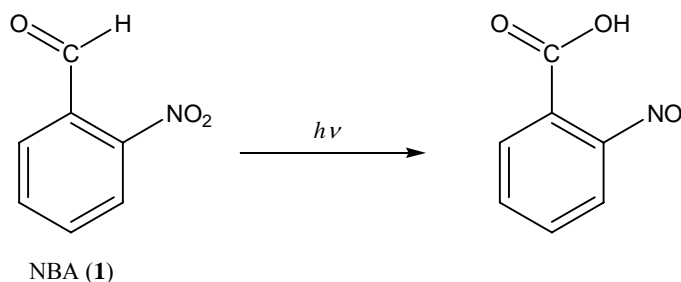


1P058

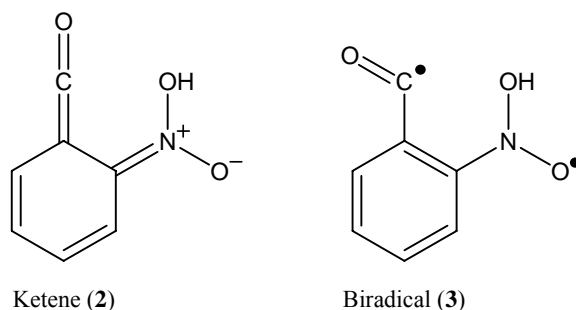
2-ニトロベンズアルデヒド超高速光異性化の ポテンシャルエネルギー曲面

(東北薬大) ○高橋央宜, 小田彰史, 松崎久夫

【序論】 2-ニトロベンズアルデヒド (NBA, **1**) から2-ニトロソ安息香酸への光異性化は 100 年以上前から知られており, 化学光量計にも利用されている。



最近では, 医薬品の光安定性試験における化学光量計としてこの光反応を用いる方法が提案されている[1]。反応機構についても時間分解分光法を用いて研究されているが, 最近まで不確実な部分が多かった。2005年に報告されたフェムト秒振動分光の実験によれば, この反応は励起一重項状態から起こり, 最初の段階で, アルデヒド基からニトロ基素への超高速水素移動によりケテン中間体 (**2**) が生成する[2]。また, 以前から考えられていたビラジカル中間体 (**3**) は観測されなかった。



本研究では, NBA からケテン中間体に至る経路について, 密度汎関数法 (DFT) を用いて調べた。特に, 最低励起一重項 (S_1) 状態の構造最適化を時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) により行ったところ, S_1 状態からの水素移動にはエネルギー障壁がないこと, 水素移動の途中で基底状態 (S_0) との交差に至ることなどが明らかとなった。また, 最初に到達し得る S_0 化学種はビラジカル **3** であるが, その極小は非常に浅く, 容易にケテン中間体に変換されることが明らかとなった。

【計算方法】 計算は, 東北大学情報シナジーセンター大規模科学計算システムで, Gaussian 03 プログラムを用いて行った。汎関数には B3LYP を, 基底関数には 6-31G(d)を用いた。 S_0 状態の計算において, ビラジカルやビラジカルにつながる遷移状態を構造最適化する際には, 非制限 (UB3LYP) 計算を行った。TD-DFT による S_1 状態の構造最適化では, 最大ステップを小さい値に設定して計算を行った。

【結果と考察】 B3LYP/6-31G(d)計算による S_0 エネルギープロファイルを図 1 に示す。1 の最安定構造は非平面であり、平面最適化構造よりも $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定であった。ケテン 2 の極小構造としては、O-H 結合がケテン基と逆の方向を向いた平面構造のみが得られた。制限 B3LYP 計算では、1 と 2 を結ぶ遷移状態が 1 に対し $52.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ のところに見出されたが、この構造で制限解より $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ エネルギーの低い非制限解が存在するため、この遷移状態は *artifactual* なものであると考えられる。この非制限解を用いて遷移状態探索を行ったところ、1 とビラジカル 3 (平面構造) を結ぶ遷移状態 (TS1) が得られた。さらに、3 と 2 を結ぶ遷移状態 (TS2) も非制限計算により得られた。3 の極小は非常に浅いため、中間体として観測されることはないと考えられる。

次に、1 の非平面最適化構造を用いて TD-DFT 計算を行ったところ、 S_1 状態はカルボニル $n-\pi^*$ 状態であり、励起エネルギーは $75.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。興味深いことに、平面構造での S_1 励起エネルギーは $69.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ と低く、垂直励起状態で比べる限り S_1 状態では平面構造の方が $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定である。これは、電子が励起する π^* 軌道が、C1-C(carbonyl)間と C2-N 間で結合性であることによると考えられる。このため、 S_1 状態に励起すると、1 の分子は平面構造に向かう緩和を起こすと考えられる。

1 の非平面構造から S_1 状態の構造最適化を行ったところ、平面構造に向かうと同時に、アルデヒド基の C-H 結合が伸長し、水素がニトロ基酸素の方へ向かうことがわかった。簡単のため平面構造を仮定して計算を行った結果、水素移動がエネルギー障壁なしに始まることが明らかとなった。また、この水素移動に伴って S_1/S_0 のエネルギー差が小さくなり、1 と 3 の中間に存在する S_1/S_0 交差領域に到達することがわかった。このような領域では極めて効率的に基底状態に失活するため、1 の S_1 状態から超高速の水素移動によって S_0 状態の 3 を生成し、これが速やかにケテンに変換されると考えられる。計算結果の詳細は当日報告する。

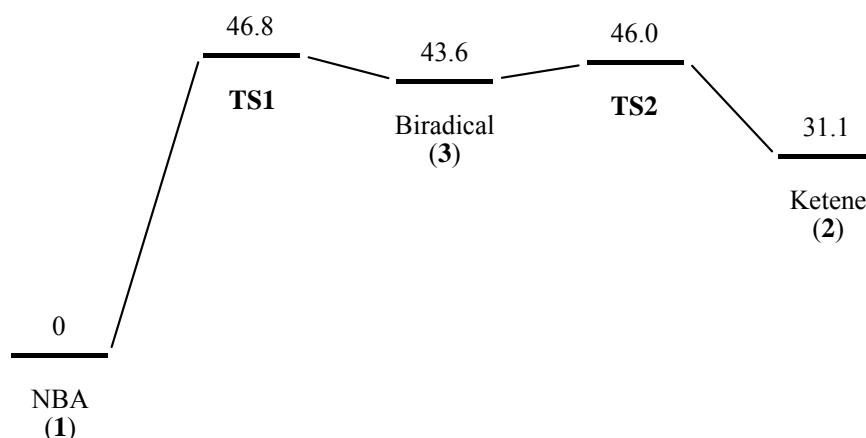


図 1. S_0 エネルギープロファイル。数値は 1 に対する相対エネルギー (kcal mol^{-1})。

- [1] J. M. Allen, S. K. Allen, and S. W. Baertschi, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **24**, 167 (2000).
 [2] S. Laimgruber, W. J. Schreier, T. Schrader, F. Koller, W. Zinth, and P. Gilch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7901 (2005).