

2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジンの 3種類の分子内水素原子移動とトンネル異性化

(東農工大・院 BASE) 長屋 真紀, ○中田 宗隆

【序】分子が光を吸収すると電子励起状態になり、その後、電子基底状態に緩和する。この一連のダイナミクスの中で、分子内で水素原子移動が起こり、分子の構造が変化する場合がある。それらは互いに同じ分子式をもち、化学結合が異なるので構造異性体と呼ばれる。また、水素原子は質量が小さいので、分子内で移動するときにはトンネル反応が関与する場合が多い。この発表では、2-ヒドロキシ-3-ニトロピリジン(略称2HNP)の分子内水素移動による光異性化について報告する。2HNPのヒドロキシ基の水素原子は、光吸収した後にピリジン環の窒素原子に移動して *keto* 型になったり、あるいはニトロ基の酸素原子に移動して *aci-nitro* 型になったりする可能性がある(図1)。本研究では低温希ガスマトリックス単離赤外分光法を用いて分子内水素移動の反応速度定数を求め、その同位体効果の大きさから、これらの異性化がトンネル反応によるものかどうかを解明する。

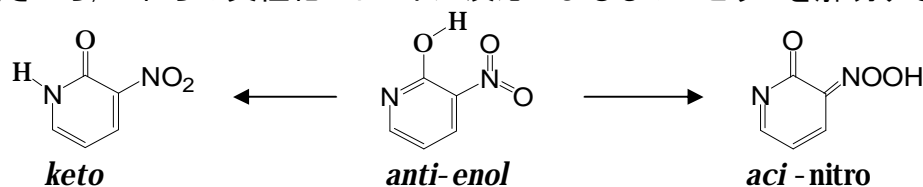


図1. 水素移動によって生成すると予想される異性体

【実験と量子化学計算】分子の形が変わったことを知るためには、赤外分光法を用いて振動スペクトルを測定し、それを解析することが最も有力な実験手段である。とくに、低温希ガスマトリックス単離法と量子化学計算(密度汎関数法)を併用した方法は、1個の水素原子の位置が変化しただけでも正確に分子の形を決定することができる。そこで、約 100°C に加熱して得た試料ガスをアルゴンで希釈して、高真空室内で 20 K に冷却したヨウ化セシウム基板上に凍結して、2HNP をアルゴン固体中に孤立させ、その赤外吸収スペクトルを分解能 0.5 cm^{-1} で測定した。さらに、様々な光学フィルターで波長を選択した光を試料に照射して、照射中および照射後のスペクトルが照射前と比べてどのように変化するかを調べた。また、GAUSSIAN 03 プログラムを使い、可能性のある異性体の最適化構造、相対エネルギー、スペクトルパターンを DFT/B3LYP/6-31++G**法で計算し、実測のスペクトルとの比較から水素原子移動後の分子の幾何学的構造を決定した。また、反応速度式を推定し、赤外吸収強度の時間変化から反応速度定数を最小二乗法で求めた。さらに、2HNP のアセトン溶液と過剰な重水から重水素化物を合成して、同様の実験を行って反応速度定数を決定し、同位体効果を調べた。

【結果と考察】1) 光照射前の分子構造: 光を照射する前に測定した赤外吸収スペクトルを解析すると、ほとんどすべてのピークが2HNPの *anti-enol* 型で説明できることがわかった。この構造は $\text{OH}\cdots\text{ONO}$ 分子内水素結合をもち、量子化学計算の結果からも、O-H 結合距離は他の異性体よりも 0.014 Å 長く、また、エネルギーも 20 kJ/mol 以上も安定であることがわかった。実際、O-H 伸縮振動は通常のものよりも低波数の 3234 cm^{-1} に、若干、幅の広いピークとして観測された。

2) 光 ($\lambda > 350 \text{ nm}$) 照射後の分子構造: 波長が 350 nm よりも長い光を照射すると, 1733 cm^{-1} に C=O 伸縮振動に由来する強いピークが現れた. また, 3419 cm^{-1} に N-H 伸縮振動に由来する特徴的なピークが現れた. 計算スペクトルパターンとの比較によって, ヒドロキシ基の水素原子がピリジン環の窒素原子に移動してできる *keto* 型であることがわかった. 同様の実験を重水素化物について行ったところ, *keto* 型は生成せず, 大きな同位体効果を示したので, この水素原子移動にはトンネル反応が関与していると結論した.

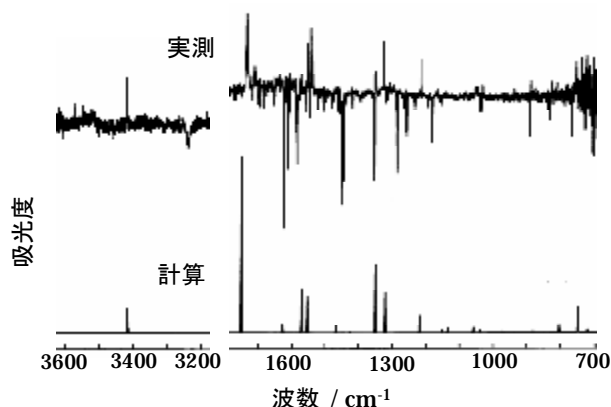


図2. 光照射前後の差スペクトル

3) 光 ($\lambda > 350 \text{ nm}$) 照射中の分子構造: *anti-enol* 型が *keto* 型に変わるためには O-H 結合を切断しなければならない. しかし, 350 nm の光エネルギーでは不十分である. そうすると, *anti-enol* 型の水素原子が分子内移動してできる *syn-enol* 型が中間体として存在する可能性がある. そこで, 光を照射しながら赤外吸収スペクトルを測定してみると, 光照射中のみに存在する過渡種のスペクトルを測定することができた. 水素結合をしていない O-H 伸縮振動が約 3550 cm^{-1} に, 対応する重水素化物の O-D 伸縮振動が約 2620 cm^{-1} に観測され, また, 計算スペクトルパターンとの一致がよいことから過渡種を *syn-enol* 型に決定した. 光照射をやめると, ノーマル種の *syn-enol* 型はただちにもとの *anti-enol* 型にもどった.

一方, 重水素化物の *syn-enol* 型は *anti-enol* 型にも *keto* 型にも変化することはなく, 最終生成物として存在した. 光照射を止めたあとの代表的なピークの赤外吸収強度の時間変化を図3に示す. 最小二乗法の結果, ノーマル種の反応速度定数は $1.32 \pm 0.06 \text{ min}^{-1}$, 重水素化物では $0.0000 \pm 0.0003 \text{ min}^{-1}$ と得られた. これらの結果より, *syn-enol* 型から *anti-enol* 型への異性化はトンネル反応であると結論した.

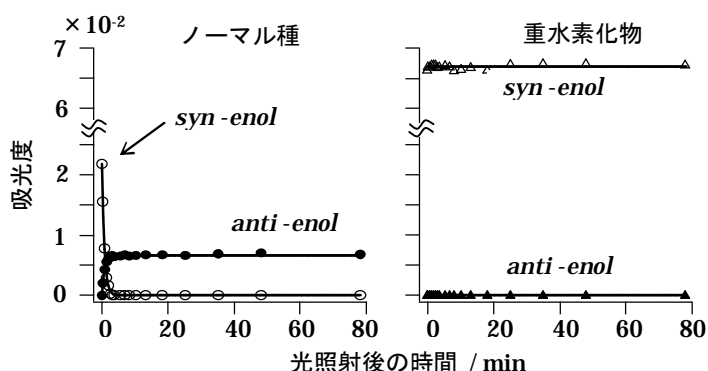


図3. 光照射後の赤外吸収強度の時間変化

4) 光 ($\lambda = 365 \text{ nm}$) 照射後の分子構造: ヒドロキシ基の水素原子がニトロ基に移動すると *aci-nitro* 型が生成する. *aci-nitro* 型には C=N 軸および N-O 軸回りに *trans* 型と *cis* 型の可能性がある. 量子化学計算の結果, そのうち2種類が最適化構造として得られた. 波長が 365 nm の光照射によって生成する異性体のスペクトルを計算スペクトルパターンと比較して *cis-cis* 型に同定した. なお, *cis-cis* 型は波長が 410 nm の可視光を照射すると, もとの *anti-enol* 型にもどることもわかった(図4).

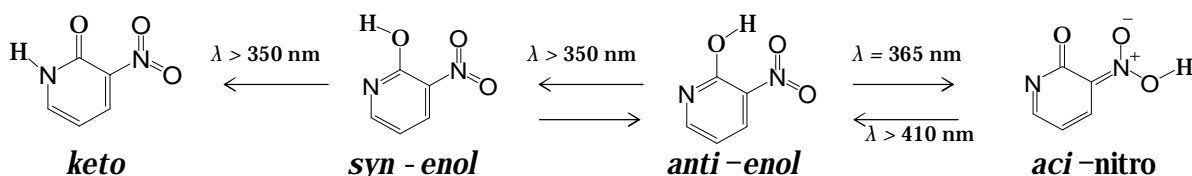


図4. 2HPN の3種類の水素原子移動による光異性化