

## 2P096 低温アルゴン固体中の 2-クロロ安息香酸の分子内水素移動による異性化

(東農工大院BASE) 西野悟史, 中田宗隆

【序】我々はこれまでに、低温希ガスマトリックス単離法を用いて、様々な分子の回転異性体について研究してきた。たとえばヒドロキノンでは、マトリックス中での異性化が OH 基の回転ではなく水素原子のトンネリングによるものと報告した<sup>1)</sup>。本研究では、2-クロロ安息香酸 (2CBA, 図 1) の異性化が、C-C 結合軸周りでの回転によるものか、カルボキシル基内での水素原子移動によるものかを検討した。また、マトリックスガスを変えて実験を行い、希ガスの違いによる 2CBA の異性体の挙動の差についても考察した。

【実験方法】真空室内で 2CBA の固体試料を約 40 K に加熱して、気化させた試料を希ガス (Ar または Xe) と混合しながら約 18 K に冷却した CsI 基板に吹き付けてマトリックス試料を作成した。赤外吸収スペクトルの測定には FTIR (JEOL, WINSPEC 50) を使用し、分解能  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 64 回とした。密度汎関数法 (DFT/B3LYP) 計算は Gaussian03 プログラムを用いて行った。基底関数には 6-31++G\*\*を用いて、2CBA の異性体の最適化構造、振動数およびエネルギーを計算した。

【結果および考察】DFT 計算によって最適化された 2CBA の安定な二つの異性体 Cc と Tc を図 1 に示した。計算の結果、Cc は Tc に比べて  $0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$  安定であった。Boltzmann 分布則を仮定したときの吹き付け温度 310 K における異性体存在比 Tc/Cc が 0.91 であることから、吹き付け直後では Cc と Tc の両方が存在していると考えられる。

図 2(a)は吹き付け直後 18 K における Ar マトリックス中の 2CBA の赤外吸収スペクトルであり、このスペクトル中のすべてのバンドを Cc または Tc に帰属した (CO<sub>2</sub> を除く)。その後 Ar マトリックスの温度を 10 K と変化させてアニーリングを行ったところ、図 2(b) のアニーリング前後の 10 K における差スペクトル (元のスペクトルを 3 倍に拡大) が得られた。また、図 2(c)の上向きと下向きはそれぞれ、DFT 計算によって予測した Cc と Tc の赤外スペクトルパターンであり、スケールングファクターには 0.98 を用いた。図 2(c)は(b)の実測を再現していることから、アニーリングによって Tc から Cc へ異性化したことがわかった。

図 3(a)と(b)はそれぞれ、Xe マトリックスの吹き付け直後 30 K、昇温後 40 K における 2CBA の赤外吸収スペクトルであり、1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  の領域の縦軸を 3 分の 1 に圧縮した。また、図 3(c)と(d)はそれぞれ DFT 計算による Cc と Tc のスペクトルパターンである。実測と計算との比較から、実測中の赤外吸収バンドを図 3(a)のように

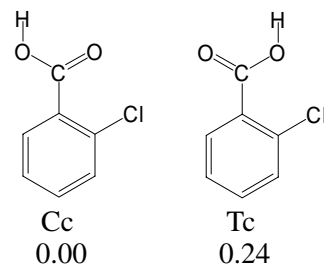


図 1 2CBA の異性体 [ 数字は異性体間のエネルギー差 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を示す ]

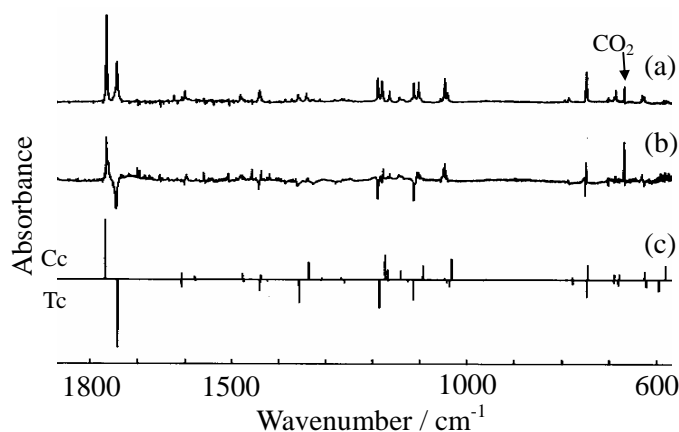


図 2 Ar マトリックス中の 2CBA の IR スペクトル

対応させた。こうして、Xe マトリックスを 40 K に昇温させると、Tc のバンドが完全に消えることがわかった (図 3(b))。また、マトリックスの温度を変化させても再び Tc のバンドが現れることはなかった。

2CBA の異性化機構として、カルボキシル基内の水素原子移動と C-C 結合軸周りの回転が考えられる。カルボキシル基内の水素原子移動の

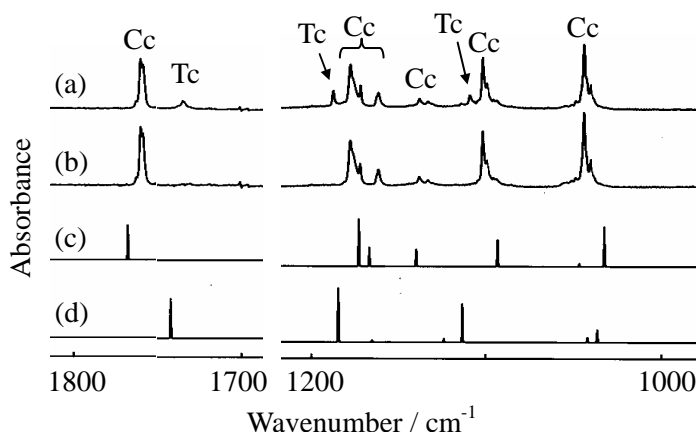


図 3 Xe マトリックス中の 2CBA の IR スペクトル

場合、 $160 \text{ kJ mol}^{-1}$  ものエネルギーが必要であることがサリチル酸の量子化学計算によって予測されている<sup>2)</sup>。このことから、2CBA でもこの過程による異性化は困難であると考えた。一方、今回の我々の DFT 計算から、C-C 結合軸周りでの回転による Tc から Cc への異性化の障壁の高さが  $7.46 \text{ kJ mol}^{-1}$  であることを予測した。したがって、Tc から Cc への異性化は、C-C 結合軸周りでの回転によるものであると考えた。

Ar および Xe マトリックス中の 2CBA のスペクトルを比較すると、Xe マトリックスでは吹き付け直後の Tc の吸収強度が Ar マトリックス中のそれよりも小さかった。また Ar マトリックスではアニーリング後も Tc のバンドを確認できたのに対して、Xe マトリックスではアニーリングによって Tc のバンドが完全に消えた。この Ar および Xe マトリックス中での異性体の挙動に差が現れた理由として以下の二つが挙げられる。一つは Ar、Xe マトリックス内のサイトの大きさの違いが考えられる。Ar 原子と Xe 原子の直径はそれぞれ 376 pm、432 pm であることから、Xe マトリックス内のサイトが Ar マトリックスのそれよりも広く、回転異性化が起こりやすい。また、吹き付け直後にマトリックスガスに押しつぶされて捕捉されていた Tc が、アニーリングによってサイトの広がりとともに Cc へと異性化し、さらにその広がりには Xe マトリックスの方が大きいと考えられる。もう一つは、マトリックスガスと試料分子の相互作用による異性体間のエネルギー差の増大が Ar と Xe とで異なることが考えられる。Cc と Tc のエネルギー差が  $0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$  の場合、40 K での存在比 Tc/Cc は 0.49 である。しかし、実際に Xe マトリックスを 40 K に昇温すると Tc のバンドはほとんど完全に消えたことから、Xe マトリックス中では Cc と Tc のエネルギー差が Ar マトリックス中より大きくなり、Tc の存在比が減少したものと考えられる。エネルギー差が大きくなる要因として、希ガスの分極率の大きさと試料分子の双極子モーメントの大きさとの関係が挙げられる。Xeの方が Ar よりも分極率は大きいため、Xe マトリックス中ではより大きな双極子モーメントを持つ異性体の安定化が Ar マトリックス中よりも顕著になると考えられる。実際、DFT 計算によって予測した Cc と Tc の双極子モーメントはそれぞれ 3.38 D、2.01 D であり、Ccの方が大きい結果となった。このことから判断して、Xe マトリックス中での Cc の安定化により Cc と Tc のエネルギー差が大きくなり、40 K では Tc のバンドが消えたと考えた。

【引用文献】1) N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **356**, 133 (2002).

2) C. Chen, S.-F. Shyu, *THEOCHEM*, **536**, 25 (2001).