

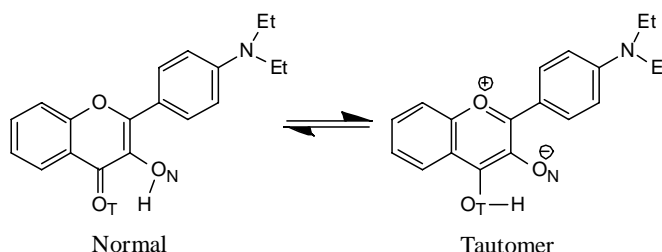
3P032

イオン液体中における分子内プロトン移動反応に関する理論的研究

(京大院工) ○早木 清吾、城戸 健太郎、佐藤 啓文

【Introduction】

近年、イオン液体の極性領域と非極性領域が凝集して生じる不均一性が、化学反応に及ぼす影響について検討されている。興味深い事例として、ジエチルヒドロキシフラボン(DEAHF)の励起状態プロトン移動反応が挙げられる^{1,2}。DEAHFは基底状態ではnormal体だが、励起状態でプロトンが移動し、normal体とtautomer体に由来する



Scheme 1

二つの発光が見られる。プロトン移動の収率が励起波長によって変化するという報告がなされており²、溶媒和の不均一性によって異なる溶媒和状態が存在し、異なる励起波長によってこれらを選択的に励起させることが出来ることを示唆している。時間分解蛍光により、イオン液体の不均一性が反応ダイナミクスに及ぼす影響も検討されつつある。

本研究では、DEAHFの励起状態プロトン移動反応において、イオン液体の不均一性がどのような影響を及ぼすかを分子論の立場から明らかにすることを目的とする。イオン液体中の反応を扱う為に、統計力学に基づく解析的手法であるRISM-SCF-SEDD法³を用いる。イオン液体は側鎖の自由度と強い電荷の為に、分子シミュレーションに立脚する手法では適切な統計平均を得ることは容易ではないが、RISM-SCF-SEDD法では近似の枠内で完全な統計平均が得られる為、この問題を克服出来る。

【Computational details】

計算方法に密度汎関数理論(DFT)を用い、交換相関項はB3LYP汎関数で近似した。励起状態はTD-DFTによって記述した。基底関数については、Oには6-31+G(d)を、C及びNには6-31G(d)を、Hには6-31Gを採用した。移動するプロトンについては分極関数を加えた。溶液中の計算には溶質の電荷の広がりを見事に扱うRISM-SCF-SEDD法を用いた。以上の計算はGAMESSを用いて行った。DEAHFのエチル基をメチル基でモデル化したDMAHFを対象とし、典型的なイオン液体である[bmim][PF₆]中での計算を行った。

【Results and discussion】

O_N-H結合とO_T-H結合(Scheme 1)間の距離の差を、プロトン座標 q として定義した。

$$q = r(\text{O}_N - \text{H}) - r(\text{O}_T - \text{H})$$

プロトン座標に対する気相中と[bmim][PF₆]中におけるS₀とS₁のエネルギー変化を図1に示す。左から右へ行くに従い、normal体からtautomer体へと変化する。基底状態では溶媒効果の影響は小さく気相中・イオン液体中いずれもnormal体が安定であるが、励起状態ではnormal体で溶媒効果が強く作用し、平衡の溶媒和構造においてnormal体が安定化しプロトン移動に大きな障壁を生じさせる。これは、光励起後にnormal体が溶媒和を受けて起こる比較的遅い(数十ピコ秒)プロトン移動過程が存在するという報告^{1,2}と合致する。

表 1 に、RISM-SCF-SEDD 法で得られた吸収・発光エネルギーと定常状態分光による実験値をまとめた。状態間の遷移は十分に速く、分子構造並びに溶媒和構造は始状態に固定出来るものとした。

$$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1) = \langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_0} | \Psi_{S_1} \rangle - \langle \Psi_{S_0} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_0} | \Psi_{S_0} \rangle$$

$$\Delta E(S_1 \rightarrow S_0) = \langle \Psi_{S_1} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_1} | \Psi_{S_1} \rangle - \langle \Psi_{S_0} | \hat{H}_{\text{gas}} + V_{S_1} | \Psi_{S_0} \rangle$$

但し、 Ψ_{S_0} 、 Ψ_{S_1} は S_0 、 S_1 の波動関数であり、 \hat{H}_{gas} は気相中の電子ハミルトニアン、 V_{S_0} 、 V_{S_1} は S_0 、 S_1 状態の溶質が受ける溶媒由来の静電場である。tautomer体の発光で 0.21eVの過大評価が見られたが、normal体の吸収・発光は実験値をよく再現した。

励起後normal体が大きな溶媒効果を受けるのは、双極子モーメントの変化から理解できる。図 2 に、プロトン座標に対する[bmim][PF₆]中における S_0 と S_1 の双極子モーメントの変化を示す。 S_1 はHOMO(π)-LUMO(π^*)遷移であり(図 3)、normal体ではアミノ基から酸素への電荷の移動が起こり双極子モーメントが大きく増大する。Tautomer体では基底状態、励起状態ともに酸素が同程度の負電荷を帯びる為、双極子モーメントも同程度になる。

当日は、溶媒和座標⁴の計算結果に基づき、溶媒和ダイナミクスとプロトン移動過程を議論するとともに、不均一性にも焦点を当てる。

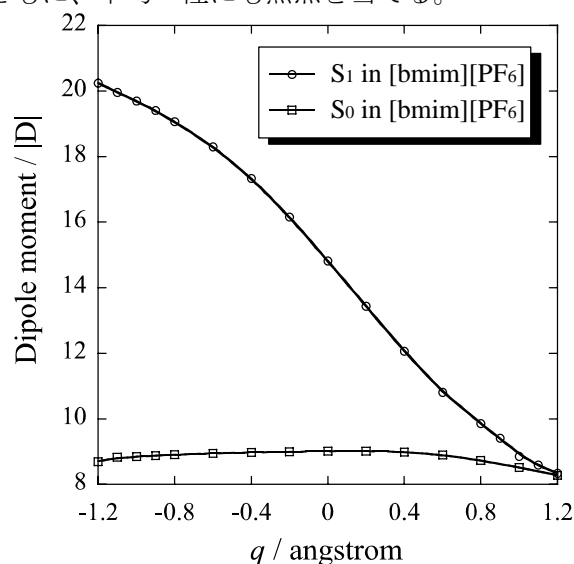


Figure 2. Changes in dipole moment along the proton coordinate.

【References】

[1] Fukuda, M.; Terazima, M.; Kimura, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 364. [2] Kimura, Y.; Fukuda, M.; Suda, K.; Terazima, M. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 11847. [3] Yokogawa, D.; Sato, H.; Sakaki, S. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 244504. [4] Sato, H.; Hirata, F. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2300.

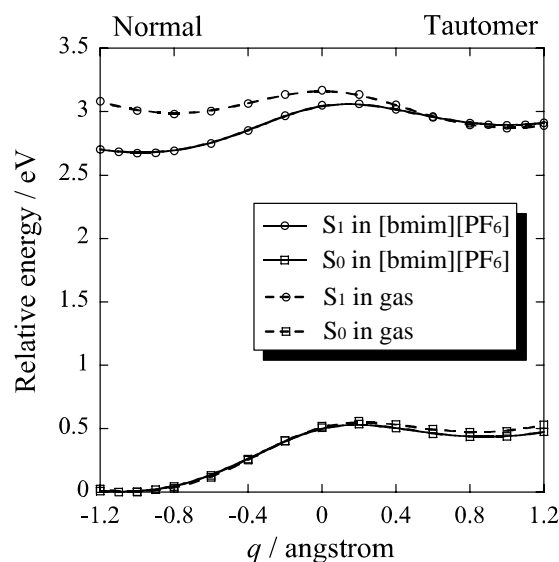


Figure 1. Relative energy along the proton coordinate.

Table 1. Summary for absorption and emission energies.

	calc. / eV	exptl. ² / eV
Abs. (normal)	2.99	2.95
Emi. (normal)	2.34	2.34
Emi. (tautomer)	2.37	2.16

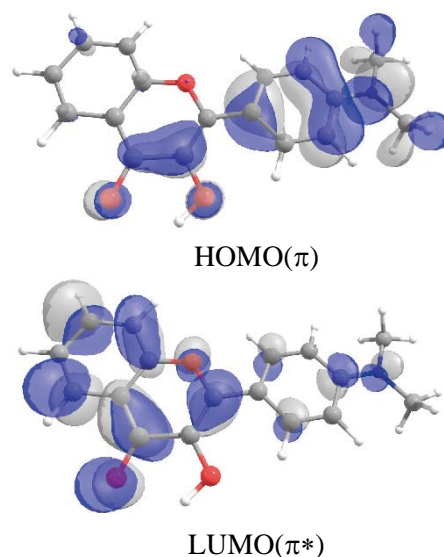


Figure 3. HOMO and LUMO of DMAHF.