

(東農工大院 BASE) 八重畑浩・工藤聡・中田宗隆

【序】これまで我々は低温希ガス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⁾およびそのフッ素置換体^{2,3)}、塩素置換体の異性体の構造と光異性化について研究を行ってきた。本研究では、AAの水酸基をアミノ基で置換した4-アミノ-3-ペンテン-2-オン(APO)の光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】APOとアルゴンの混合比を約1/2000に調製した試料を、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。光反応の光源としては超高圧水銀灯を用い、水フィルターで熱線をカットし、光学フィルターで波長を選択した。安定な異性体について、DFT/B3LYP/6-31G*レベルでエネルギー計算、構造最適化および振動数計算を行った。

【結果と考察】APOはケトイミン(KI)、ケトエナミン(KE)、イミノエノール(IE)の三つの互変異性体が存在する。図1にそれぞれの互変異性体のうち、最も安定な幾何異性体を示した。DFT計算によると、三つの互変異性体のうちKE-1が最も安定であり、これに比べてKI、IE-1はそれぞれ45 kJ/mol、34 kJ/mol不安定であることがわかった。図2に、APOの吹き付け直後の実測スペクトルとDFT計算によるKE-1、KI、IE-1のスペクトルを上から順に示した。これらのスペクトルを比較すると、実測の1536 cm⁻¹、1605 cm⁻¹、1646 cm⁻¹の3本の強いピークは計算のKE-1のC=C伸縮振動(1522 cm⁻¹)、NH₂変角振動(1607 cm⁻¹)、C=O伸縮振動(1642 cm⁻¹)とよく一致していることがわかる。一方、KI、IE-1に相当するバンドは実測に現れなかった。従って、吹き付け直後では最も安定なケトエナミン(KE-1)のみが存在していると考えられる。

DFT計算では、KE-1以外に図3に示した分子内水素結合の切れた三つのケトエナミンの幾何異性体が最適化された。KE-1の光反応を調べるために、マトリックス単離したAPOに310 nmより長波長の紫外光を15分間照射した。その結果、出発物質のKE-1のバンドの強度が減少し、生成物のバンドが多数現れた。図4(a)に、その紫外光照射前後の差スペクトルを示す。なお、図4の高波数領域は3倍に拡大してある。光反応によって生成した異性体の各バンドを区別するために、

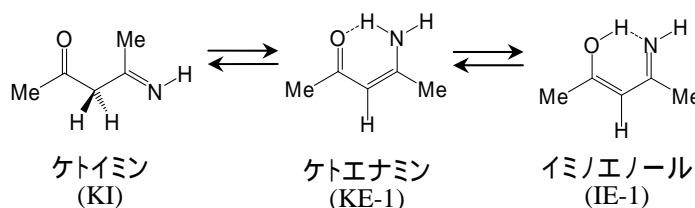


図1 APOの互変異性

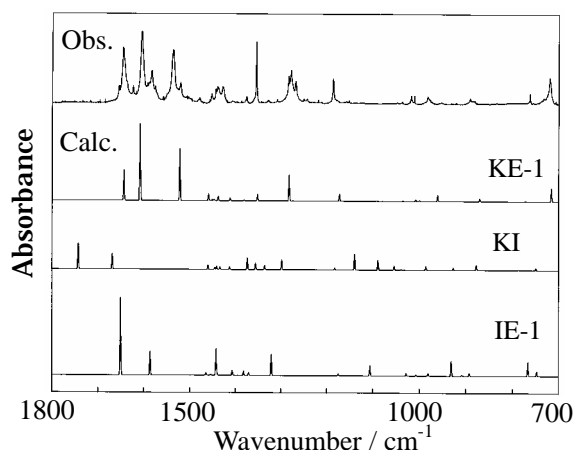


図2 吹き付け直後のIRスペクトル

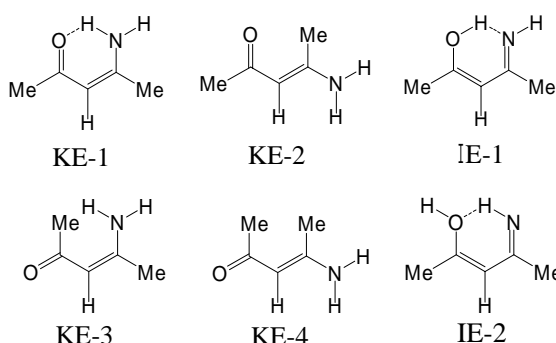


図3 KEとIEの異性体

280 nmより長波長の紫外光を5分間照射して反応を進めた後に、光学フィルターを用いなくて紫外光を5分間照射した。このときに得られた差スペクトルを図4(b)に示した。310 nmより長波長の紫外光の照射で現れた生成物のバンドのうち、図中の 印のバンドは増加し、 印のバンドは減少したため、少なくとも二つの異性体が生成していることがわかった。

印のバンドをKEの四つの異性体の計算結果と比較したところ、KE-2(図4(c)上向き)とよく一致した。DFT計算によると、KE-2はKE-1よりも29 kJ/mol不安定であり、水素結合の切

れたケトエナミンの回転異性体のなかでは最も安定である。分子内水素結合が切れることによって、KE-2のC=C伸縮振動、NH₂変角振動、C=O伸縮振動モードに対応するピークはKE-1よりもそれぞれ57 cm⁻¹、10 cm⁻¹、37 cm⁻¹高波数側にシフトした。また、吹き付け直後に存在するKE-1では分子内水素結合のために1本のNH₂伸縮振動のバンドしかはっきりと観測されなかったが、KE-2では2本のシャープなバンドがそれぞれ3441 cm⁻¹、3548 cm⁻¹に観測された。

印のバンドは、KEの四つの異性体のバンドには帰属されなかった。そこでアミノ基の水素原子が酸素原子へと移動したIEの可能性を考えた。IEには、図3に示すように分子内水素結合によって安定化した2種類の幾何異性体IE-1、IE-2が考えられる。IE-1は水酸基の水素原子と窒素の孤立電子対との間に、IE-2はイミノ基の水素原子と酸素の孤立電子対との間にそれぞれ分子内水素結合をもっている。DFT計算によると、IE-2はIE-1に比べて65 kJ/mol不安定である。実測のスペクトルを見ると、3627 cm⁻¹に分子内水素結合をしていないOH伸縮振動に帰属されるバンドが現れているので、IE-1よりも不安定なIE-2が生成したと考えられる。さらに低波数側でも、 印のバンドはIE-1よりもIE-2の計算結果によく一致していた。

以上から予想される光異性化の機構を図5に示す。KE-1に310 nmより長波長の紫外光を照射すると、C-C結合回りで回転し、図5の反応中間体が生成する可能性がある。この反応中間体ではアミノ基は分子平面に垂直であり、アミノ基の水素原子と酸素の孤立電子対は相互作用する。もし、水素原子が酸素原子に移動すれば、IE-2が生成する。一方、より安定なIE-1は図5の反応中間体からは生成しない。また、KE-1からのもうひとつの光反応経路として、C=C二重結合回りの回転によってKE-2が生じることがわかった。

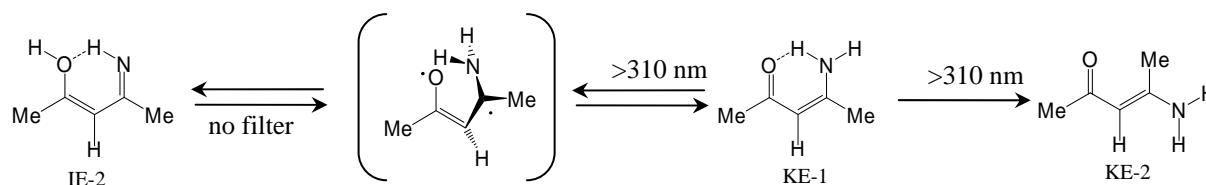


図5 APOの異性化機構

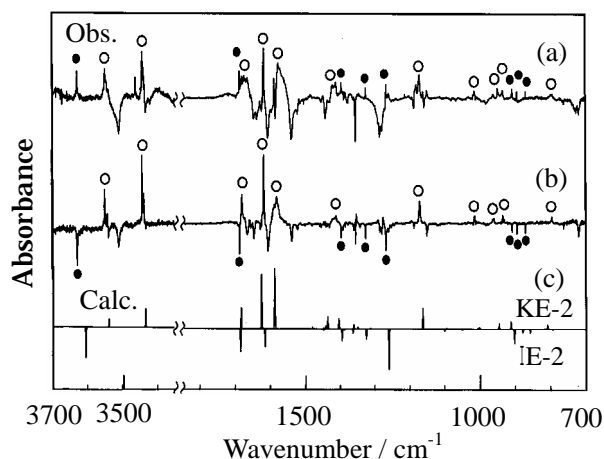


図4 光照射後のIRスペクトル

1) N. Nagashima, S. Kudoh, and M. Nakata, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10832 (2001).

2) N. Nagashima, S. Kudoh, and M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 59; *ibid.* 67 (2003).

3) Y. Minoura, N. Nagashima, S. Kudoh, and M. Nakata, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2353 (2004).