

- 相互作用によりプロトン移動の制御は可能か？
サリチリデンアニリン誘導体の電子状態解析
(九大院総理工) 西野 裕美, 森 寛敏, 三好 永作

§ 1. 序・目的

図1に示した分子、サリチリデンアニリン(SA)はUV光の照射により淡黄色の enol 体から橙色の trans-keto 体を生成するフォトクロミック化合物として知られている。フォトクロミック化合物は、広く知られているように、近年、分子光デバイスとしての応用を期待され盛んに研究が行われている化合物である。では、これらのフォトクロミック化合物を、光以外の外場摂動に対して応答させることは可能であろうか？武田らは、この疑問に対して興味深い実験・研究を行っている。彼らは、一連の SA 誘導体の結晶構造解析を行い、置換基の導入・電荷移動相互作用の導入などにより、クロミズムを支配しているプロトンの位置を著しく変化させることができることを示した。彼らの測定結果を、理論的観点から更に詳細に調査することで、例えば、光応答性のみならず、圧力応答性等をもった機能分子の設計の基礎を与えると考えられる。そこで、我々は *ab initio* 分子軌道法により、SA 誘導体のプロトン移動の機構を調べるために理論的研究を行った。その結果を報告する。

§ 2. 計算方法

SA の安定構造およびプロトン移動遷移状態の構造最適化を RHF/6-31G**, MP2/6-31G** レベルで行った。続いて、IRC によるプロトン移動反応経路の追跡を行った。計算は全て Gaussian03 プログラムによって行った。

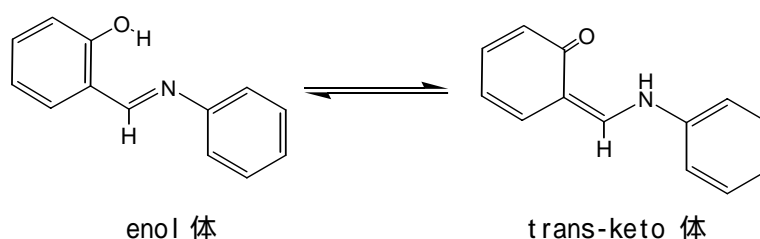


図 1. サリチリデンアニリン (SA)

§ 3. 結果と考察

図2にSAのRHF/6-31G**レベルでのエネルギー準位(enol体、trans-keto体、そのTS)を示す。得られたエネルギーに着目してみると、enol体の方がtrans-keto体よりも約8.8[kcal/mol]安定であり、これは実験結果と一致した。

また、表1はSA誘導体のN...H...O間結合距離を示し、表2はN、H、Oそれぞれの電子密

度を示したものである。これらの値からも、enol 体の安定性を確認することができる。

発表では SA の RHF/6-31G** レベルでの結果だけではなく、加えて、電子相関を考慮した MP2/6-31G** レベルの結果、更に、IRC によるプロトン移動反応経路の追跡結果を報告したい。

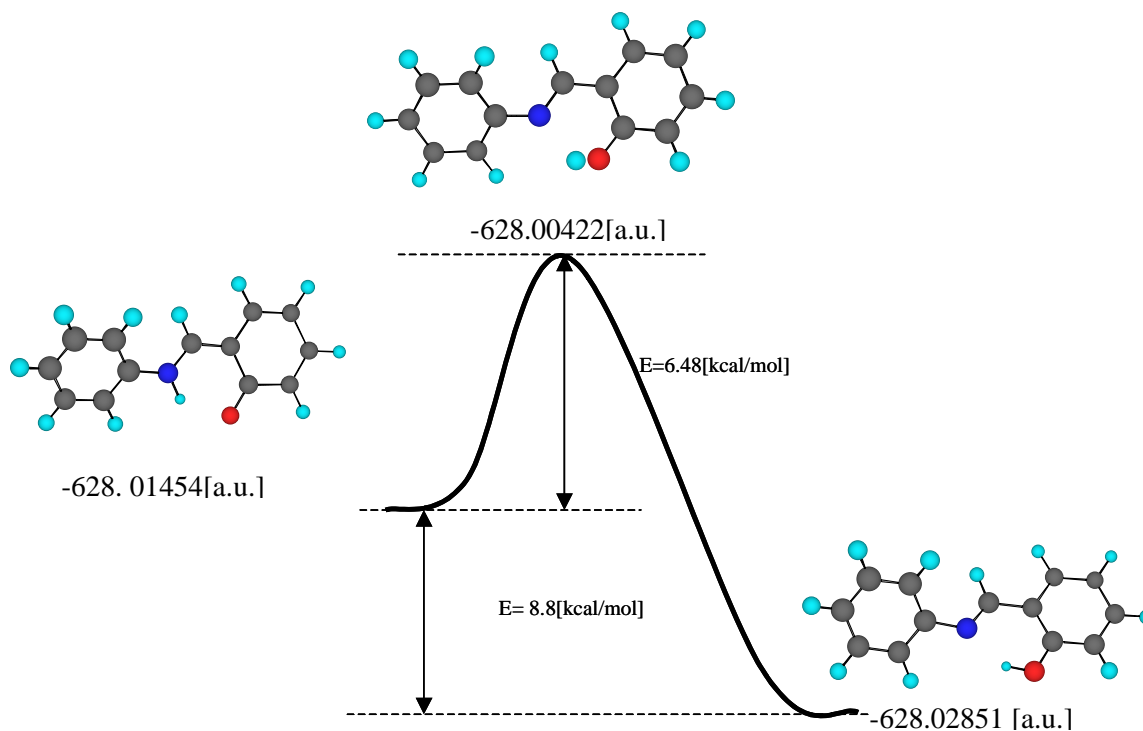


図 2. SA の解析結果 (enol 体、trans-keto 体、TS)

表 1. O···H···N 間の結合距離[]

	OPT(enol体)	TS	OPT(trans-keto体)
O···H	1.868	1.272	0.995
H - N	1.005	1.184	1.889
O···N	2.657	2.385	2.712

表 2. 電子密度

	OPT(enol体)	TS	OPT(trans-keto体)
O	-0.769	-0.816	-0.762
H	0.545	0.546	0.487
N	-0.588	-0.648	-0.648