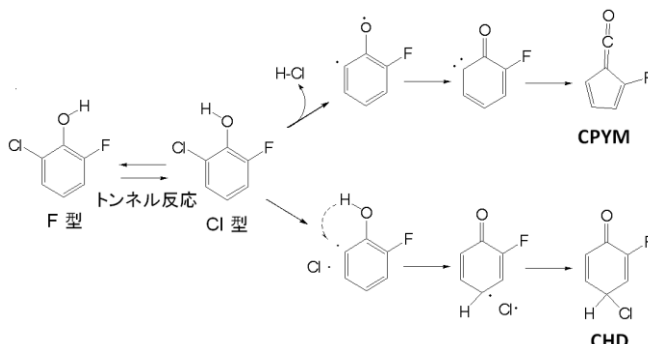


2-クロロ-6-フルオロフェノールの 光異性化と重水素置換効果

(農工大院 BASE) ○南部 翔太, 関根 正彦, 中田 宗隆

【序】2-クロロ-6-フルオロフェノールは、塩素原子が分子内水素結合した Cl 型と、フッ素原子が分子内水素結合した F 型が安定である (Scheme 1)。両者のエネルギー差は 0.76 kJ/mol と報告されているので[1]、室温では Cl 型 : F 型 = 1 : 0.74 で存在すると予想される。しかし、低温 (20 K) アルゴンマトリックス中で赤外吸収スペクトルを測定すると、Cl 型のみが観測された [2]。我々は F 型が存在しない原因をトンネル反応によるものと考えた。また、マトリックス単離した Cl 型に紫外光を照射すると、HCl が脱離して、オキシランビラジカル、ケトカルベンを経由して、五員環ケテン誘導體 (CPYM) が生成することがわかった。また、OH 基の水素原子および塩素原子が分子内移動して、シクロヘキサジエノン誘導體 (CHD) が生成することもわかった。今回、OH 基を重水素置換して同様の実験を行い、その結果をノーマル種と比較して、トンネル異性化の検討を行った。



Scheme 1. 2-クロロ-6-フルオロフェノールの光反応機構

【実験】重水素化物は、試料 0.5 g を重水 20 ml に溶かし、1 週間、攪拌した後に真空蒸留して得た。ニードルバルブで流量を調節しながら、約 20 K に冷却した真空チャンバー内の CsI 基板に、アルゴンと試料の混合ガスを吹き付けた。光反応のための光源には超高压水銀灯を用い、光学フィルター、水フィルターを通して種々の波長の紫外光を照射した。得られた赤外吸収スペクトルは量子化学計算 (密度汎関数法) のスペクトルパターンとの比較によって解析した。

【結果と考察】ノーマル種では O-H 伸縮振動領域に Cl 型のバンドのみが 3562 cm^{-1} に現れたが、重水素化物では O-D 伸縮振動領域に 2631 cm^{-1} と 2660 cm^{-1} の二つのバンドが観測された。DFT 計算によると、F 型のほうが Cl 型よりも 24 cm^{-1} 高波数側に現れると予想されるので、2631 cm^{-1} と 2660 cm^{-1} のそれぞれのバンドを Cl 型と F 型に帰属した (Fig. 1)。ノーマル種と異なり、重水素化物では 2 種類のバンドを観測できたことから、重水素置換効果によってトンネル反応が阻害されることを確認できた。

マトリックス単離試料に光照射 ($\lambda > 250 \text{ nm}$) したときの O-D 伸縮振動領域のスペクトル変化を Fig. 2 に示す。F 型と Cl 型はともにハロゲン化水素を脱離して CPYM 誘導體が生成し、それぞれのピーク強度が減少することが予想される。しかし、反応初期 (2 min - 0

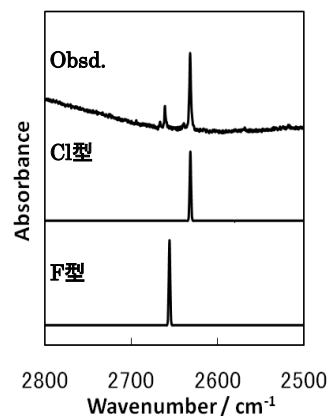


Fig. 1 O-D 伸縮振動領域のスペクトルの比較

min) では、Cl 型は減少するが、F 型はわずかに増加することがわかった。照射によるこの変化の違いは Cl 型から F 型への光異性化が起こったと仮定すると説明できる。さらに、照射を続けると、Cl 型だけではなく、F 型のピーク強度も減少を始めた。

Cl 型から DCI が脱離すると、フッ素置換された F-CPYM が、F 型から DF が脱離すると塩素置換された Cl-CPYM が生成する。したがって、2 種類の C=C=O 伸縮振動バンドを観測できる可能性がある。

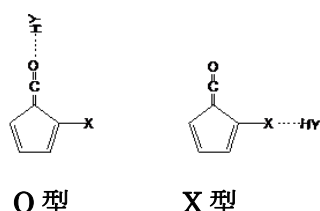


Fig. 3 CPYM の会合体

また、脱離したハロゲン化水素は CPYM と会合する可能性がある。一つは C=C=O 基と会合する O 型、もう一つはハロゲン原子と会合する X 型である (Fig. 3)。O 型の C=C=O 伸縮振動は X 型よりも低波数側にシフトすることが予想される。実際に測定したスペクトルと会合体の計算スペクトルを Fig. 4 に示す。ノーマル種で見られなかったバンドが、重水素化物を含むスペクトルの 2119 cm^{-1} に現れている。このバンドは F 型から生成した Cl-CPYM と考えられ、計算値との比較から、O 型の Cl-CPYM に帰属した。

以上の結果を Fig. 5 にまとめた。ノーマル種ではトンネル反応によって F 型が Cl 型に異性化するので、マトリックス中では Cl 型のみが存在する。また、照射によって Cl 型から F 型へ異性化しても、基底状態でただちに Cl 型へもどるので、Cl 型のみから F-CPYM \cdots HCl が生成する。一方、重水素化物ではトンネル反応が抑えられて Cl 型と F 型の両方が存在する。光異性化と同時に光反応が進み、Cl 型からは F-CPYM \cdots DCI が、F 型からは Cl-CPYM \cdots DF が生成する。なお、CHD は Cl 型のみから生成し、反応の分岐比はハロゲンの種類によって異なることがわかっている。

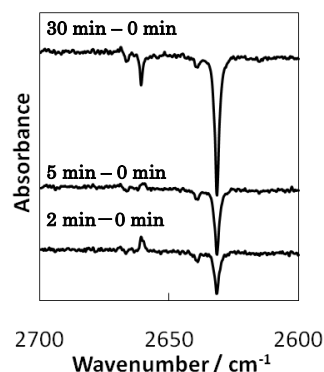


Fig. 2 0-D 伸縮振動領域のスペクトル変化

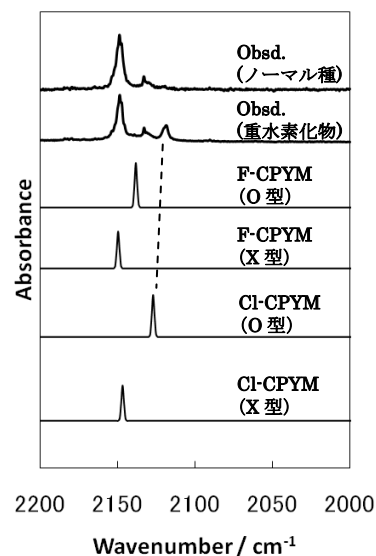


Fig. 4 C=C=O 伸縮振動領域のスペクトル変化

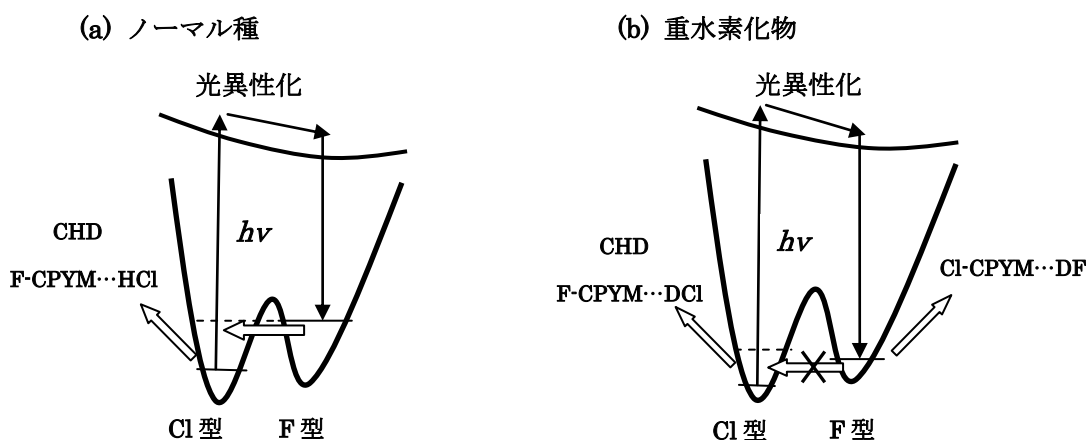


Fig. 5 2-クロロ-6-フルオロフェノールの反応

- [1] A.W. Baker and A.T. Shulgin, *Can. J. Chem.*, **43**, 650 (1964).
 [2] 南部翔太ほか、日本化学会 第 91 回春季年会 2D5-48 (2011).