

1P-126

一重項酸素とβ-カロテンの反応についてのDFT計算

(大阪市大・院理学)

小泉智也, 田中美和, 松下叔夫

DFT Study of the Reactions between Singlet-Oxygen and β-carotene

(Osaka City University, Graduate School of Science)

Tomoya Koizumi, Miwa Tanaka, Toshio Matsushita

【序】カロテノイドは、光合成における重要な色素であることに加え、一重項酸素に代表される活性酸素を除去する能力を有している。この保護機能は、遊離カロテノイドについても見られる。この性質は、カロテノイドのラジカル除去能力に依存しており、一重項酸素を最も有効に失活する化合物のひとつである。失活は **chemical quenching** と **physical quenching** の両方が関与すると考えられているが、それらの機構についてはほとんど報告がなされていない。特に、**chemical quenching** が、どのような素反応から構成されているか、共役鎖と酸素の直接付加、あるいはカロテノイドラジカルが関与するのか、実測された酸化物は、一重項酸素が直接付加したものか、又は一重項酸素からのエネルギー移動により生成した三重項カロテンと三重項酸素との反応によるものか、他の競合する反応(ジオキセタンやレチノールへの分解)が失活にどのように影響を与えるのか等、反応の詳細は明らかではない。これらについての知見を得るため分子軌道法計算を行った。

【計算方法】計算はすべて B3LYP/6-31G(d)で行い、open singlet については非制限法を用い、spin contamination は山口らの方法で補正した。β-カロテンのメチル基をすべて水素に置き換えたモデル化合物(以下 H-β-カロテン)とβ-カロテンと酸素の反応を Fig.1 のスキームにしたがって計算をおこなった。ここでは、H-β-カロテンについて記載し、β-カロテンの結果は当日報告する。最も反応性が高いと考えられる共役の末端炭素を 1, カロテンの基本構造における末端の炭素を 3, そしてカロテンからレチノイドへの分解に関連していると思われる共役鎖の中心の炭素を 11 とした(Fig.2)。

Fig.1 Chemical quenching reaction scheme for carotene and oxygen

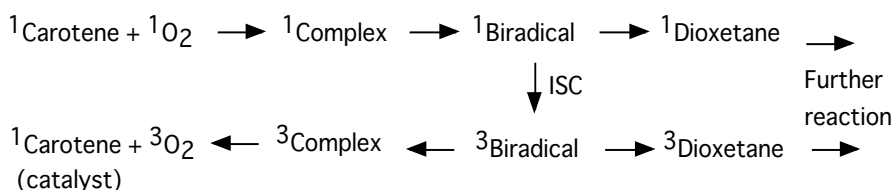
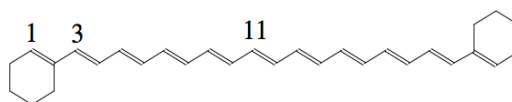


Fig.2 Numbering of atoms for H-β-carotene



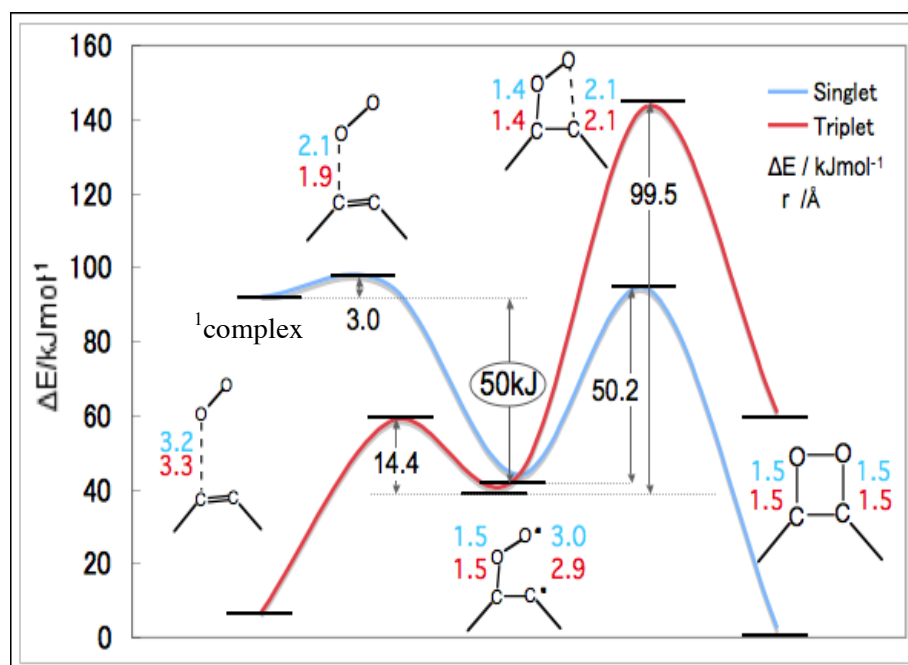
【結果と考察】 C_1 と O_2 の反応におけるポテンシャルエネルギーを Fig.3 に示す。 ${}^1\text{biradical}$ を生成するためのエネルギー障壁は約 3kJ と非常に小さく、 ${}^1\text{biradical}$ は ${}^1\text{complex}$ に比べて約 50kJ 安定化している。また一重項の 1,2-dioxetane へのエネルギー障壁は約 50kJ となっている。biradical では一重項と三重項のエネルギー差が約 0.07kJ と非常に小さくなっており、またそれぞれの構造が近いいため容易に一重項から三重項への isc による遷移が起これると考えられる。50kJ 程度のエネルギー障壁をもつ単分子反応の寿命は ms のタイムスケールであり、一方、一般に biradical の isc における寿命は μs と遥かに小さいことが報告されている。よって ${}^1\text{biradical}$ からは、一重項の 1,2-dioxetane や ${}^1\text{complex}$ への反応よりも、isc による三重項への遷

移が起こりやすいと考えられる。

3 biradical から $^1\beta$ -carotene と $O_2(^3\Sigma_g^-)$ の 3 complex を生成するエネルギー障壁は約 14kJ と低い結果が得られた。この反応は一重項の 1,2-dioxetane や三重項の 1,2-dioxetane を生成する反応と競合するが、エネルギー障壁(それぞれ、50.2kJ と 99.5kJ)を比べると明らかに小さく起こりやすいと考えられる。このことより、biradical で一重項から三重項への遷移が起こり、 $^1\beta$ -carotene と $O_2(^3\Sigma_g^-)$ へと解離するという経路が最も有利であると考えられる。

C_3 、 C_{11} との反応の結果を Table 1 にまとめた。 1 complex から 1 biradical へのエネルギー障壁は C_1 、 C_3 、 C_{11} の順に大きい。biradical における安定性を見ると、 C_3 は C_1 に比べて約 18kJ 不安定化し、 C_{11} についてはさらに 28kJ 不安定となる。 3 biradical から 3 complex へのエネルギー障壁は C_1 、 C_3 、 C_{11} の順に小さくなっており、これは biradical でのエネルギーが高くなるためであると考えられる。これらのことから、もし 10 kJmol $^{-1}$ 程度のエネルギーを反応に使用できるとすると C_1 ~ C_7 程度まで、つまり共役鎖と O_2 との衝突の 2/3 程度が、15 kJmol $^{-1}$ では

Fig.3 Potential energy profile for the attack on the C_1 by 1O_2



どの共役部分に衝突しても chemical quenching (1 carotene + 3O_2 への解離) が起こると考えられる。

一重項の 1,2-dioxetane、三重項の 1,2-dioxetane における安定性も biradical と同様に、 C_1 、 C_3 、 C_{11} の順に不安定になるという結果が得られた。

Table 1 The energy barriers and relative energies in each reaction

	Energy barrier ¹⁾				ΔE ²⁾		
	1 complex ↓ 1 biradical	1 biradical ↓ 1 dioxetane	3 biradical ↓ 3 complex	3 biradical ↓ 3 dioxetane	1 biradical	1 dioxetane	3 dioxetane
C_1	3	50.2	14.4	99.5	44	2.6	60.9
C_3	4.8	50.8	9.6	98.2	62	17.5	82.8
C_{11}	15	43.1	1.6	120.6	90	33.5	148.5

1) in kJmol $^{-1}$ 2) Relative to $^1\beta$ -carotene + $O_2(^3\Sigma_g^-)$, in kJmol $^{-1}$