

紫外光誘起されたサリチル酸の光異性化と
 ケトケテンー水クラスターの生成
 (東農工大院・BASE) ○宮川雅矢, 赤井伸行, 中田宗隆

UV-induced photoisomerization of salicylic acid
 and production of ketoketene-water complex
 (Graduate school of BASE, Tokyo University of A & T)
 ○Masaya Miyagawa, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

【序】 サリチル酸 (Salicylic acid, SA) を紫外光で電子励起すると, 紫外光と可視光の領域に 2 種類の蛍光が現れる. 当初は[1], SA の S_1 状態には最安定構造 (E 型) のほかに, $C=O \leftarrow HO-Ph$ の水素移動で得られる Keto 型の二つの極小点があり, 2 種類の蛍光はこれらに由来すると考えられていた (Fig. 1, 破線).

しかし, 現在では[2,3], E 型の S_1 状態の極小点は一つであり, 紫外光の蛍光は 2 番目に安定な異性体 (R 型) に由来すると考えられている (Fig. 1, 実線). SA の蛍光の由来がこれまでに詳しく研究されてきた一方で, E 型と R 型の間での異性化などの構造変化に着目した報告はほとんどない. そこで, 本研究では, 低温貴ガスマトリックス単離法と密度汎関数法を用いて光反応生成物を同定し, SA の光反応機構を詳しく解明することを目的とした.

【実験と計算】 真空ライン内で粉末状の SA を 303 K に加熱した. 得られた蒸気をアルゴンで希釈し, ヘリウム冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板に混合ガスを吹きつけ, マトリックス単離試料を作成した. 光照射実験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 ($\lambda > 290$ nm). マトリックス単離試料の赤外吸収スペクトルを測定し, 実測のバンドの帰属, 分子構造の決定は, 量子化学計算 (DFT/B3LYP/6-31++G**) で得られる計算スペクトルパターンとの比較でおこなった.

【結果と考察】 吹きつけ直後に測定した赤外吸収スペクトルは, 既報[2]とは異なり, 最も安定な E 型の計算スペクトルパターンのみで再現できた. マトリックス単離試料に, 紫外光 ($\lambda > 290$ nm) を 10 分間照射したときの光照射前後の差スペクトルを Fig. 2(b)に, E, R, H 型の計算スペクトルパターンを Fig. 2(a)に示す. 光反応生成物の O-H 伸縮振動と C=O 伸縮振動のバンドは, R 型と H 型の計算スペクトルパターンで再現できた. すなわち, E 型は R 型あるいは H 型に異性化することがわかった. 暗闇中で

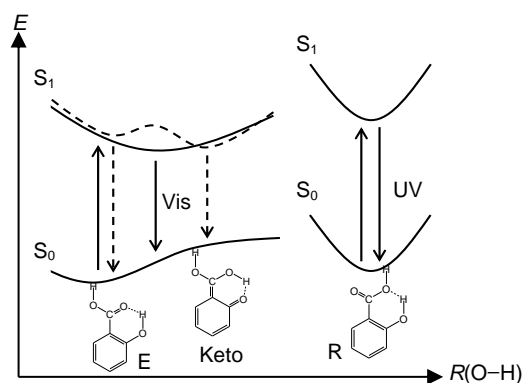


Fig. 1. SA のポテンシャルエネルギー曲線.

R型とH型のバンドの強度は増減しなかったのですが、どちらもマトリックス中で安定に存在することがわかった。また、実測のスペクトルにはR型とH型以外のバンドも現れた(*印)。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。したがって、光反応生成物はケトケテン化合物である可能性が高い(Scheme 1)。

紫外光を120分間照射したときの差スペクトル(Fig. 2(c))では、R型のバンドは減少してほとんど消えた。このことから、R型は反応中間体であり、λ > 290 nmの紫外光を照射すると電子励起されて、ケトケテン化合物を生成すると考えられる。R型ではカルボキシ基のOHとヒドロキシ基のH原子が分子内水素結合しており、これらが水分子として脱離すると電子再配置によってケトケテン化合物を生じる可能性がある。脱離した水分子はケトケテン化合物と同じマトリックスステージ内に存在するので、光反応生成物はケトケテン-水クラスター(K-W, Scheme 1)と考えられる。実際、実測のスペクトル(Fig. 2(b), (c))で未帰属だった*印のバンドはK-Wの計算スペクトルパターン(Fig. 2(d))でうまく再現させることができた。

光照射にともなうR型、H型、K-Wのバンド面積強度の時間変化をFig. 3に示す。R型とH型では誘導時間がないので、どちらもE型から直接生成していることがわかった。一方で、K-Wでは誘導時間があるので、E型からは直接生成されないことがわかった。また、H型は長時間の光照射でも減少しないが、R型は光照射20分で最大となり、長時間の光照射では減少したことから、H型はλ > 290 nmの紫外光を照射しても反応せず、K-WはR型からのみ生成していることを確認できた。

- 【引用文献】 [1] A. Weller, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 1144.
 [2] T. Yahagi, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 10673.
 [3] A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys.* 232 (1998) 257.

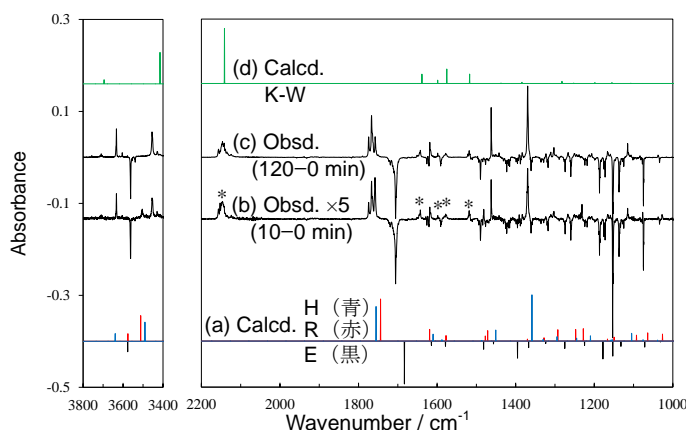
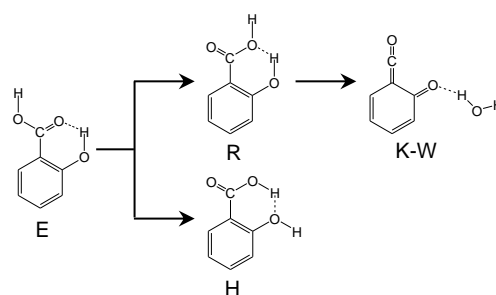


Fig. 2. 紫外光照射前後の差スペクトル (λ > 290 nm); (a) E, R, H型の計算スペクトルパターン, (b), (c) 実測スペクトル, (d) K-Wの計算スペクトルパターン。



Scheme 1. SAの光反応機構 (λ > 290 nm)。

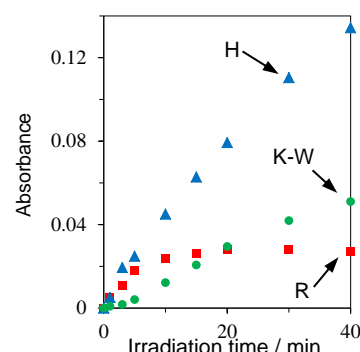


Fig. 3. 光反応生成物のバンド面積強度の時間変化。