

TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の研究(2)

(1城西大理、2愛媛大理、3産総研) 寺前裕之^{1*}、長岡伸一²、長嶋雲兵³

【序論】分子内プロトン移動反応は化学や生物学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。

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。本研究ではTD DFT 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。

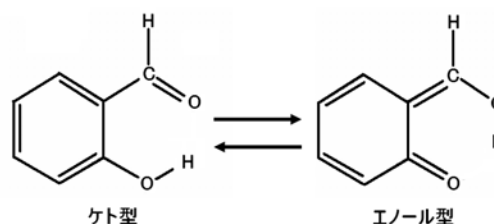


図1 OHBA

【計算方法】分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。基底関数には 6-31G**基底を使用し基底状態は B3LYP/6-31G**および LC-BLYP/6-31G**、励起状態は TD B3LYP/6-31G**および TD LC-BLYP/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。

【結果と考察】基底状態では全ての分子について B3LYP/LC-BLYP とともにケト型の安定構造が見つかった。HF レベルで見つかったエノール型の構造は見つからなかった。

一方、第一励起状態(S_1^*)は HOMO-LUMO 遷移であり、TD LC-BLYP/6-31G**レベルでは SA を除く全ての分子について、第一励起状態においてエノール型の安定構造が見つかった。これらは CIS/6-31G**レベルと定性的にはほぼ同じ結果になった。一方、TD B3LYP/6-31G**レベルではエノール型では OHBA, MS, SA, MESA, CLSA, BRSA, CNSA, NTSA の8種類の分子のみについて見つかったが、構造が平面形を仮定すると全て遷移状態であり、安定構造は非平面形となった。OHPP, TFMHPK, MCMHPK, DCMHPK, MOSA, OHSA の5種類についてはエノール型平面形の遷移状態構造を見つけることも不可能であった。エノール型安定構造が平面形である CIS/6-31G**と TD LC-BLYP/6-31G**の結果とは完全に異なる結果となった。これは B3LYP 汎関数の長距離相互作用の記述が良くない事に起因すると考えられるが、長距離補正を行った TD LC-BLYP/6-31G**レベルでは CIS/6-31G**レベルの結果に近くなっている。励起エネルギーの値は、B3LYP < LC-BLYP < CIS の順に増加していて、LC-BLYP は B3LYP と CIS の中間的な値を与えていることがわかる。

各置換体に対する、ハメットの σ_p の値に対して吸光・発光のエネルギー値をプロットすると、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減少するが、5-置換体では電子供与性であればあるほど遷移エネルギーは減少するというように、全く逆の傾向になっていることは既に報告した。

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。つまり実験結果からは電子供与性であれば発光エネルギーは増大する事が予想される。

図1に TD B3LYP/6-31G**および TD LC-BLYP/6-31G**レベルでの、5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光・発光のエネルギー値を示す。

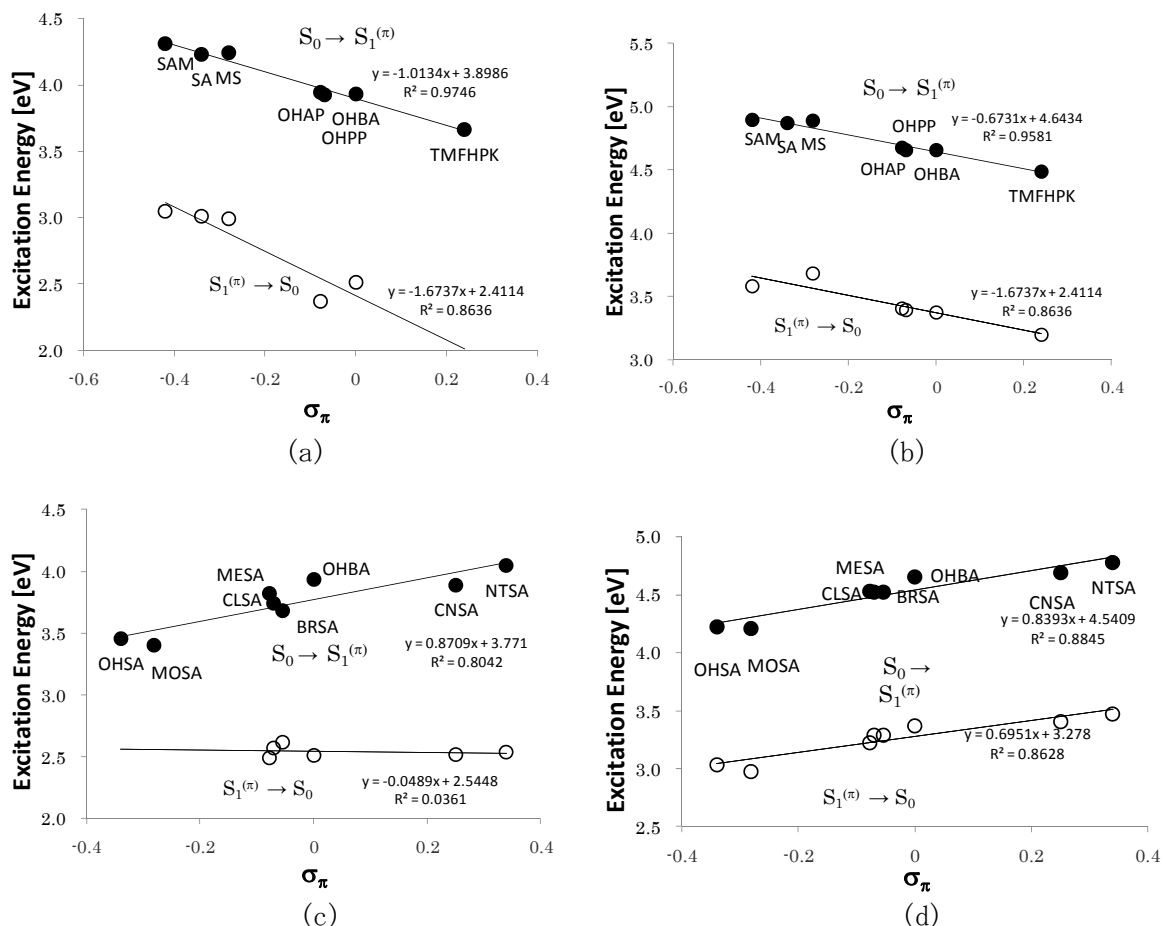


図1 (a) (c) TD B3LYP/6-31G**および(b) (d) TD LC-BLYP/6-31G**レベルでの、オルト置換体と5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光・発光のエネルギー値

図1からわかるように、計算された全ての分子についての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 TD B3LYP/6-31G**の計算結果のみ、発光のエネルギー値がハメットの σ_π の値に対して相関を持たないか、やや負の相関を持ち、実験事実と合致している。TD LC-BLYP/6-31G**では CIS/6-31G**と同様に実験と合致していない結果しか得られない。ただし、最初に述べたように TD B3LYP/6-31G**では一部の分子でしか励起状態での最適化構造が見つからず、やはり電子状態を正しく表しているとは考えにくい。TD DFT 法では結果はこのように汎関数の選択に大きく依存し、励起状態の正確な記述が行えているかどうかについては検討の余地があると考えられ、OHBA 類のプロトン移動反応への適用には適切な汎関数の選択が必要と思われる。

参考文献

- [1] S. Nagaoka, A. Nakamura, U. Nagashima, *J. Photochem. Photobiol.*, **A154**, 23 (2002)