

クロロヒドロキシピリジン類の光反応機構

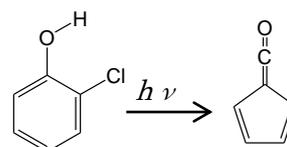
(東農工大院・BASE) ○古賀 央人, 赤井 伸行, 中田 宗隆

Photoreaction mechanism of chlorohydroxypyridines

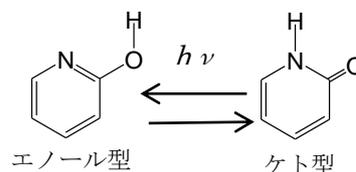
(Graduate school of BASE, Tokyo University of A & T)

○Hiroto Koga, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

【序】当研究室は、マトリックス単離した 2-クロロフェノール類に紫外光を照射すると、塩化水素が脱離したのちに Wolff 転位によって五員環ケテンが生成することをこれまでに報告してきた (Scheme 1) [1]. しかし、ヘテロ環に関する類似の Wolff 転位については、これまでに調べられていない. そこで本研究では、ヘテロ環誘導体である 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンおよび 2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンの光反応機構の解明を目的とした. 特に、3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンでは、Wolff 転移のほかにケト-エノール互変異性 (Scheme 2) [2] も起こる可能性があり、光反応生成物の照射波長依存性などについても詳しく調べた.



Scheme 1



Scheme 2

【実験】実験方法には低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法を用いた. 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンは 321 K で、2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンは室温付近で気化させてネオンで希釈し、ヘリウム冷凍機で 6 K に冷却した CsI 基板に吹き付けた後に、赤外吸収スペクトルの測定を行った. 得られた赤外吸収スペクトルは量子化学計算の結果と比較し、分子種の同定を行った. 量子化学計算には、密度汎関数 (DFT) 法の B3LYP/6-31++G**を用いた. 光反応の光源には Xe 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】3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンを吹き付けた直後の赤外吸収スペクトルを量子化学計算の結果と比較すると、ケト型とエノール型の両方が存在することが分かった. この結果はケト型とエノール型が塩素と酸素との反発のためにも不安定となり、両者のエネルギー差が小さいという計算結果とも一致する.

試料は 325 nm の紫外光の照射で反応が起こり、波長を短くするにしたがって反応が速くなった. Fig. 1 には 170 分間の紫外光 ($\lambda > 300$ nm) 照射前後の差スペクトルを示す. 紫外光を照射したことによる新たな光生成物のバンドは観測できなかつたが、 1714 cm^{-1} の C=O 伸縮振動のバンドで代表されるケト型のバンド強度が減少した. 一方、

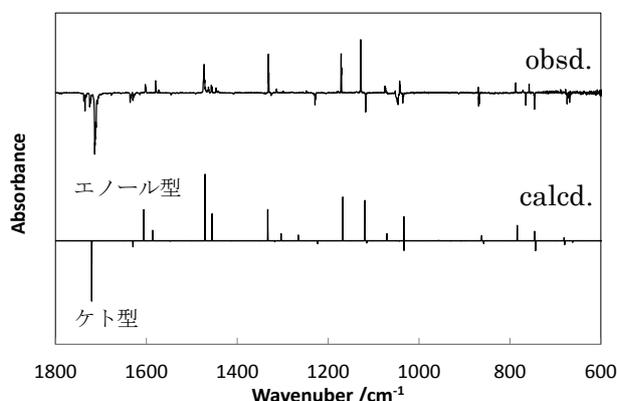


Fig. 1: 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンに 170 分間の紫外光 ($\lambda > 300$ nm) 照射前後の差スペクトル

エノール型 (1472 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} など) のバンド強度が増加した。すなわち、ケト型からエノール型への異性化反応が起きていることが分かった。さらに、この試料に 30 分間 $\lambda > 250\text{ nm}$ の紫外光を続けて照射したときの差スペクトルを Fig. 2 に示す。ケト型のバンド強度の増加とエノール型のバンド強度の減少を確認でき、逆異性化が起こることがわかった。また、 2144 cm^{-1} に非常に強いケテンに特有のバンド ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動) が現れた。そのほかにも、ケト型に帰属できないバンドが 1380 cm^{-1} などに新たに現われており (*印)、これらは量子化学計算の結果との比較から、窒素原子を含む五員環ケテン化合物に帰属できた。なお、 2882 cm^{-1} に塩化水素のバンドが現れたことから、塩化水素が脱離していることも確認できた。結局、3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンに 250 nm の紫外光を照射すると、エノール型からケト型に戻る逆異性化反応と、塩化水素が脱離したのちに Wolff 転移によって含窒素五員環ケテンが生成する反応が同時に起きたと考えられる (Scheme 3)。

一方、2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンの吹き付けた直後の赤外吸収スペクトルは、塩素と水素が分子内水素結合している安定なエノール型のみで説明できた。この試料に 10 分間の紫外光 ($\lambda > 300\text{ nm}$) を照射すると、ケト型に特徴的な $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の領域にバンドは現れずに、 2170 cm^{-1} にケテンの特徴的な強いバンドが現れた (Fig. 3)。また、 1449 cm^{-1} に弱いながらもバンドが現れたことから (星印)、3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンの光生成物とは窒素の位置が異なる五員環ケテン化合物が生成したと結論した (Scheme 4)。すなわち、2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンに紫外光を照射すると副反応を伴うことなしに、塩化水素を脱離した後に Wolff 転移によって含窒素五員環ケテンが生成することがわかった。

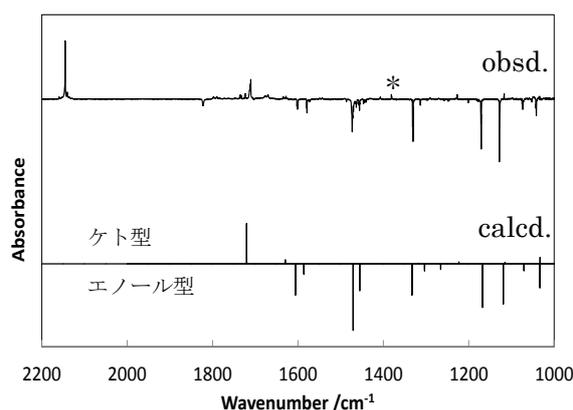
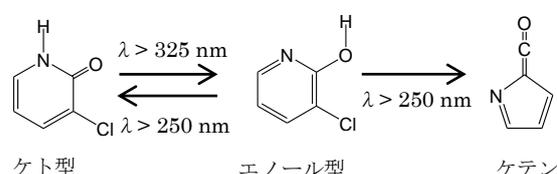


Fig. 2: 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンに 30 分間の紫外光 ($\lambda > 250\text{ nm}$) 照射したときの差スペクトル



Scheme 3: 3-クロロ-2-ヒドロキシピリジンの光反応

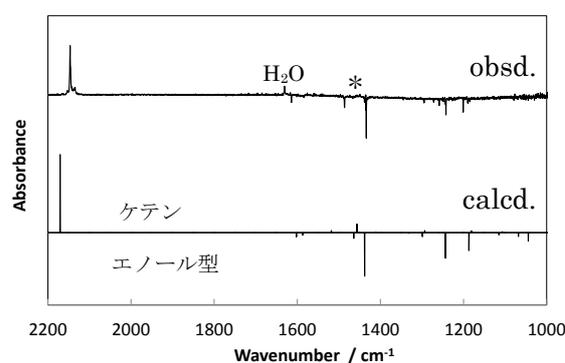
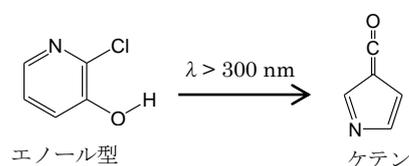


Fig. 3: 2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンに 10 分間の紫外光 ($\lambda > 300\text{ nm}$) 照射したときの差スペクトル



Scheme 4: 2-クロロ-3-ヒドロキシピリジンの光反応

[1] N. Akai et al., J. Photochem. Photobiol. A., **146**, 49 (2001). など

[2] M. J. Nowak et al., J. Phys. Chem., **96**, 1562 (1992).