

2-hydroxyacrylophenone 環化反応の理論的研究

(上智大学) ○加賀屋葉子, 高島壮大, 小林理, 南部伸孝

Theoretical study of 2-hydroxyacrylophenone cyclization reaction

(Sophia Univ.) ○Yoko Kagaya, Sodai Takashima,
Osamu Kobayashi, Shinkoh Nanbu

【序論】 Flavanone は植物中に広く存在し、感染症の予防作用、抗酸化作用などの様々な薬理活性を担っている環状の化合物である。2-hydroxychalcone が UV もしくは DUV 領域の光吸収をすることによって、ヒドロキシ基のプロトンがカルボニル基の酸素へと移動、シス-トランス異性化、その後環化し

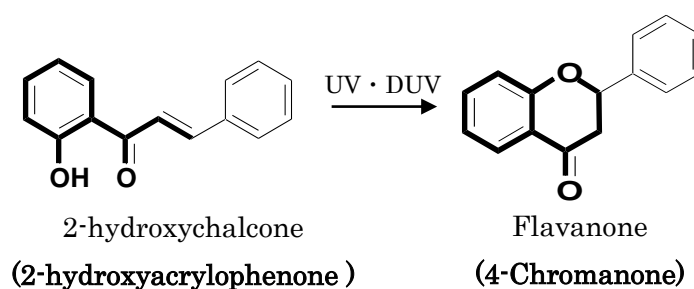


図 1. 2-hydroxychalcone の光環化反応

Flavanone に変化することが静岡大学の松島ら、産業技術総合研究所の長嶋らの研究[1] [2]によって明らかにされている。(図 1 を参照)この反応は量子収率が非常に低く、その反応経路は依然不明な部分が多い。本研究では 2-hydroxychalcone のモデル分子としてより分子量の軽い 2-hydroxyacrylophenone(図 1 太字部分)について理論計算を行い、2-hydroxychalcone の環化反応について知見を深めることを目的とする。

【計算手法】 クラスタモデルの平衡構造近傍で Wigner 分布を仮定して初期条件(初期運動量、初期座標)を発生させた。本研究では、基底状態から S_1 状態への垂直励起を仮定し、40 本のトラジェクトリーについて計算を行った。次に、CASSCF 法で電子状態計算を行い、原子核に働く力の計算を行った。基底関数は cc-pVDZ を用いた。原子核に作用する力を算出した後、速度ベレ式を用い、古典力学に基づいて原子核の運動の計算を行い、次の時間ステップの核の座標を求めた。この計算を繰り返し、核の運動、及びポテンシャルエネルギーの時間発展を求めた。さらに、二つのポテンシャルエネルギーが近づいた時、Zhu-Nakamura 理論を用いて、非断熱遷移の判定を行い、古典軌道ホップ法(TSH)によりホップさせるか、ステイさせるか判定した。

【結果と考察】 TSH 計算の結果、2-hydroxyacrylophenone は異なる反応経路を複数有しており、それぞれ特徴的な分子運動とポテンシャルエネルギーの変化が起きていることが判明した。いずれの古典軌道においても、プロトンのカルボニル基の酸素への移動は、非断熱遷移の前に起きており、また、基底状態に遷移した後にビニル基の運動が始まるという点で共通していた。最も典型的な古典軌道を図 2 に示した。プロトン移動の後、非断熱遷移が 250 fs 付近で起こり、270 fs 付近で S_0 へと遷移した。 S_0 への遷移後、ビニル基が周期的に回転の

向きを変え、繰り返しねじれる運動を始めていることが分かった。しかしながら、この古典軌道では、ビニル基がねじれてもすぐにまた元の位置に戻ってしまうため、環化には至らない反応経路と考えられる。このことは、前述の「Flavanone 環化反応の量子収率は非常に低い」という実験結果とも合致している。典型的古典軌道以外では、①プロトン移動及び非断熱遷移後に、移動したプロトンがヒドロキシ期に戻り、その後ビニル基が一方方向のみに回転を続ける古典軌道、また、非常に少数であるが、②180° ねじれた後、周期的なねじれ運動を繰り返す古典軌道、③他の古典軌道と比較し、非常に長い T₁ 滞在時間を有する古典軌道などの軌道があった。これらの軌道については、ポスター発表にて詳しく議論する。

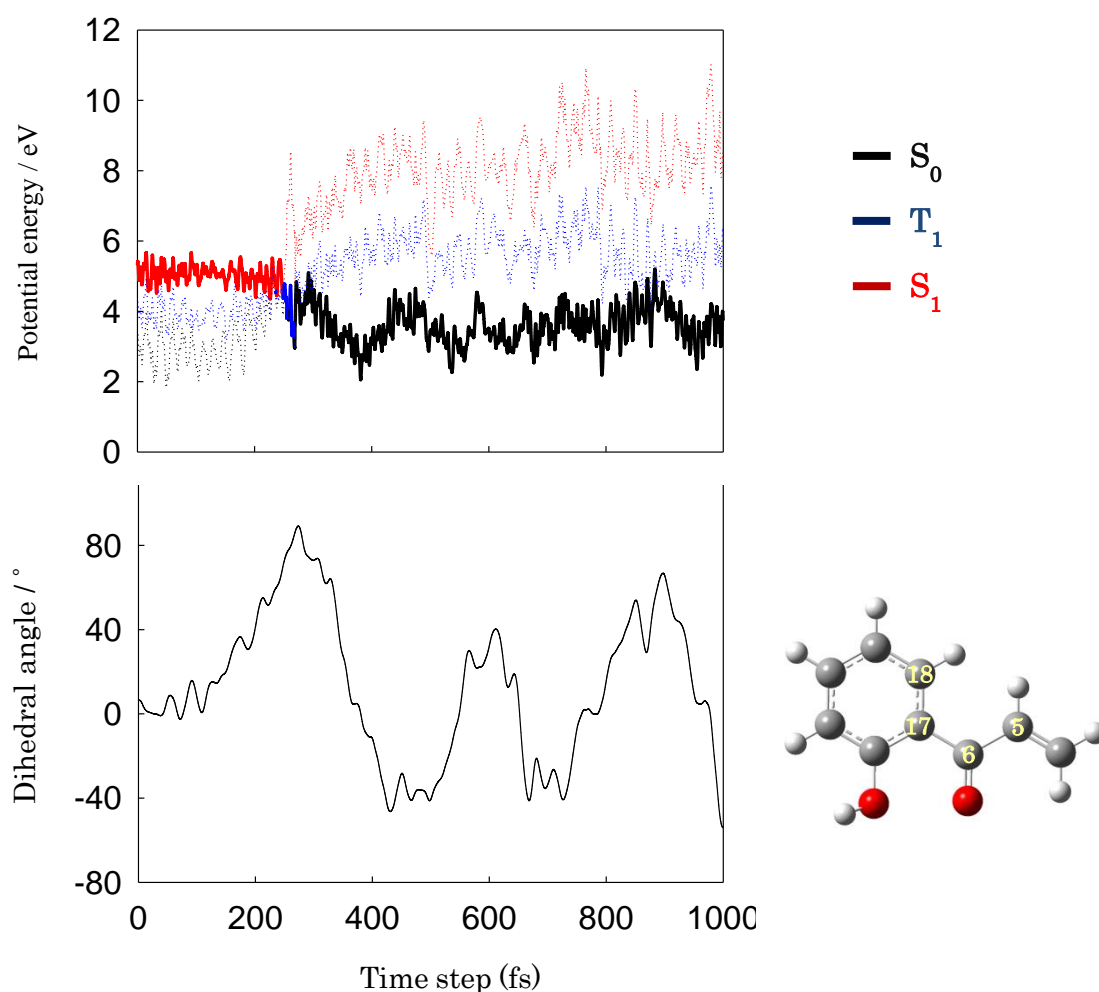


図 2. 2-hydroxyacrylophenone のポテンシャルエネルギー及び 2 面角(C18-C17-C6-C5)の時間発展

- [1] R. Matsushima, H. Kageyama, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 743-748(1985)
 [2] Y. Norikane, U. Nagashima, *et.al, J. Phys. Chem. A*, **107**, 8659-8664(2003)