

## 4P072 1,4 - ナフトキノンの双極子モーメント(3)

(弘前大院理工) 佐藤岳彦, 喜多昭一, 森聡明, 須藤進

### 1. 序論

分子の双極子モーメントは、分子構造や反応性に対して重要な電荷分布の情報を供給する。したがって、多くの有機・無機化合物に対して双極子モーメントに関する研究がなされてきている。図 1 に示されている 1,4 - ナフトキノンはビタミンK<sub>1</sub>の骨格であり、2 の位置にヒドロキシ基を導入したローソン類は抗癌作用を示す。したがって、1,4 - ナフトキノ

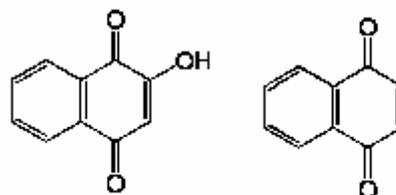


図-1 ローソンと1,4-ナフトキノン

ン類は生化学的にも重要な化合物でもある。ローソン類は水や炭素数の少ないアルコール溶媒中において互変異性体を形成するが、このことが抗癌作用と密接な関係があるのではないかという報告がある。このように、1,4-ナフトキノンの分子構造や電子状態の研究や種々の溶媒でこれら分子の振る舞いを研究することは興味深いことと考えられる。

当研究室では以前、溶液法により 1,4 - ナフトキノンの基底状態における双極子モーメントの値を求めた。今回の研究ではスペクトルの溶媒効果を利用して励起状態における双極子モーメントの値を求めた。UV-Visスペクトルで観測される 1,4 - ナフトキノンの6つの吸収帯の溶媒効果によるスペクトルのシフトをMcRaeの式に適用することにより、励起フランク-コンドン状態における双極子モーメントの値を求めた。また、UV-Visスペクトルと蛍光スペクトルのストークスシフトの溶媒効果をRaviの式に適用することにより、\*遷移の最低励起状態の励起平衡状態における双極子モーメントの値を求めた。

本研究ではさらに分子軌道計算により、基底状態および励起状態における双極子モーメントを求め、1,4 - ナフトキノンの基底状態および励起状態における分子構造および電子状態について考察を行った。

### 2. 実験

10種の1,4 - ナフトキノンのUV-Visスペクトルおよび蛍光スペクトルを15種類の溶媒を用いて測定した。溶媒は特級のを精製もしくは3回単蒸留をしたものを使用した。UV-Visスペクトルの測定にはU-3500(HITACHI)を用いた。蛍光スペクトルの測定にはF-4500(HITACHI)を用いた。

### 3. 分子軌道計算

1,4 - ナフトキノンの基底状態における構造最適化をHF法、B3LYP法、MP2法で基底関数に6-311G\*\*を用いて行った。

励起状態の分子軌道計算は、CIS法(一電子配置間相互作用法)により基底関数として6-311G\*\*にdiffuse関数を加えてシングレット状態の励起エネルギーと振動子強度の計算を行い、各励起状態における双極子モーメントを求めた。

すべての分子軌道計算にはGaussian 98(Gaussian, Inc.)を用いた。

#### 4. 結果・考察

表 - 1 基底状態における双極子モーメント ( $\mu/D$ )

##### 4 1 分子軌道計算

基底状態における双極子モーメントの値は、表 1 に示すように B3LYP 法で計算した値が実測値との相関が良い。B3LYP 法では電子相関を考慮しているため実測値に近い値を示すと考えられる。

化合物	実測値	HF法	B3LYP法	MP2法
1,4-ナフトキノン	1.33	1.35	1.36	1.43
ローソン	2.93	3.22	2.99	3.47
2-クロロ-1,4-ナフトキノン	2.32	3.00	2.76	2.95
2-プロモ-1,4-ナフトキノン	2.35	2.86	2.58	2.81
2-メチル-1,4-ナフトキノン	1.06	1.09	0.97	1.18
2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノン	3.69	4.00	3.58	3.90
2,3-ジプロモ-1,4-ナフトキノン	2.92	3.59	3.13	3.49
3-メチルローソン	2.11	2.61	2.30	2.59
3-クロロローソン	4.25	4.93	4.38	4.66
3-プロモローソン	4.47	4.77	4.16	4.90

したがって、励起状態の分子軌道計算を行う際の基底状態の分子構造と、実験結果から励起状態における双極子モーメントを求めるのに必要な Onsager 空洞半径は B3LYP 法で構造最適化して得られたものを使用した。また、ローソン類は分子内水素結合をした構造の双極子モーメントの値が実測値と一致した。

励起状態の計算の結果、エネルギーが低い方から 2 番目までは禁制である  $n \rightarrow \pi^*$  遷移、3 番目以上は  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移による励起状態であることが分かった。そして、 $n \rightarrow \pi^*$  遷移した励起フランク コンドン状態では基底状態と比較して双極子モーメントの値が減少するのに対して、 $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移した励起フランク コンドン状態では増加するという結果が得られた。

##### 4 2 実験

UV-Vis スペクトルで得られた 6 つの吸収帯をエネルギーの低い方から A ~ F とすると、ほとんどの吸収帯が溶媒の極性が高くなるにつれてレッドシフトした。したがって、A ~ F の励起フランク コンドン状態における双極子モーメントの値は基底状態と比較して増加し、6 つの吸収帯は  $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移によるものであると考えることができる。また、実測のスペクトルと計算により求めたスペクトルの形はおおよそ一致した。

蛍光は分子軌道計算により得られた 3 番目の励起状態、実測の吸収帯 A の  $n \rightarrow \pi^*$  遷移の最低励起状態からの蛍光であるとみなした。その結果、実測値から求めた双極子モーメントの値は基底状態と比較して低い値となった。また、1,4 - ナフトキノン類はりん光も観測することができる。

アルコールや水を溶媒に用いて測定したスペクトルは溶媒 溶質間の水素結合の影響があるため、励起状態の双極子モーメントの値を求めるための  $\mu$  のプロットには用いなかった。

##### 4 3 まとめ

UV-Vis スペクトルの B の吸収帯が HOMO から LUMO への遷移が支配的な吸収帯であることが分かった。C と D および E と F の吸収帯が独立した電子状態であるのか振動構造であるのかを決定する必要がある。表 2 に 1,4 - ナフトキノンの励起状態における双極子モーメントの値の実測値および計算値を示した。

表-2 1,4 - ナフトキノンの励起状態における双極子モーメント ( $\mu/D$ )

励起状態		A	B	C	D	E	F
励起フランク コンドン状態	計算値	3.82	4.32	3.95	3.95	a)	a)
	実験値	b)	2.44	2.48	1.87	3.19	3.06
励起平衡状態	計算値	1.43	1.26	0.92	1.43	a)	a)
	実験値	0.25	c)	c)	c)	c)	c)

a) 計算値を実測値に帰属できない b) スペクトルの分離ができない c) 蛍光が観測されない