

低温アルゴンマトリックス中の 3-クロロアセチルアセトンと 3-メチルアセチルアセトンの光異性化

(東農工大院BASE) 箕浦由貴子, 工藤聡, 中田宗隆

【序】これまで我々はマトリックス単離赤外分光法と密度汎関数法(DFT)を用いて、アセチルアセトン(AA)¹⁾、ヘキサフルオロアセチルアセトン(HFAA)²⁾、トリフルオロアセチルアセトン(TFAA)³⁾の光異性化について研究を行ってきた。その結果、光照射によって AA では三つ、HFAA では一つ、TFAA では三つの分子内水素結合の切れたエノール形を同定した。また、異性化機構を説明するための仮説を立て、トリフルオロメチル基の共役二重結合に対する電子求引的な影響を議論した。今回我々は 3 位の置換基が共役系に及ぼす影響を調べるため、3-クロロアセチルアセトン(3-CIAA)と 3-メチルアセチルアセトン(3-MeAA)について光異性化による生成物を帰属し、その異性化機構を明らかにすることを目的とした。

【実験と計算】3-CIAA とアルゴンの混合比を約 1/2000 に調製して、約 15 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圧水銀灯を用いた。余分な熱反応を抑制するために水フィルター、波長を選択するためには光学フィルターを用いた。また可能性のある異性体について、DFT/B3LYP/6-31G* レベルでエネルギー、最適化構造および振動数を計算した。3-MeAA も同様な条件で実験および計算を行った。

【結果と考察】

1. 3-クロロアセチルアセトン

3-CIAA の吹き付け直後の実測スペクトルと DFT 計算による 9 種類の異性体の計算スペクトルとの比較によって、分子内水素結合したエノール形(CCC)とケト形(図 1)の両方の存在を確認した。3-CIAA に紫外光(>300 nm)を 1 分間照射すると分子内で回転異性化が起こって、水素結合の切れた新たな異性体の強いバンドが観測された(図 2 (a))。図 2 (b)は上向きに CTC、下向きに CCC の計算スペクトルを示している。実測スペクトルと計算スペクトルはよく一致しているので、この異性体を CTC と帰属した。また、光照射によってケト形のバンドの減少は見られなかった。さらに紫外光照射を続けると、CTC のバンド強度が減少して新たに複数の異性体のバンドが現れた。これらの異性体のバンドを、バンド強度の照射時間依存性の違いによって区別した。図 3 (a)は紫外光照射 20 分後から照射 1 分後を引いた実測の差スペクトル、(b)は上向きが TTC、下向きが CTC の計算スペクトルである。図 4 の(a)は紫外光照射 20 分後から 3 分後を引いた差スペクトル、(b)は上向きが TCT、下向きが CTC の計算スペクトルである。どちらの図も生成するバンドが見やすいように、コンピューター処理によって差スペクトルから他の異性体のバンドを差し引いてある。実測と計算はよく一致しているので、異性体を TTC と TCT に帰属することができた。

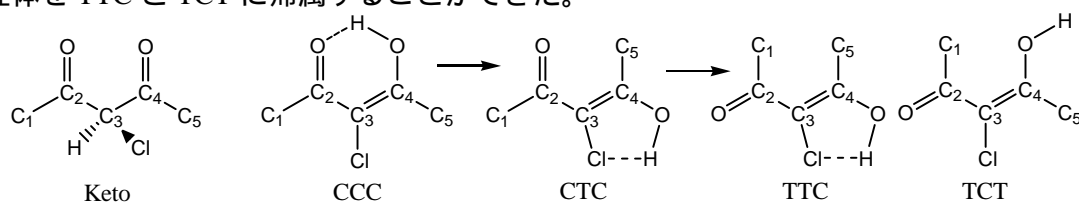


図 1 3-CIAA の光異性化

CCC と生成する三つの異性体のバンド面積強度の変化の様子から、まず CCC から CTC へ光異性化が起こり、次に CTC から TTC、TCT へと異性化することが確かめられた。AA でも三つの異性体が生成したが、このような逐次的な異性化は見られなかった。3-CIAA の八つの異性体について、ゼロ点振動補正後の相対的なエネルギーを図 5 に示す。図中の破線は C2-C3、C3=C4 軸回りのシス・トランスの向きによって、異性体を四つのグループに分けている。今回帰属した異性体は、TCT 以外はそれぞれのグループで最も安定であった。このことから、紫外光照射によって C2-C3、C3=C4 軸回りで回転異性化が起こり、熱緩和しながら OH 基が安定な向きを向いて異性化すると考えられる。また、CTC と TTC は塩素原子と OH 基が分子内水素結合を形成しているために安定化している。CTT は C2=O の O と C5 のメチル基間の水素結合によって TTC よりも安定化する。計算では TCT は観測されない TCC よりも不安定であるが、実測では生成している。これは AA でも同じ結果が得られている。TCC では、計算による予測よりも、実際の OH と C1 のメチル基間の反発が大きいと考えられる。

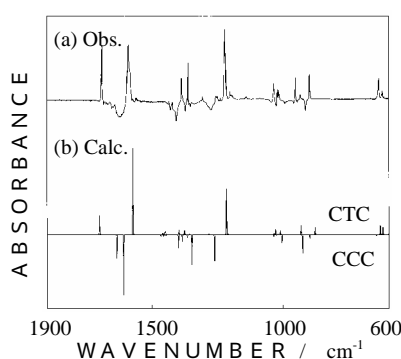


図 2 CTC の実測と計算

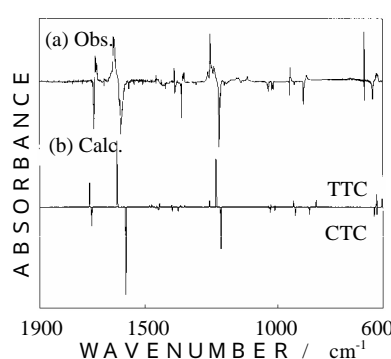


図 3 TTC の実測と計算

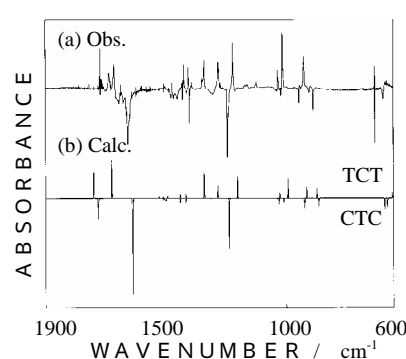


図 4 TCT の実測と計算

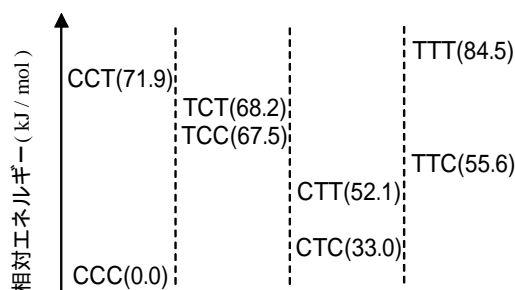


図 5 3-CIAA 異性体の相対エネルギー

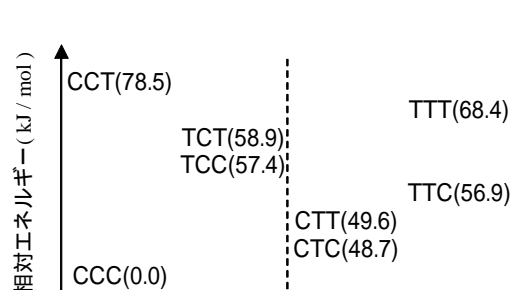


図 6 3-MeAA 異性体の相対エネルギー

2 . 3-メチルアセチルアセトン

3-MeAA の吹き付け直後では、CCC と Keto の存在を確認することができた。紫外光 (>300 nm) の照射によって生成したバンドは CTC に帰属することができた。さらに紫外光照射を続けても新たな光異性化反応は見出されず、光分解が起こった。3-MeAA の光異性化では HFAA と同様に、光照射によって C2-C3、C3=C4 軸回りで回転異性化が起こった後で、C2-C3 軸と OH 基が安定な方へ回転すると考えられる。すなわち、図 6 の CCC とは別のグループの最も安定な異性体 CTC が生成すると考えられる。

¹⁾ N. Nagashima et al., *J. Phys. Chem., A*, **105**, 10832 (2001).

²⁾ N. Nagashima et al., *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 59 (2003) ; *ibid.* 67 (2003) .

³⁾ Y. Minoura et al., *J. Phys. Chem., A*, **108**, 2353 (2004).