

1P002

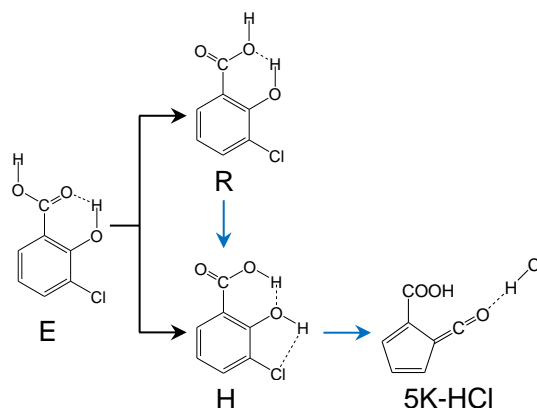
サリチル酸の光反応機構と塩素原子の置換による影響
 (東農工大院・BASE) 宮川 雅矢, 赤井 伸行, ○中田 宗隆

Photoreaction mechanisms of salicylic acid and chloro-substitution effects
 (Graduate school of BASE, Tokyo University of A & T)
 Masaya Miyagawa, Nobuyuki Akai, ○Munetaka Nakata

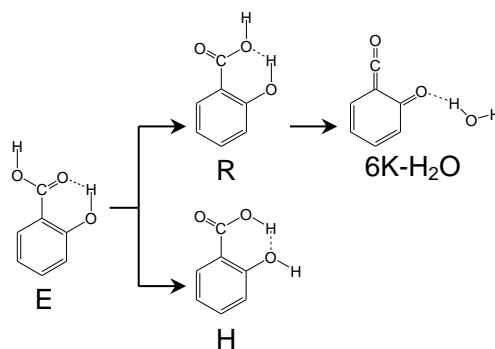
【序】 我々は、これまでに3-クロロサリチル酸 (3-Chlorosalicylic acid, CSA) の構造と光反応を低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法で調べた[1,2]. その結果, 吹きつけ直後にはE型 (Scheme 1) のみが存在し, $\lambda > 330$ nm の紫外光の照射でR型またはH型に異性化すること, $\lambda > 270$ nm の紫外光の照射ではR型がH型に異性化し, H型からはHClが脱離した後にWolff転移によって5員環ケテン-HCl錯体 (5K-HCl) が生成することを見出した. 一方, サリチル酸 (Salicylic acid, SA) では, 吹きつけ直後にはE型のみが存在し, $\lambda > 290$ nm の紫外光の照射でR型またはH型に異性化するだけでなく, R型からは H_2O が脱離して6員環ケテン- H_2O 錯体 (6K- H_2O) を生成することを見出した (Scheme 2) [3]. 本研究では, CSAの光反応機構の波長依存性をさらに詳しく調べ, また, CSAとSAの紫外可視吸収スペクトルを測定して比較検討をおこなった.

【実験と計算】 赤外吸収スペクトル測定法と量子化学計算法 (DFT/B3LYP/6-31++G**) についてはすでに報告した[1,2]. 紫外可視吸収スペクトルの測定では, アルゴンで希釈したCSAの混合ガスをヘリウム冷凍機で20 Kに冷却した石英基板に吹きつけて, マトリックス単離試料を作成した. 光照射実験の光源には超高压水銀ランプを用い, 短波長カットフィルターで照射波長を選択した.

【結果と考察】 測定したCSAとSAのE型の紫外可視吸収スペクトルをFig. 1に示す. CSAは電子吸引性の塩素原子をもつために, SAの $\pi\pi^*$ 遷移の吸収ピーク (300 nm付近) よりもおおよそ10 nm長波長側にシフトすることがわかった. この結果はCSA



Scheme 1. CSAの光反応機構; 黒矢印は $\lambda > 330$ nm, 青矢印は $\lambda > 270$ nmを表す.



Scheme 2. SAの光反応機構 ($\lambda > 290$ nm).

が $\lambda > 330$ nm の紫外光で, SA が $\lambda > 290$ nm の紫外光で異性化した実験事実と一致する.

SA と同様に, CSA でも R 型から 6K-H₂O が光生成する可能性が考えられる. しかし, CSA への $\lambda > 330$ nm の紫外光の照射では, E 型から R 型または H 型への異性化のみが起き, R 型は光反応しなかった. そこで, E 型

に $\lambda > 330$ nm の紫外光を 300 分間照射して R 型を蓄積させたマトリックス単離試料に, これまで報告した $\lambda > 270$ nm よりもエネルギーの低い $\lambda > 290$ nm の紫外光を 1 分間照射した. 照射前後の差スペクトル (Fig. 2(a)) では, R 型のバンドが下向きに, H 型のバンドが上向きに現れた. したがって, R 型から H 型への異性化は $\lambda > 270$ nm

だけではなく, $\lambda > 290$ nm の光照射でも起きることがわかった. また, 実測のスペクトルには H 型以外のバンド (*印) が上向きに現れた. とくに, 2150 と 1640 cm⁻¹ 付近に C=C=O と C=O 伸縮振動に帰属されるバンドが現れたことから, CSA でも 6K-H₂O の光生成が示唆された (Scheme 3).

実際, *印のバンドは, 6K-H₂O の計算スペクトルパターン (Fig. 2(b)) でうまく再現させることができた. DFT 計算の結果では,

6K-H₂O に含まれる水分子の配座は SA と CSA で異なった. これは, CSA では, 水分子の酸素原子と 6 員環ケテンの塩素原子の非共有電子対どうしが反発している可能性を示している. 今後, 別の計算法で確認する予定である. なお, $\lambda > 290$ nm の紫外光の照射を 120 分間まで延長しても, 2700 ~ 2900 cm⁻¹ の領域に脱離した HCl のバンドは現れなかった. つまり, $\lambda > 290$ nm の光照射では H 型から 5K-HCl は生成せず, $\lambda > 270$ nm で生成することがわかった.

【引用文献】 [1] 宮川雅矢ほか, 2012 光化学討論会要旨集, 2P019.

[2] 宮川雅矢ほか, 2013 日本化学会春季年会, 1G6-06.

[3] M. Miyagawa, N. Akai, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.* 602 (2014) 52.

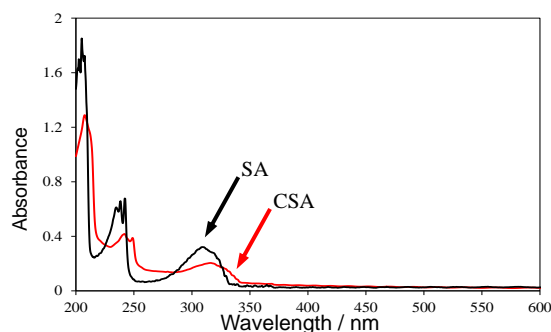


Fig. 1. E型の紫外可視吸収スペクトル.

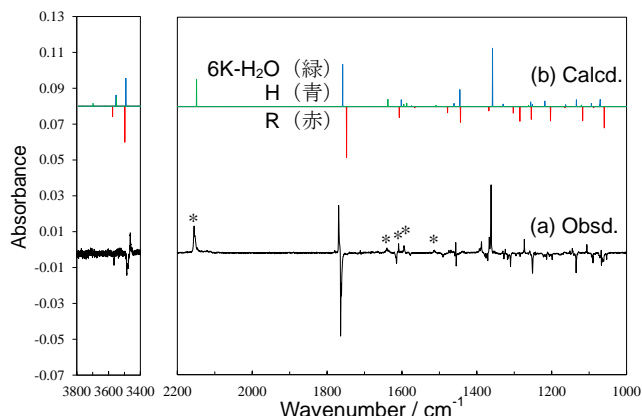
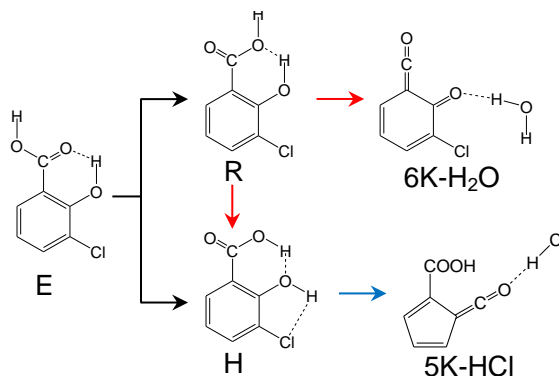


Fig. 2. 紫外光照射前後の差スペクトル; (a) 実測スペクトル (1-0 min, $\lambda > 290$ nm), (b) 6K-H₂O, H 型, R 型の計算スペクトルパターン.



Scheme 3. CSA の光反応機構; 黒矢印は $\lambda > 330$ nm, 赤矢印は $\lambda > 290$ nm, 青矢印は $\lambda > 270$ nm を表す.