1A16

1- ナフトール溶媒和クラスターの励起状態プロトン移動反応機構に対する理論的研究

（東工大資源研）○清水俊彦、真仁田峻、宮﨑充彦、藤井正明

Theoretical study on mechanism of excited state proton transfer in 1-naphthol solvated clusters

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiko Shimizu, Shun Manita, Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】気相孤立状態の溶媒和クラスターにおける電子励起状態プロトン移動反応の反応機構を解明することを目的に、1−ナフトール - アンモニアクラスター（1-NpOH–$(NH_3)_n$ (n = 0–5)）および１−ナフトール - ピペリジンクラスター（1-NpOH–$(Pip)_n$ (n = 0–3)）の励起状態プロトン移動（ESPT）反応のサイズ依存性について、時間依存密度汎関数法による理論化学研究を実施した。

１−ナフトールは最低励起一重項状態 S_1 への電子励起で酸性度が著しく上がると言われており、アンモニアとの分子クラスター、およびピペリジンとの分子クラスターは ESPT 反応のモデルとされてきたが、励起状態の分子構造についてはいまだに明らかになっていない。1-NpOH–$(NH_3)_n$ については、数個のアンモニア分子があるだけで ESPT 反応が起こるが、ESPT 反応を起こすのにアンモニア分子が何個必要かというサイズ依存性は、20 年以上にわたり議論されてきた。Cheshnovsky と Leutwyler はブロードな蛍光スペクトルの出現から、4 個のアンモニア分子を含むクラスターで初めて ESPT 反応が起こると結論し、Fischer グループも寿命測定から同じ結論を得た [1-3]。一方、Zewail グループは、溶媒和クラスターの寿命から、3 個のアンモニア分子で ESPT 反応が起こると解釈した[4]。その後、Dedonder-Lardeux らは、溶媒分子の蒸発を考慮し、ESPT 反応を起こすのに必要なアンモニア分子数は 5 個であると結論したが、依然としてサイズ依存性に関して結論は確立していない。その原因は、これらの実験がそれぞれ異なった分光学的手法を用いていることであり、サイズ依存性に関して異なる結果が得られている可能性がある。

一方、ESPT に対する理論的研究は 2000 年に CIS/6-31+G* レベルの理論計算により ESPT を起こすアンモニアの最小個数が 4 個と報告されているが[5]、近接した電子状態を有するナフトールクラスターに対する計算としては現在の水準から見て不十分であり、結論は確定していない。そこで、本研究では最新の励起状態に対する量子化学計算を用いてこの問題の解決を試みている。1-NpOH–$(NH_3)_n$ および 1-NpOH–$(Pip)_n$ の両クラスターについて、基底状態及び L_b および L_a 電子励起状態の構造を時間依存密度汎関数法を用いて計算した。

【計算】S_0 状態については、DFT 法（M06-2X/cc-pVTZ）により分子構造の最適化を行なった。電子励起状態については、S_0 状態で得られた安定構造を初期構造として、時間依存密度汎関数理論 TD-DFT 法（M06-2X/cc-pVDZ）により L_b 及び L_a それぞれについて構造最適化を行った。得られた電子励起状態の最適化構造はそのエネルギーをより正確に見積もるため、CISD 法により１点エネルギー計算を行った。すべての計算は Gaussian 09 を利用した。

【結果と考察】１−ナフトールでは接近して存在する二つの電子励起状態である $S_1(L_b)$と $S_2(L_a)$の両状態の順序および反応性がプロトン移動反応の鍵を握るとされていることから、$S_1(L_b)$のみならず $S_2(L_a)$にも安定構造探索の範囲を広げた。実験との対応を考えると、S_0 状態の

安定構造からの電子励起状態への垂直遷移のエネルギーを考える必要がある。そこで S_0 状態、L_b 状態および L_a 状態でそれぞれ最適化した構造において、L_b および L_a への垂直遷移のエネルギーを計算した。ここで、励起状態同士のエネルギー関係を考えるために、L_b 状態で最適化した構造（L_b-opt）での基底状態と L_a 状態のエネルギーを計算する必要がある。同じく、L_a 状態での最適化構造（L_a-opt）に固定して基底状態と L_b 状態のエネルギーも計算する必要がある。この計算で得られた基底状態からの相対エネルギーは、S_0 状態での最適化構造の最安定構造からの絶対エネルギーを与える。これらのエネルギーの比較をアンモニアについては $n = 3$–5、ピペリジンについては $n = 1$–3 のすべての構造で行った。この内、ピペリジンの $n = 2$ の場合では、得られた 6 個の構造異性体について S_0, L_b, L_a 状態のエネルギーを最安定な異性体 IIa の S_0 に対してプロットしたものを図に示す。$n = 2$ の S_0 では最安定構造 IIa と次に安定な構造 IIb の間には 1.7 kcal/mol のエネルギー差がある。従って、分布はほとんど IIa に集中していると考えるのが妥当である。これらの垂直遷移で生成するのは L_b 状態であり、L_a, L_b 共にプロトンが溶媒に移動した構造（PT 体）である。この場合、L_b 状態の最安定構造自体が PT の構造であるため、内部転換は ESPT 反応に必要とされない。S_1 状態での励起される振動状態が高いか低いかということに拘らず、1-NpOH–$(Pip)_n$ において ESPT 反応が生じる最低溶媒数は $n = 2$ であることが明らかになった。一方、1-NpOH–$(NH_3)_n$ では、$n = 5$ の場合では、光励起で Franck-Condon 因子の制約により最初に non-PT 体が生成され、ESPT 反応のメカニズムは PT 体を生じない L_b 状態から L_a 状態への内部転換を経た上で反応が進行する、所謂 2-step-3-state モデルにより説明され、ESPT 反応の閾値は、低い振動状態に励起している条件下では、$n = 5$ であることが示された[6]。我々のグループの実験においても中赤外領域で ESPT 反応の閾値が $n = 5$ であることを支持する結果が得られている[7]。

講演では 1-NpOH–$(NH_3)_n$ および 1-NpOH–$(Pip)_n$ の両者の反応機構の差異および ESPT と芳香環の溶媒和の関係に関しても論じる予定である。

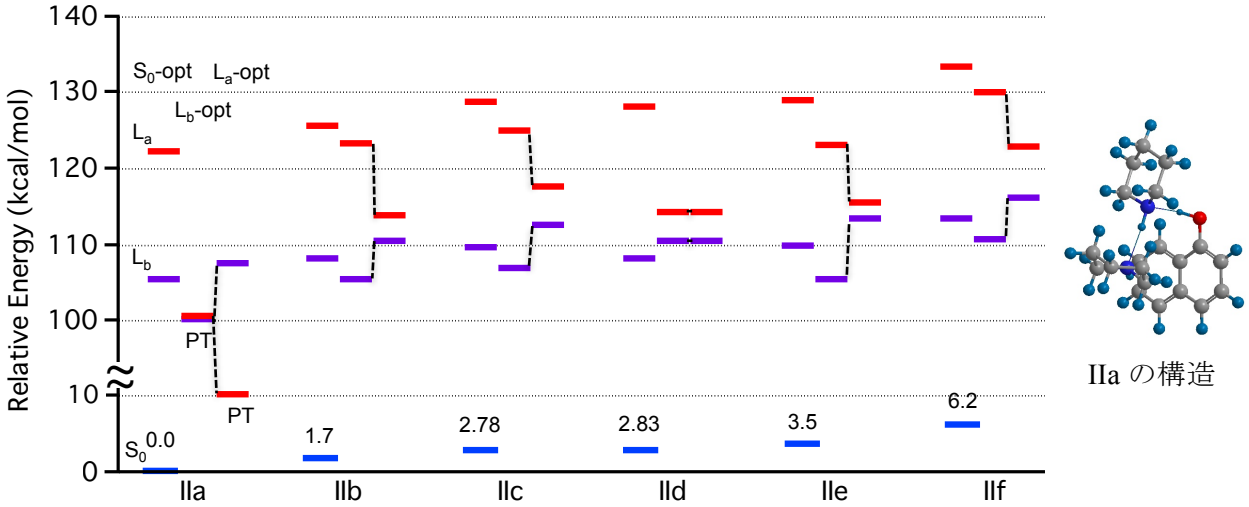

図　1-NpOH–$(Pip)_2$ クラスターにおける異性体の励起状態エネルギー準位の比較

【参考文献】[1] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988) [2] R. Knochenmuss, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 191 (1998), [3] R. Knochenmuss and I. Fischer, *Int. J. Mass Spectrom.* **220**, 343 (2002) [4] S. K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994) [5] W. Siebrand et al., *Chem. Phys. Lett.* **320**, 153 (2000) [6] T. Shimizu et al., *J. Phys. Chem. B* **119**, 2415 (2015) [7] 芳川俊平、清水俊彦、真仁田峻、宮﨑充彦、藤井正明、第 8 回分子科学討論会、2A19、2014 年