

## 分子内プロトン移動反応に関する理論的研究

(1城西大理、2愛媛大理、3産総研) 寺前裕之<sup>1\*</sup>、長岡伸一<sup>2</sup>、長嶋雲兵<sup>3</sup>

【序論】分子内プロトン移動反応は化学や生物的プロセスにおいて重要な反応である。さらに化学的にも単純なプロセスであるため、精密な測定実験と理論解析を容易に行うことが可能である。図1に示した *o*-hydroxybenzaldehyde (OHBA) は分子内プロトン移動反応が起こる最も簡単な分子の一つであり現在までに様々な研究がなされてきた[1]。光反応により進行すると考えられている。ケト型の基底状態で、吸光により励起状態で分子内プロトン移動が起こり、励起状態でエノール型になりそこから発光して逆方向のプロトン移動反応が起こり元の基底状態のケト型に戻ると考えられる。

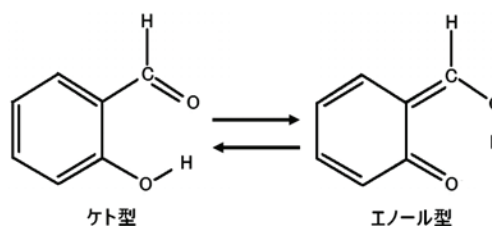


図1 OHBA

前回の発表[2]に引き続き、OHBA およびカルボニル基の水素を種々の置換基に置き換えた8種類の分子の合計9種類のオルト置換ベンズアルデヒド(オルト置換体)およびベンゼン環の5の位置に置換基を導入した7種類の5-置換サリチルアルデヒド(5-置換体)について *ab initio* 分子軌道法計算を行って反応機構の解析を行った。以前に行われた長岡・長嶋らによる研究[1]では励起状態の構造最適化を限定的にしか行っていなかった。本研究では CIS 計算を行って励起状態の最適構造も求め、分子内プロトン移動反応をより詳細に検討することを試みた。

【計算方法】分子軌道計算には Gaussian03 プログラムを使用した。基底関数には 3-21G 基底および 6-31G\*\*基底を使用し基底状態は HF/3-21G、HF/6-31G\*\*、励起状態は CIS/3-21G、CIS/6-31G\*\*によるエネルギー勾配法を用いて、構造最適化を行った。各分子の基底状態、励起状態についてケト型、エノール型の構造最適化をそれぞれ試みた。求めた最適化構造は振動数計算により安定点であることを確かめた。電子相関の影響を調べるために基底状態では MP2 法による最適化を行った。

【結果と考察】全ての分子について基底状態ではケト型の安定構造が、OHBA, MCAP, DCAP, TFAP と全ての5-置換体ではケト型とエノール型の両方の安定構造とその間の遷移状態(TS)の構造を求めることができたが、エノール型からの活性化障壁は非常に小さく零点エネルギー補正を行うと活性化障壁は消失してしまう。

さらにここでは示していないが、これらの基底状態での構造の安定性は基底関数の違いには無関係であり、基底関数を変更してもエノール型が消失することはないが零点振動の補正をするとエノール型が TS よりも不安定となってしまう。さらに MP2 法により電子相関を考慮することによって全てのエノール型の安定構造は消失してしまう。従っていずれにしても基底状態でのエノール型は存在しないと考えられる。なお、MP2 法においても基底関数の違いにはやはり無関係である。基底関数依存性は無いと考えられる。

第一励起状態( $S_1^T$ )は HOMO-LUMO 遷移であり、全ての分子について、エノール型の安定構造が見つかった。オルト置換体では MS と SA で、5-置換体では MESA, MOSA, OHSA, CLSA と BRSA で、ケト型の構造ならびにケト・オルト型間の遷移状態の構造も見つかったが、基底状態に比べて第一励起状態のケト型の安定構造はさほど重要ではないので詳細については省略する。

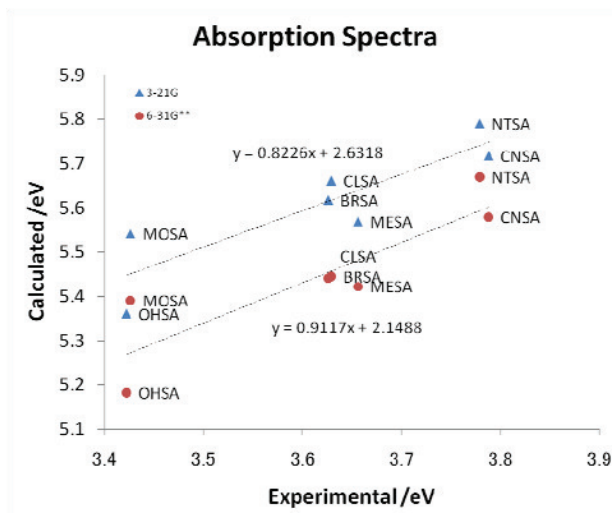


図 1. 励起エネルギーの実験値と計算値の比較

図 1 に 5-置換体での、吸収スペクトルの実験値と本研究での励起エネルギーの計算値との比較を示す。一見してわかるように、絶対的な値はともかくとして、比率的には良く合致していることがわかる。また 3-21G 基底と 6-31G\*\*基底において、大きな差は見られないこともわかる。オルト置換体の結果についてはここでは示していないが、同様な結果が得られている。

図 2 は各置換体に対する、 $\sigma_\pi$  の値に対して吸光・発光のエネルギー値をプロットしたものである。

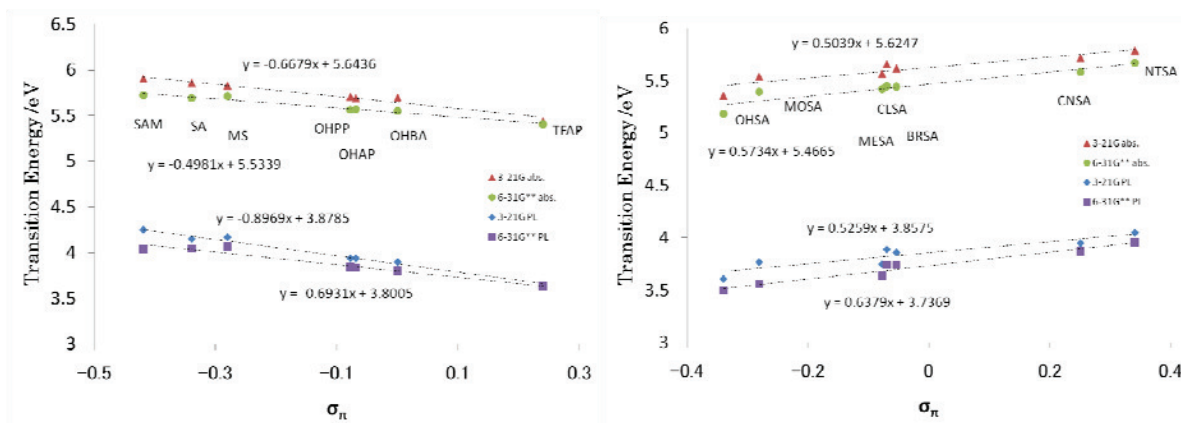


図 2. オルト置換体、5-置換体の吸光・発光エネルギーの  $\sigma_\pi$  に対するプロット

ここで  $\sigma_\pi$  の値が大きい場合には電子吸引性、小さい場合には電子供与性の置換基を表している。オルト置換体では置換基が電子吸引性であればあるほど、遷移エネルギーは小さくなるが、5-置換体ではグラフの傾きからわかるように電子供与性であればあるほど小さくなるというように、全く逆になっていることがわかる。

これは吸光とオルト置換体での発光では実験事実と合致しているが、5-置換体の発光では実験での量子収率から予想される結果と逆になってしまっている。長岡・長嶋による OHBA の励起状態でのノード面モデルからは今回の計算結果が支持される事と、実験での量子収率の差がオルト置換体に比べて、5-置換体ではそれほど差が存在しないことから、今後のさらなる測定の精密化が望まれる。

## 参考文献

- 1) S Nagaoka, A Nakamura, U Nagashima, *J. Photochem. Photobiol.*, **A154**, 23 (2002)
- 2) 寺前、長岡、長嶋、日本コンピュータ化学会 2009 年春季年会予稿集、1P05 (2009)