

ハロゲン化芳香族化合物の光化学的脱ハロゲン化 (3) —ハロゲン化 *N*-置換フタロンイミド類の光化学的脱ハロゲン化—

Photochemical Dehalogenation of Halogenated Aromatic Compounds (3) : Photochemical Dehalogenation of Halogenated *N*-Substituted Phthalonimides

立木次郎[†], 松本裕伸[†], 伊藤貴賢[†]
Jiro Tatsugi, Hironobu Matsumoto, and Takayoshi Ito

Abstract: Photochemical dehalogenation of halogenated *N*-substituted phthalonimides in degassed solutions was investigated. Photochemical reactions of *N*-(chlorophenyl)phthalonimides in degassed 2-propanol gave 4-hydroxy-2-(chlorophenyl)-homophthalimides and 2-(chlorophenyl)homophthalimides together with *N*-(chlorophenyl)phthalimides. On the other hand, photochemical reactions of *N*-(bromophenyl)phthalonimides in degassed 2-propanol afforded 4-hydroxy-2-(bromophenyl)homophthalimides and 2-(bromophenyl)homophthalimides. In the case of bromo substituted 2-phenyl-phthalonimides afforded also debrominated photoproducts, *N*-phenylhomophthalimides and *N*-phenyl-phthalonimides as a minor products.

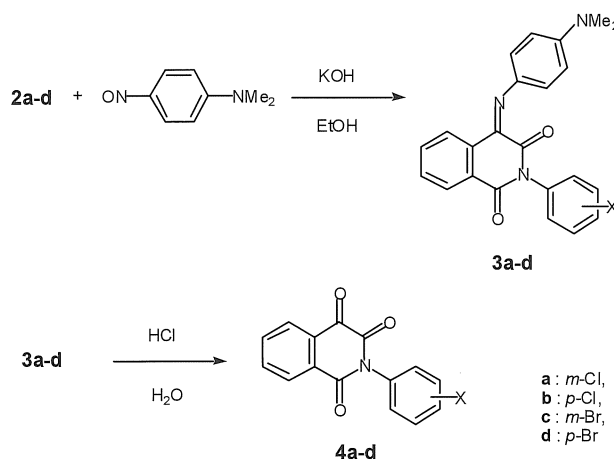
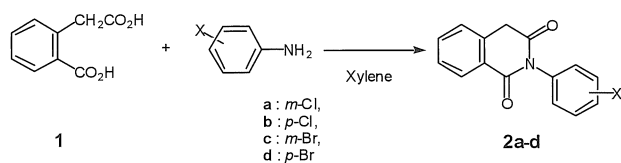
1. 緒言

多環芳香族炭化水素に周期表 17 族元素である塩素, 臭素などのハロゲン元素が置換した芳香族化合物は, 安定であり, そのために環境汚染物質の候補である。これらのハロゲン化した誘導体のうちで, 塩素が結合した化合物は, 比較的安定であり, もっとも広く生産され, 使用されていた。特にポリ塩化ビフェニル (PCB) はその優れた電気絶縁性から 1972 年まで使用されていた。また, 臭素化合物である臭化ビフェニルやテトラブロモビスフェニル-A は, 不燃材として広く使用されてきている。これらのハロゲン化合物は安定であり, 地球上に長期間残留し, 生物濃縮により生物種に影響を与えることが問題となっており, その適切な処理方法の開発が望まれている。

従来の PCB 処理法は, 高温焼却法のみであったが, 1998 年 6 月から化学処理法²⁾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紫外線照射により, 還元的脱ハロゲン化反応を検討する目的で, モデル化合物として, 今回はヘテロ環状ポリカルボニル化合物である *N*-ハロ置換フェニルフタロンイミドを選び, その光脱ハロゲン化反応の検討を行った。

2. 実験

2.1 *N*-(ハロフェニル)フタロンイミド類 (3) の合成



モデル化合物である *N*-(ハロフェニル)フタロンイミド (3a~d) の合成は, 市販のホモフタル酸 (1) をキシレン溶媒に溶解し, 対応するハロアニリンと還流下で反応させ, ホモフタルイミド (2a~d) に導き, 次いで *p*-ジメチルアミノニトロソアニリンを酸化剤としてシッフ塩 (3a~d) を経て, ついで加水分解させ, それぞれ対応する *N*-(ハロフェニル)フタロンイミド (4a~d) を合成した。基質はすべてカラムクロマトグラフィーで生成し, 機器分析 (UV, FT-IR, NMR, MS) でその構造決定を行った。

2.2 光照射実験

2.2.1 照射溶液の脱気操作

光照射に用いる 2-プロパノール溶媒は, 予め, 30 分間超音波照射処理により脱気したものを用いて, それぞれの *N*-(ハロフェニル)フタロンイミドを溶解させ, 2 mM 溶液を調製した。この溶液を 2 mL ずつ Pyrex 製照射管に入れ, 氷水中で冷却しながら, まずアルゴンガスを 5 分間照射溶

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

液内に静かに流し, 照射管内をアルゴンガスで置換した後, さらに 15 分間超音波で処理しながら脱気を行った後, ブチルゴム製の栓を用いて密栓をした。⁴⁾

2.2.2 光照射

脱気した基質溶液を英光社製メリーゴーランド型 300 W 高圧水銀ランプ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 3:1 混合溶媒)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 *N*-(クロロフェニル)フタロンイミド類の光脱ハロゲン化反応について

N-(クロロフェニル)フタロンイミド(4a, b)を 2-プロパノールに溶かし, アルゴン気流下で, 超音波照射させながら光照射溶液の脱気を行った後, 300W 高圧水銀灯を用いて光照射を行った。その結果を Table 1. に示した。

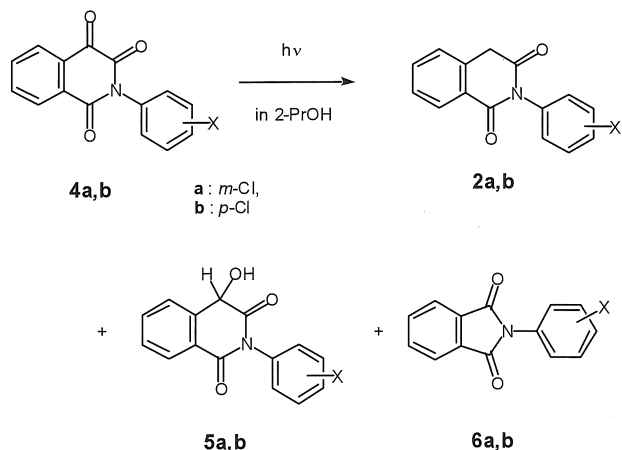


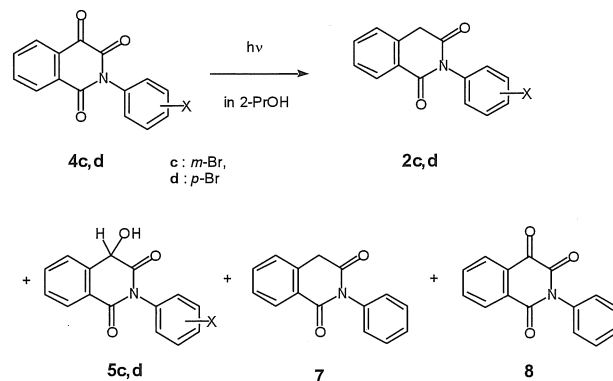
Table 1. Photochemical Reactions of *N*-(Chlorophenyl)phthalonimides in 2-Propanol

Compd.	Irr. Time/h	Conver. /%	Products/%		
			2a,b	5a,b	6a,b
4a	0.5	21	29	56	15
	1.0	32	36	45	17
	1.5	37	46	35	17
4b	0.5	35	14	81	3
	1.0	55	37	56	5
	2.0	68	66	23	10

N-(クロロフェニル)フタロンイミド(4a, b)の光化学反応は, まず 3 位のカルボニル基が位置選択的に還元され, 4-ヒドロキシ-2-(クロロフェニル)ホモフタルイミド(5a, b) および更に光還元反応を受けた 2-(クロロフェニル)ホモフタルイミド(2a, b)を与えた。また, カルボニル基の α -開裂により CO 基が脱離した *N*-(クロロフェニル)フタルイミド(6a, b)が相当量生成した。さらに長時間光照射を続けたが, 窒素上に置換したフェニル環上の塩素基の光還元は確認できなかった。1-アルキル-7-アザイサチン骨格のピリジン核上の塩素の光化学的挙動と異なり光還元的脱離は起こらなかった。^{1b)}

3.2 *N*-(ブromoフェニル)フタロンイミド類の光脱ハロゲン化反応について

N-(ブromoフェニル)フタロンイミド(4c, d)を 2-プロパノールに溶かし, アルゴン気流下で, 超音波照射させながら脱気を行った後, 光照射を行った。その結果を Table 2. に示した。



N-(ブromoフェニル)フタロンイミド類(4c, d)の光化学反応は, 主生成物として 2-(ブromoフェニル)-4-ヒドロキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン-1, 3-ジオン誘導體(5c, d)および基質がさらに還元された 2-(ブromoフェニル)ホモフタルイミド類(2c, d)を生成した。光照射時間が長くなるに従って, 2 位の芳香環上の臭素が光還元され, 2-フェニルホモフタルイミド(7)を生成した。また, 基質(4c, d)の芳香環上の臭素が光還元を受け, 2-フェニルフタルイミド(8)を生成することを確認した。

Table 2. Photochemical Reactions of *N*-(Bromophenyl)phthalonimides in 2-Propanol

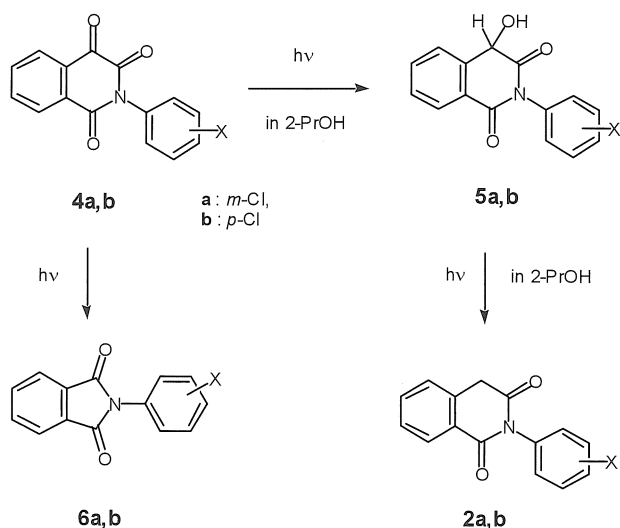
Compd.	Irr. Time/h	Conver. /%	Products/%			
			2c,d	5c,d	7	8
4c	5	22	n.d.	97	n.d.	3
	30	57	8	88	2	1
	60	68	18	71	18	2
4d	5	32	trace	96	n.d.	4
	30	74	4	85	4	5
	60	82	11	71	10	5

n.d. : not detected

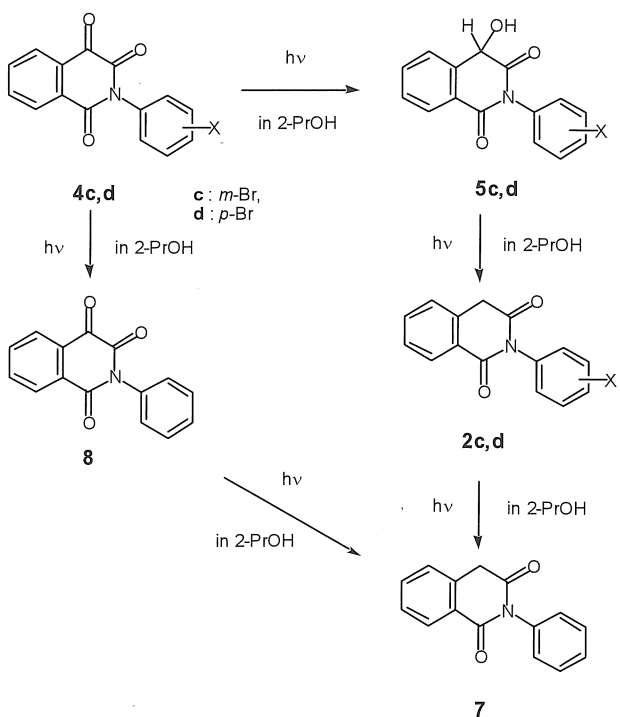
3.3 反応経路の検討

3.3.1 *N*-(ハロフェニル)フタロンイミド類の 2 位に置換したフェニル基上のハロゲンの違いによる反応パターンへの影響

N-(ハロフェニル)フタロンイミド骨格の 2 位の窒素上に置換したハロゲン元素の違いによる *N*-(ハロフェニル)フタロンイミドの光化学反応に及ぼす影響は, 塩素が 2 位のフェニル基上に置換した *N*-(クロロフェニル)フタロンイミド類(4a, b)の光化学反応は, 光励起により, 4 位のカルボニル基が還元し, 4-ヒドロキシ体(5)を経て, ホモフタルイミド体(2)を生成する光化学反応が起こることを確認したが, しかし, 2 位のフェニル基上の塩素が光還元を受けた生成物は確認できなかった。また, 基質 4a, 4b の α -開裂から生じたフタルイミド体が相当量生成したが, 同様に 2 位のフェニル基上の塩素は光還元を受けなかった。



一方、臭素が2位のフェニル基上に置換した*N*-(プロ



モフェニル)フタロンイミド類(4c, d)の光化学反応は、光励起により、4位のカルボニル基が還元し、4-ヒドロキシ体(5)を経て、ホモフタロイミド体(2)を生成する光化学反応が起こり、さらに光照射時間を長くするに従って、2位のフェニル基上の臭素が光還元を受けた生成物が、増えてきた。また、基質 4c, 4d が光脱臭素化した化合物が少量確認された。

4. まとめ

本研究の結果、*N*-(ハロフェニル)フタロンイミド類の光化学反応について次のことを明らかにした。

1. 2位のフェニル基に塩素または臭素が置換した2-(ハロフェニル)フタロンイミド類を合成し、2-プロパノール中脱気条件下で、光化学反応を検討した結果、イサチン誘導体の場合と同様に、2位の芳香環上の塩素は、光還元を受けなかったが、2位に置換した臭素原子のみが選択的に還元的脱臭素化反応を起こすことをフタロンイミド誘導体においても確認し、実験的に明らかにした。
2. 環状六員環トリカルボニル化合物であるフタロンイミド誘導体は、環状五員環ジカルボニル化合物であるイサチンおよび7-アザイサチン誘導体^{1b)}と同様に、窒素の隣のカルボニル基は光化学的に安定であり、光化学反応を受けないことを明らかにした。

5. 謝辞

本研究は、学術フロンティア推進事業「21世紀を支えるための材料の開発」の一部として行ったものである。

6. 参考文献

- 1) a. 立木, 伊澤, 「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-」愛知工業大学総合技術研研究所研究報告, 3, pp 29-32 (2001); b. 立木, 土屋, 伊藤, 「ハロゲン化芳香族化合物の光化学的脱ハロゲン化(2)-ハロゲン化イサチン誘導体の光化学的脱ハロゲン化-」愛知工業大学総合技術研研究所研究報告, 8, pp 19-24 (2006).
- 2) 高田, 「PCBの化学的処理」, 化学と工業, 51, 12号, pp 1870-1873 (1998).
- 3) 山崎, 「光エネルギーを利用した環境汚染物質の分解・無害化」, 化学と工業, 57, 9号, pp 929-930 (2004).
- 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, 45, 3号, p 482 (1992).