

(様式5)

指導教員 承認印	主	副	副
	Ⓜ	Ⓜ	Ⓜ

学 位 (博 士) 論 文 要 旨

論文提出者	生物システム応用科学府 生物システム応用科学専攻 博士後期課程 <u>物質機能システム学</u> 専修 平成 <u>26</u> 年度入学 氏名 <u>宮川 雅矢</u> Ⓜ				
主指導教員 氏 名	中田宗隆	副指導教員 氏 名	赤井伸行	副指導教員 氏 名	
論文題目	芳香族カルボン酸の光反応機構の研究				
論文要旨 (2,000 字程度)					
<p>カルボン酸 ($R-COOH$) は、水にも有機溶媒にも可溶性な化合物群であり、それぞれの溶液中で特徴的な構造を形成する。水溶液中ではプロトンを放出して陰イオンとなり、有機溶媒中では分子間水素結合で二量体または溶媒分子との会合体を形成しやすい。そのため、単分子のカルボン酸の構造や反応は気相中で検討されることが多い。</p> <p>カルボキシ基は $C-O$ の回転軸をもつため、$C=O$ に対する $O-H$ の配座によって <i>cis</i> 型と <i>trans</i> 型、2 種類の異性体が考えられる。ギ酸や安息香酸といった一般的なカルボン酸では <i>cis</i> 型が安定で、<i>trans</i> 型は低温下でも水素原子のトンネル反応で <i>cis</i> 型に異性化することがわかっている。その一方で、主鎖 R の構造に着目した研究は、短い R からなる脂肪族カルボン酸のみで検討がなされ、芳香族カルボン酸ではほとんど報告例がなかった。主鎖 R とカルボキシ基との間に分子内水素結合をもつカルボン酸では、<i>cis</i> 型のような不安定な立体配座が安定化されるだけでなく、分子内水素結合が関係した特徴的な反応が見られる可能性がある。芳香族カルボン酸は紫外光域に $\pi\pi^*$ 遷移の強い吸収をもつため光反応させやすく、芳香環の <i>ortho</i> 位の置換した原子団とカルボキシ基は分子内水素結合しやすいと考えられる。そこで、さまざまな芳香族カルボン酸について、最安定構造と光反応機構が分子内水素結合とどのように関係しているかを解明することを目的とした。分子構造の決定には、低温貴ガスマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて、光反応実験の光源には超高压水銀ランプを用いた。</p> <p>第 1 章では、カルボン酸についてこれまでにこなわれてきた研究を概説し、低温貴ガスマトリックス単離法などで研究されてきた単分子の光反応についてもまとめた。</p> <p>第 2 章では、実験と計算の原理について述べ、本研究で用いたそれぞれの条件を示した。</p> <p>第 3 章では、サリチル酸 (α-ヒドロキシ安息香酸) の光反応機構を解明した。これまでに、光照射で得られる電子励起状態からの二重発光に関する研究は、誘導体も含め幅広くこなわれ、異なる分子内水素結合をもつ 2 種類の配座異性体が発光に関与していることがわかっていた[1]。その一方で、構造変化に着目した電子基底状態についての研究はほとんどこなわれていなかった。そこで、光照射で異性化が起こるかを、分子内水素結合に着目して検討した。その結果、$Ph-OH\cdots O=C$ の分子内水素結合をもつ E 型から、$Ph-OH\cdots OH$ の分子内水</p>					

素結合をもつ R 型だけでなく, $\text{COOH}\cdots\text{OH-Ph}$ の分子内水素結合をもつ H 型も光生成することが明らかとなった. これは, 今まで発見されていなかった配座異性体である. また, R 型からはカルボキシ基の OH とヒドロキシ基の H が水分子として脱離して, 6 員環ケトケテンが生成することもわかった. アルゴンマトリックス中での反応のため, ケトケテンは水分子と分子錯体を形成した. 水分子の脱離反応は R 型からのみ起こった. これは, 脱離する原子団が分子内水素結合していたためである. 以上のことより, サリチル酸は異性化と水分子の脱離反応という二つの光反応をもつこと, 特に後者は分子内水素結合が反応に関与していることが明らかとなった.

第 4 章では, 3-クロロサリチル酸の最安定構造と光反応機構を解明した. 3-クロロサリチル酸は, 2-クロロフェノール誘導体と見なすことができる. 2-クロロフェノール類の光反応は, アルゴンマトリックス中で研究され, 分子内水素結合した $\text{OH}\cdots\text{Cl}$ から HCl が脱離し, Wolff 転位によって, 5 員環ケテン-HCl 錯体を生成することがわかっている[2]. 3-クロロサリチル酸では, 2-クロロフェノール誘導体としてのこの反応と, サリチル酸誘導体としてのケトケテン-水錯体の生成反応, どちらも進みうると考えられる点で興味深い. そこで, 実際に光反応実験をおこなったところ, 長い波長 ($\lambda > 330 \text{ nm}$) ではサリチル酸の場合と同様の異性化が起こり, 短い波長 ($\lambda > 290 \text{ nm}$) ではケトケテン-水錯体の生成反応が起こった. また, さらに短い波長 ($\lambda > 270 \text{ nm}$) では, HCl の伸縮振動のだけでなく, 新たに $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動も現れたことから, 5 員環ケテン-HCl 錯体の生成反応の進行が示唆された.

第 5 章では, 2-ピリジンカルボン酸 (ピコリン酸) の最安定構造と光反応機構を解明した. 2-ピリジンカルボン酸は, 水溶液中ではほとんどが陰イオン, 陽イオン, 双性イオンのいずれかで存在し, イオン種間の平衡は pH の影響を強く受ける[3]. 一方で有機溶媒中では, カルボキシ基の H 原子がピリジン環の N 原子と分子内水素結合できるため, カルボキシ基の立体配座は *cis* 型だけでなく *trans* 型でも存在する[4]. しかし, 溶媒分子である CCl_4 との相互作用による安定化を強く受けると考えられ, どちらが安定であるかは実験的にはわかっていなかった. そこで, ピコリン酸をアルゴンマトリックス単離したところ, *trans* 型のみで存在した. つまり, 分子内水素結合によって *trans* 型が大きく安定化されたことがわかった. また, マトリックス単離試料に紫外光を照射すると逐次的な異性化が起こり, CCl_4 溶液中では見つからない配座異性体も発見された.

References

- [1] P.B. Bisht, H. Petek, K. Yoshihara, U. Nagashima, J. Chem. Phys. 103 (1995) 5290.
- [2] N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, J. Photochem. Photobiol. A 146 (2001) 49.
- [3] Y. Liang, L.K. Noda, O. Sala, J. Mol. Struct. 554 (2000) 271.
- [4] M. Ōki, M. Hirota, Y. Morimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39 (1966) 1620.