

低温マトリックス単離赤外分光法による 4-クロロ-1,3-ベンゼンジオールの逐次光反応機構の解明

(東農工大院 BASE¹・広島大 QuLiS²) 長屋真紀¹, 赤井伸行², 工藤聡¹, 中田宗隆¹

【序】これまで我々は、低温マトリックス中のクロロフェノール類に光照射すると、五員環ケテンが生成することを明らかにした[1]。更に、水酸基を二つ含む 3-クロロ-1,4-ベンゼンジオールからは、水酸基を含む五員環ケテンだけではなく、*p*-ベンゾキノンも生成することを明らかにした。本研究では、3-クロロ-1,4-ベンゼンジオールの異性体である 4-クロロ-1,3-ベンゼンジオールの光反応機構の解明を目的とする。

【実験方法】302 K で気化させた試料をアルゴンガスと混合し、約 18 K に冷却した CsI 基板に吹き付けた。赤外吸収スペクトルは、FTIR(JOEL, JIR-7000)を用いて、分解能 0.5 cm⁻¹、積算回数 64 回で測定した。光反応の光源には超高压水銀灯を用い、余分な熱反応を防ぐために水フィルターを、照射光の波長選択のために光学フィルターを使用した。量子化学計算には B3LYP/6-31++G**を用い、構造最適化、エネルギー、振動数計算を行った。

【結果と考察】4-クロロ-1,3-ベンゼンジオールには四つの回転異性体が考えられる(図 1)。計算による各異性体のエネルギー差は最も安定な TC を基準にすると、CC が 0.7 kJ mol⁻¹、TC が 13.4 kJ mol⁻¹、TT が 16.3 kJ mol⁻¹ である。計算によるスペクトルパターンと測定した赤外吸収スペクトルを比較したところ、分子内水素結合によって安定化される TC と CC の二つの存在を確認することができた。

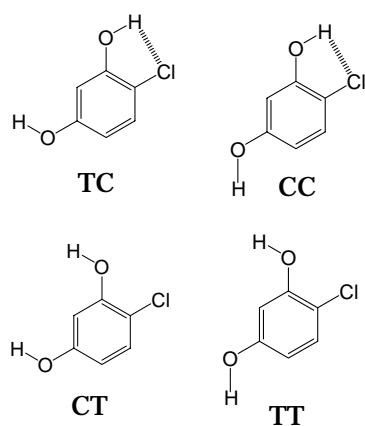


図 1 4-クロロ-1,3-ベンゼンジオールの四つの異性体

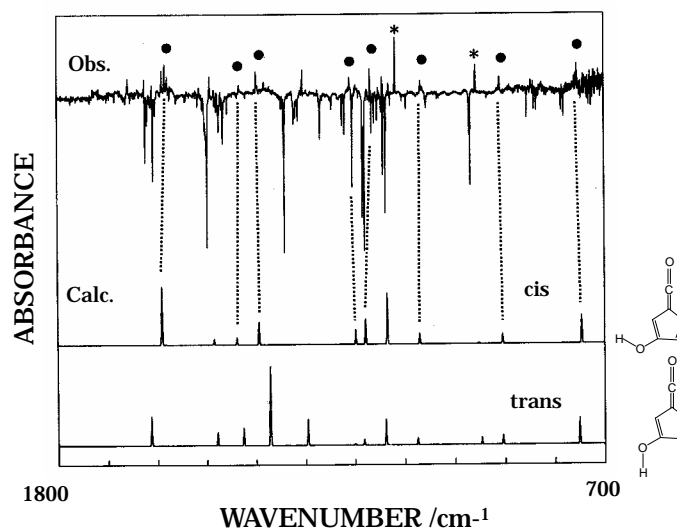


図 2 FK-OH の赤外吸収スペクトル

マトリックス単離した試料に紫外光を照射すると、2859 cm⁻¹に HCl のバンドを、2130 cm⁻¹にケテンに特徴的な C=C=O 伸縮振動のバンドを観測できた。紫外光照射 1 分後に測定した赤外吸収スペクトルと照射前に測定したスペクトルの差を図 2 に示す。上向きに現れているバンドは、光反応生成物のものである。図中の 印をつけたバンドは、2130 cm⁻¹のバンドと同じ挙動を示すものであり、3-クロロ-1,4-ベンゼンジオールの光反応生成物のバンドとも一

致する。量子化学計算によって予測されたスペクトルパターンとの比較により、これらのバンドを3-ヒドロキシ-2,4-シクロペンタジエン-1-イリデンメタノン(FK-OH)の cis 形に帰属した。*印をつけたバンドは、FK-OH よりも速く増加し、直ちに減少するバンドである(反応物から塩素原子が脱離した中間体の 2,4-ジヒドロキシフェニルラジカルの可能性が高いが、現在、検討中である)。FK-OH には、C-O 軸回りに関する二つの回転異性体が考えられる。しかし、計算による両方の異性体の振動スペクトルパターンと実測のスペクトルを比較しても(図 2)、cis 形しか確認できなかった。計算によると、cis 形は trans 形よりも 3.4 kJ mol^{-1} 安定である。また、FK-OH に様々な波長の光を照射しても、cis 形から trans 形への異性化は全く確認できなかった。したがって、3-クロロ-1,4-ベンゼンジオール(CKO)の光反応で報告したように、trans 形から cis 形へのトンネル異性化が起こっている可能性が高い。

更に光照射を続けると、一酸化炭素(CO)のバンドと、カルボニル伸縮領域である 1700 cm^{-1} 付近にバンドが現れた。紫外光照射 120 分後から紫外光照射 15 分後を差し引いた差スペクトルを図 3 に示す。量子化学計算によるスペクトルパターンとの比較により、印をつけたバンドをシクロペンタジエンに帰属した。これらのバンドは、文献[2]で報告されているシクロペンタジエンのバンドともよく一致する。紫外光の強度を落として実験を行うと、シクロペンタジエンの生成に光反応の誘導期間を確認できた。シクロペンタジエンは、FK-OH からの CO 脱離後、ピラジカルとなった位置に、FK-OH の水酸基の H 原子が移動することによって生成すると考えられる(図 4)。これまでに、ハロゲン化フェノール類の反応生成物である五員環ケテンの分解によって更に CO が脱離することは明らかになっていた。しかし、CO 脱離後の生成物については不明である。4-クロロ-1,4-ベンゼンジオール(CKO)の光反応で生成する五員環ケテンは水酸基をもっているために、マトリックス中で安定に存在するシクロペンタジエンをはっきりと確認できたと思われる。

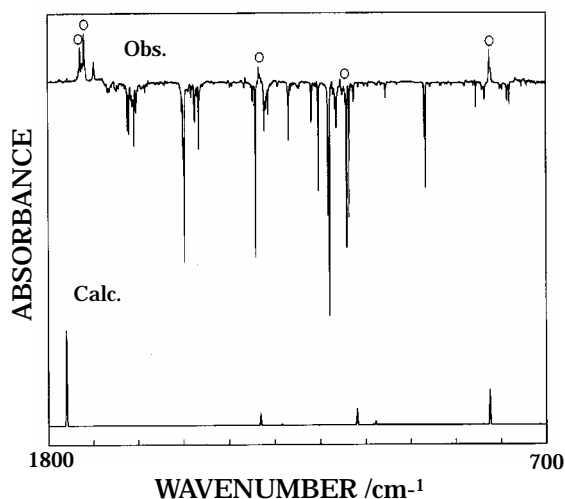


図 3 シクロペンタジエンの赤外吸収スペクトル

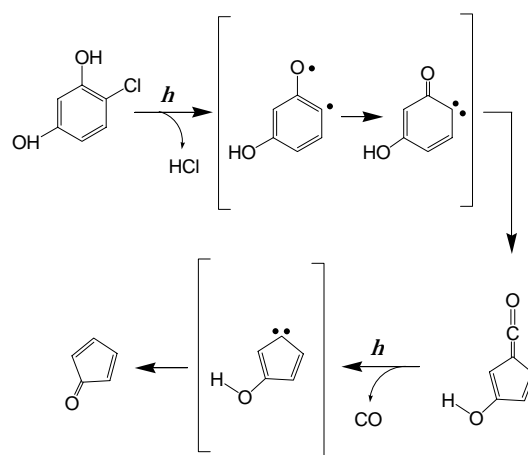


図 4 反応スキーム

【参考文献】

- [1] N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakta, J. Photochem. Photobiol. A, 146 (2001) 49.
 [2] G. Maier, L.H. Franz, H.-G. Hartan, K. Lanz, H.P. Reisenauer, Chem. Ber., 118 (1985) 3196.