

1P155 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

(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K₁の骨格であり、2 の位置にヒドロキシル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 - ナフトキノンは生化学的にも重要な化合物でもある。

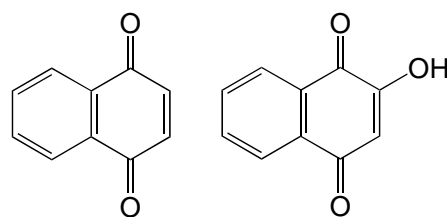


図 - 1 1,4-ナフトキノンの構造とローソンの構造

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。McRaeの式¹⁾ではOnsagerの溶質構造モデルを使用しており、この空洞半径の見積もり方しだいで求まる双極子モーメントの値に影響が出てしまう。空洞半径の見積もり方は、研究者により、分子の長軸の40%としたり、結晶をX線構造解析して求めるなど様々な方法がある。本研究ではより正確に空洞半径を求めるための考察を行った。

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。

3. 量子化学計算

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。また、TD-DFT法(時間依存密度汎関数法)により求めた値と比較した。

すべての量子化学計算にはGaussian 98(Gaussian, Inc.)を用いた。

4. 結果・考察

1) 量子化学計算

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。したがって、励起状態の分子軌道計算を行う際の基底状

表 - 1 基底状態における双極子モーメント (μ/D)

化合物	実測値	HF法	B3LYP法	MP2法
1,4-ナフトキン	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-ナフトキン	2.32	3.00	2.76	2.95
2-プロモ-1,4-ナフトキン	2.35	2.86	2.58	2.81
2-メチル-1,4-ナフトキン	1.06	1.09	0.97	1.18
2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキン	3.69	4.00	3.58	3.90
2,3-ジプロモ-1,4-ナフトキン	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

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計算値が実測値と一致した(全エネルギーもこの系が安定であった)。

励起状態の計算の結果、エネルギーが低い方から2番目までは禁制遷移である $n \rightarrow \pi^*$ 遷移、3番目からは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による励起状態が現れることが分かった。 $n \rightarrow \pi^*$ 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。

2) 実験

図-2のように得られる 1,4-ナフトキノン類の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

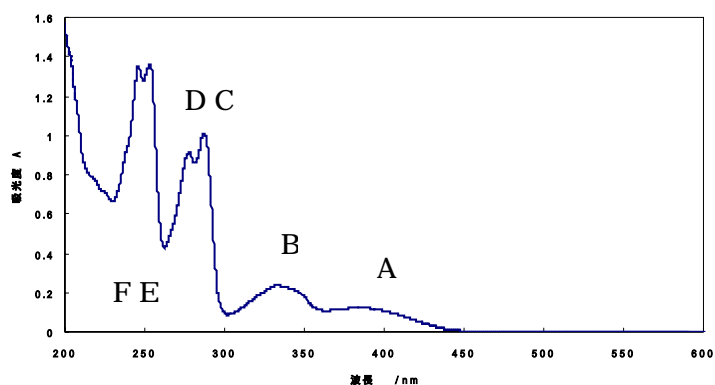


図-2 プロモローソンの UV-Vis スペクトル

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。

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プロットには用いなかった。

5 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。表 2 に 1,4-ナフトキノンとローソ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、3-プロモローソンの励起状態における双極子モーメントの値の実測値を示した。

表 - 2 励起フランク-コンドン状態における双極子モーメント (μ/D)

化合物		A	B	C	D	E	F
1,4-ナフトキノン	計算値	4.09	4.82	3.5	3.87	3.18	3.06
	実験値	2.39	2.44	2.48	1.87	3.19	3.06
ローソン	計算値	3.71	6.48	4.77	5.04	2.24	1.79
	実験値	3.51	3.65	3.89	3.67	3.59	3.71
3-プロモローソン	実験値	4.65	5.84	5.24	5.36	4.69	4.6

1) E. G. McRae, *J. Phys. Chem.*, **61**, 562 (1957)