

## 1P067 マトリックス単離法による 2-クロロ-4-メトキシフェノールの光反応

(東農工大院BASE<sup>1</sup>・広大QuLiS<sup>2</sup>) ○西野悟史<sup>1</sup>, 赤井伸行<sup>2</sup>, 工藤聡<sup>1</sup>, 中田宗隆<sup>1</sup>

【序】 これまでに、我々は低温希ガスマトリックス単離法を用いて、ハロゲン化フェノール類の光反応について研究を行ってきた。その結果、2-クロロフェノールからはシクロペンタジエニリデンメタノン (CPM) が[1]、また、2-ブロモフェノール[2]と 2-ヨードフェノール[3]からは CPM の他に、4 位にハロゲンが付加したシクロヘキサジエノン (CHD) が生成することを報告した。今回は、図 1 に示したクロロフェノール誘導体の一つである 2-クロロ-4-メトキシフェノール (2C4MP) の光反応機構について検討する。

【実験方法】 試料の蒸気をアルゴンガスと混合し、約 18 K に冷却した CsI 基板上に吹き付けてマトリックス単離した。測定には FTIR (JEOL, JIR-7000) を使用し、分解能を 0.5 cm<sup>-1</sup>、積算回数を 64 回とした。光反応の光源には超高压水銀灯を使用し、水フィルターと光学フィルターを通した紫外光を照射した。密度汎関数法 (DFT/B3LYP) 計算は Gaussian03 プログラムで行った。基底関数には 6-31G\*を使用し、2C4MP の各異性体と光反応生成物のエネルギー、最適化構造および振動数を計算した。

【結果と考察】 2-ハロゲン化フェノール類は、ハロゲンと OH 基の間で分子内水素結合をした構造が安定であることが知られている。2C4MP では、さらにメトキシ基の向きによって二つの異性体が考えられる (図 1)。DFT 計算の結果では、*cis* の方が *trans* よりも 0.77 kJ mol<sup>-1</sup> 安定である。また、ボルツマン分布則を仮定すると、300 K での異性体存在比 (*trans/cis*) は 0.76 と見積もられる。実際、吹き付け直後の実測のスペクトル (図 2(a)) のほとんどのバンドは、*cis* および *trans* の両方に帰属できた。なお、分子内水素結合をしていない二つの異性体は、分子内水素結合した *cis* 異性体よりも 12 - 13 kJ mol<sup>-1</sup> 不安定であり、実測スペクトル中にもこれらの異性体のバンドは観測されなかった。

光学フィルターを用いて 280 nm よりも長い波長の紫外光を照射すると、スペクトル中のバンドの変化が観測された。紫外光を 1 分間照射した後のスペクトルから照射する前のスペクトルを差し引いた差スペクトルを図 2(b)に示す。図 2(c)は DFT 計算によって得た 2C4MP の赤外吸収スペクトルパターンである。*trans* を上向きに、*cis* を下向きに示してある。実測の差スペクトルと計算によるスペクトルパターンとの比較から、紫外光照射によってエネルギー的に安定な *cis* が不安定な *trans* へ異性化したことがわかった。

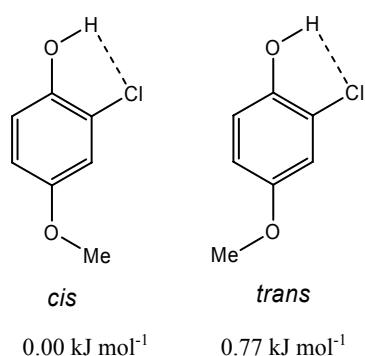


図 1. 2C4MP の異性体

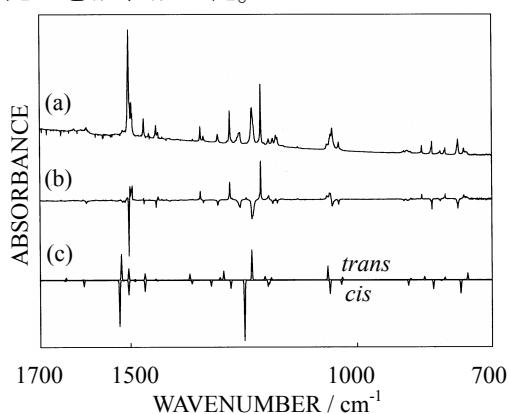


図 2. 2C4MP の赤外吸収スペクトル

図3は、 $\lambda > 280 \text{ nm}$ の紫外光をさらに30分間照射した後のスペクトルから照射前のスペクトルを差し引いた差スペクトルである。2126  $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れた強いバンドは、2-ハロゲン化フェノールの結果から類推すると、CPMに特徴的なC=C=O伸縮振動によるものである[1-3]。また、1680  $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れたバンドは、CHDに特徴的なC=O伸縮振動によるものである[2,3]。DFT計算によるスペクトルパターンとの比較から、図3に示すようにバンドを帰属し、3-メトキシCPM(O)と4-クロロ-4-メトキシCHD( $\Delta$ )が生成していることを確認した。

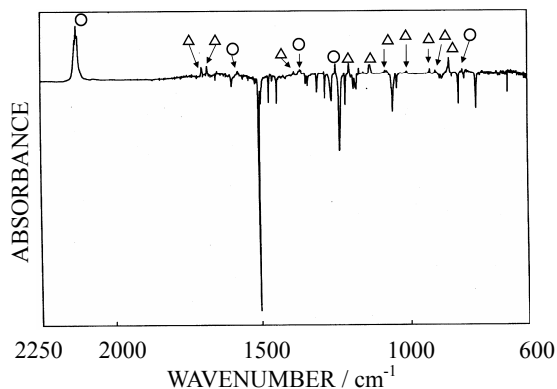


図3.  $\lambda > 280 \text{ nm}$  30分照射前後の差スペクトル

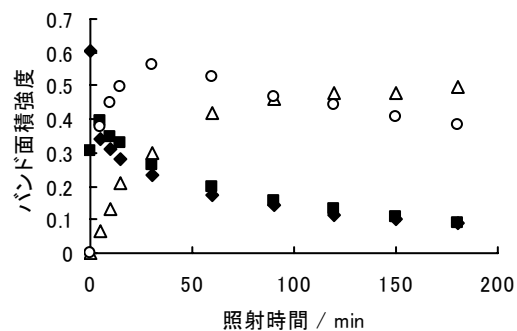
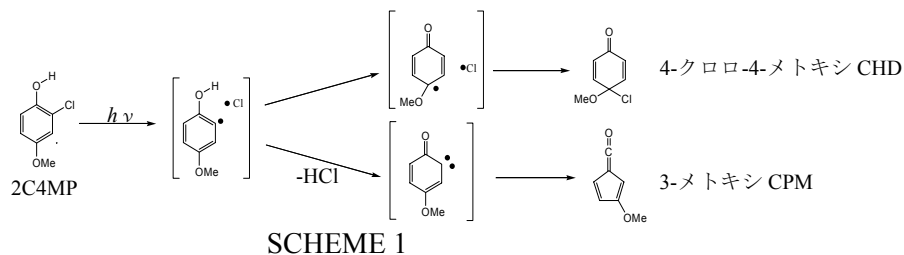


図4. 光反応物および生成物のバンド面積強度変化

それぞれの反応物および生成物のバンド面積強度の光照射時間依存性を図4に示す。面積強度の測定には、反応物である2C4MPのcis( $\blacklozenge$ )とtrans( $\blacksquare$ )でそれぞれ1232  $\text{cm}^{-1}$ および1212  $\text{cm}^{-1}$ のバンドを、生成物である3-メトキシCPM(O)には1245  $\text{cm}^{-1}$ 、4-クロロ-4-メトキシCHD( $\Delta$ )には929  $\text{cm}^{-1}$ のバンドを選んだ。生成物のバンドの面積強度(Oおよび $\Delta$ )は小さいので、見やすくするために30倍して示してある。transのバンドは、光照射開始後にcis $\rightarrow$ trans異性化のためにただちに増加して、その後は分解のため減少した。一方cisのバンドは光照射開始後に減少し続けた。3-メトキシCPMのバンドは、光照射開始30分後で最大になり、その後に減少した。また、4-クロロ-4-メトキシCHDのバンドは、光照射時間が長くなるにつれて増加した。以上の結果から、SCHEME 1のような反応機構を推定した。すなわち、2C4MPに紫外光を照射すると、まず塩素原子が脱離する。そして、OH基の水素原子が移動し、脱離した塩素原子が4位に再結合して4-クロロ-4-メトキシCHDが生成する。あるいは、脱離した塩素原子がOH基の水素原子を引き抜くことによってケトカルベンが生成し、Wolff転移によって3-メトキシCPMを生成すると考えられる。



[1] N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, J. Photochem. Photobiol., A 146 (2001) 49.

[2] N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 591.

[3] M. Nagata, Y. Futami, N. Akai, S. Kudoh, M. Nakata, Chem. Phys. Lett., 393 (2004) 259.