高田, 「PCB の化学的処理」, 化学と工業, 第 51 巻, 第 12 号, pp. 1870-1873, 1998.
- 3) J. Tatsugi, T. Zhiwei, T. Amano, Y. Izawa, A Facile Synthesis of 1-Alkyl-7-azaisatins, *Heterocycles*, Vol. 53, No 5, pp. 1145-1150, 2000.
- 4) 立木, 「超音波洗浄器併用による簡便な脱気およびアルゴン置換法」, 化学と工業, 第 45 巻, 第 3 号, p.482, 1992.

(受理 平成13年 3 月 19 日)