

[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 435]

Fluorescence Spectroscopic Detection of the Pyridinol Form in Tautomeric 2(1*H*)-Pyridones

MASAYUKI KUZUYA, AKIHIRO NOGUCHI, TAKACHIYO OKUDA

互変異性型 2(1*H*)-ピリドンにおけるピリジノール体の蛍光スペクトルによる検出

葛谷昌之, 野口章公, 奥田高千代

一般に, 2(1*H*)-pyridone 類の溶液中における互変異性平衡は, pyridone 型の強い自己会合能及び溶媒和能のため大きく pyridone 型に傾いており, 通常の分光学的測定において存在比のきわめて低い pyridinol 型を直接観測することは困難である。蛍光スペクトルにおける蛍光強度の励起波長での吸光度依存性に着目して, pyridinol 型の吸収極大に対応する 270nm 励起波長を用いてスペクトルの測定を行った結果, 2(1*H*)-pyridone のシクロヘキサン及びアセトニトリル溶液の蛍光スペクトルにおいて, 310nm 及び 370nm 付近に二つの蛍光を観測した。蛍光励起スペクトル及びメチル化互変異性モデル化合物の蛍光スペクトルに基づいて, 310nm の蛍光は pyridinol 型に, また, 370nm の蛍光は pyridone 型に帰属された。Pyridinol 型の蛍光の濃度依存性及び溶媒効果は, 溶液中における互変異性平衡の特徴をよく示した。種々の alkylated 2(1*H*)-pyridone 類においても, その pyridinol 型の蛍光スペクトルが観測され, 蛍光スペクトルが, 2(1*H*)-pyridone 類の溶液中における互変異性平衡の研究に有用な手段であることが明らかとなった。

[J. Chem. Soc., Perkin II, 1984, 1465]

Experimental and Theoretical Studies on Physicochemical Properties of Novel Six-membered Cyclic α -Monocarbonyl Azo-compounds

MASAYUKI KUZUYA, FUMIO MIYAKE, TAKACHIYO OKUDA

新規な六員環 α -モノカルボニルアゾ化合物の物理化学的性質における実験的, 理論的研究

葛谷昌之, 三宅二三夫, 奥田高千代

新規な六員環 α -モノカルボニルアゾ化合物の生成とその物理化学的諸性質について検討した。CH₂Cl₂ 中, トリエチルアミンの存在下, 4, 4-diaryl-3, 4-dihydrophthalazin-1(2*H*)-ones (2) の四酢酸鉛 (LTA) による低温酸化によって, 4, 4-diarylphthalazin-1(4*H*)-ones (3) が生成した。(3) のモデル化合物 (4) の分子軌道 (MO) の計算結果を, 対応するアゾ化合物 (5) と α , α -ジカルボニルアゾ化合物 (6) と比較するとき, (4) の FMO の特徴は (6) のそれとは非常に異なっていることが示された。このように, (4) は (6) と異なり弱いジエノフィルであり, 結合次数の解析によって (4) は (5) と同じように脱窒素を受け易いことが示され, 事実, (3) は -60°C 以下のみで安定であった。MO 計算はまた, 4-置換基の 3 位の窒素原子への 1, 2-転位傾向を示唆した。事実, (3) は酸性 CH₂Cl₂ 溶液中 1, 2-アリル転位を受け, 3, 4-diaryl-1-oxidophthalazinium ベタイン誘導体 (7) を与えた。