

低温希ガスマトリックス単離法を用いた
1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオンの光異性化
(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[1]とそのハロゲン置換体[2, 3]の光異性化について研究を行ってきた。その結果、紫外光照射によって分子内水素結合の切れた回転異性体が生成すること、置換基の種類と置換位置によって生成する異性体が異なることを明らかにした。また、異性化機構を説明するために、置換基の共役二重結合に及ぼす電子供与的、電子求引的な影響を議論した。今回は置換基の立体障害が光異性化に及ぼす影響を検証するため、アセチルアセトンのメチル基をフェニル基で置換したジベンゾイルメタン (1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン, 以後 DBM とする) の光異性化による生成物を同定し、異性化機構をアセチルアセトン類と比較した。

【実験と計算】高真空のチェンバー内で固体試料を 35 に加熱して、気化した試料をアルゴンガスと混合しながら約 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 回で測定を行った。光反応の光源には超高圧水銀灯を用い、水フィルターとショートカットフィルターで波長を選択して照射した。また光異性化によって生成する可能性のある異性体について、DFT/B3LYP/6-31++G**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】

1. 量子化学計算結果

エネルギー計算の結果では、DBM は分子内水素結合したエノール形の CCC が最安定であり、次に安定な構造はケト形であった。水素結合が切れたエノール形はアセチルアセトンと同様に 7 種類考えられる (図 1)。括弧内の数字は各異性体のゼロ点振動補正した相対エネルギーを示している。CCC の CO - Ph および COH - Ph の長さはそれぞれ 1.496、1.478 であり、アセチルアセトンの 1.515、1.498 よりも短かった。これは、CCC がほぼ平面構造であるため、C=C 共役系が分子全体に伸びたためと考えられる。TCC と TCT はアセチルアセトンの場合はほぼ平面構造であったが、DBM ではフェニル基と OH 基の立体障害のため、アセチルアセトンの場合よりも大きく不安定化したと考えられる。

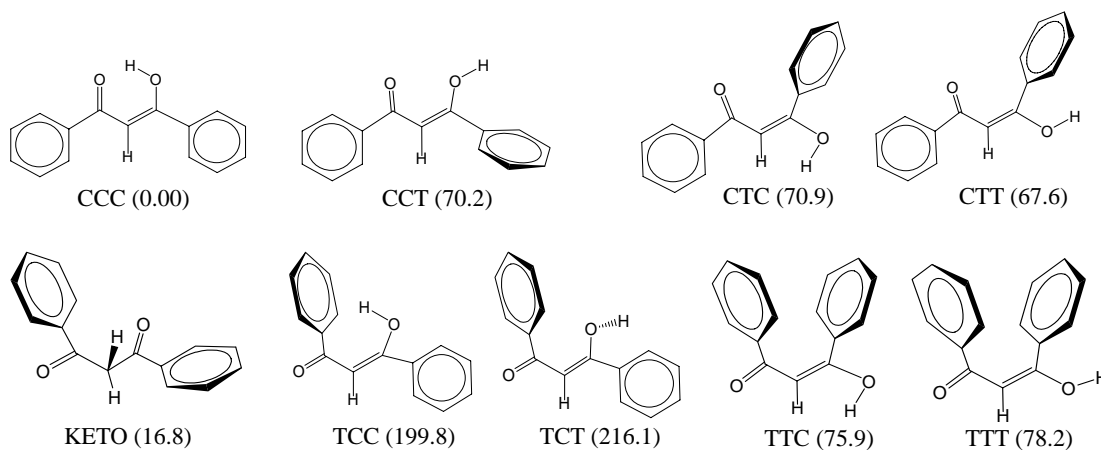


図 1 DBM の異性体と相対エネルギー

2. 光異性化機構

DBM の吹き付け直後の実測スペクトルを図 2 (a)に示した。実測スペクトルと DFT 計算によるスペクトル(スケールリングファクターは 0.98)の比較から、ほとんどのバンドを CCC (図 2 (b))に帰属した。ケト形は観測されなかった。次に、DBM に紫外光(>360 nm)を照射すると、CCC のバンドが減少して新たに水素結合の切れた回転異性体のバンドが現れた。図 3 (a)は紫外光照射 3 分後から照射前を引き算した差スペクトルである。図 3 (b)は上向きに CTT、下向きに CCC の計算スペクトルパターンを示している。スペクトルパターンがよく一致しているので、生成した異性体を CTT と帰属した。CTT は水素結合の切れたエノール形の中で最も安定な異性体である。メチル基に比べて立体障害の大きなフェニル基置換誘導体でも、アセチルアセトン類と同様な光異性化がマトリックス中で見られることがわかった。

アセチルアセトンでは光異性化を起こしたのち、より長波長側の紫外光を照射すると逆向きの異性化反応が起こることを確認した。今回は、CCC を CTT へ光異性化したのち、フィルターを外して短波長側の紫外光を照射すると CTT から CCC への戻り反応が見られた。図 4 (a)は図 3 (a)と同じ条件の差スペクトルを、図 4 (b)にはフィルターを外した後の実測スペクトルから外す前を引いた差スペクトルを示した。DBM では平面構造の CCC よりも非平面の CTT の方が共役長が短くなるため、吸収する光の波長が短くなったと考えられる。

今回明らかになった DBM の光異性化機構を図 5 にまとめた。吹き付け直後の異性体は CCC であった。紫外光 (>360 nm)を照射すると CTT へ異性化が起こり、異性体は一つしか観測されなかった。生成した他の異性体は、最も安定な CTT に熱異性化している可能性がある。これと同様に、ヘキサフルオロアセチルアセトンでも水素結合の切れた異性体 CTT のみが生成しており[2]、光異性化機構が類似すると推測できる。

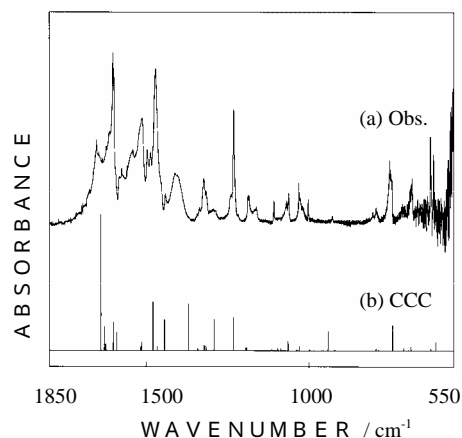


図 2 吹き付け直後

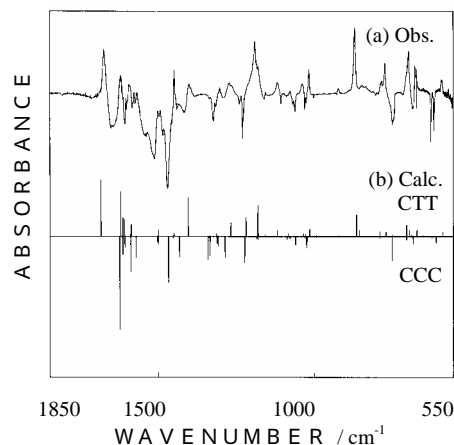


図 3 UV (>360nm)照射後

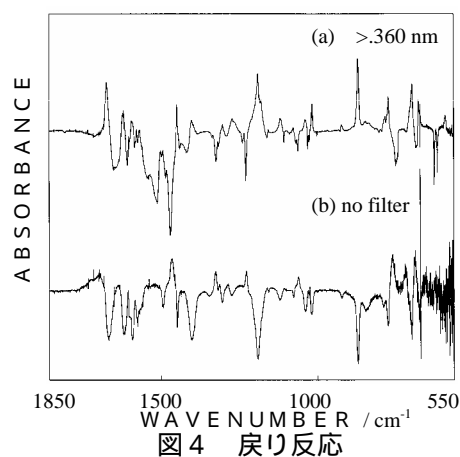


図 4 戻り反応

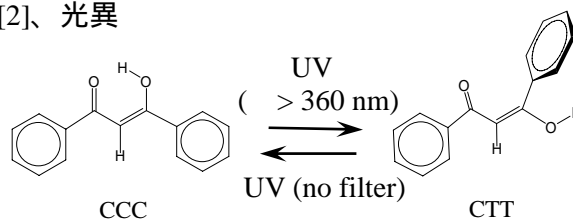


図 5 DBM の光異性化機構

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

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

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