

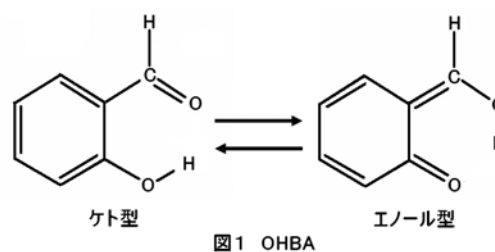
分子内プロトン移動反応に関する理論的研究(2)

寺前裕之^{1*}、藤田若菜¹、長岡伸一²、長嶋雲兵³¹城西大学理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台1-1)²愛媛大学理学部(〒790-8577 松山市文京町2番5号)³産業技術総合研究所、JST-Crest

(〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第二)

【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、吸光により分子内プロトン移動が起こり、励起状態の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。

前回の発表[2]では 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。今回は別の位置に置換基を導入した図2に示した残りの7種類の分子、すなわち MESA、MOSA、OHSA、CLSA、BRSA、CNSA、NTSA についてさらに計算を行った。以前に行われた長岡・長嶋らによる研究 [1]では励起状態の構造最適化を限定的にしか行っていなかった。本研究では CIS 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。



【計算方法】分子軌道計算には Gaussian03 プログラムを使用した。基底関数には 3-21G 基底を使用し基底状態は HF/3-21G、励起状態は CIS/3-21G 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行った。最適化構造は振動数計算により安定な点であることを確かめた。一部の分子については基底関数の違いを調べるために 6-31G**基底を、また電子相関の影響を調べるために 3-21G および 6-31G**基底を用いた計算も行った。

【結果と考察】前回は発表した OHBA, MCAP, DCAP, TFAP と同様に基底状態において7種類全ての分子についてケト型とエノール型の安定構造とその間の遷移状態の構造を求めることが

できた。求めた全ての構造に対するエネルギー値を表1に、ケト型ならびにエノール型と遷移状態間の活性化エネルギーを表2に示した。

ケト型からエノール型への異性化反応の活性化エネルギーは概ね 15kcal/mol 以上であるが、エノール型からケト型への異性化反応ではそれぞれ、1kcal/mol 以下の値であった。このようにエノール型からの活性化障壁は非常に小さく零点エネルギー補正を行うと障壁は消失する。

さらにここでは示していないが、これ

表1. 基底状態のHF/3-21Gエネルギー値

	ケト型	エノール型	遷移状態
MESA	-454.78641	-454.76084	-454.75975
MOSA	-529.21410	-529.18757	-529.18646
OHSA	-490.40208	-490.37439	-490.37332
CLSA	-872.67827	-872.65219	-872.65125
BRSA	-2975.44389	-2975.41767	-2975.41677
CNSA	-507.18351	-507.15828	-507.15761
NTSA	-618.25890	-618.23439	-618.23387

表2. 基底状態におけるプロトン移動反応の活性化エネルギー ()内は零点補正後、単位は全てkcal/mol

分子	ケト→TS	エノール→TS
MESA	16.73 (14.39)	0.68 (-1.48)
MOSA	17.35 (14.90)	0.70 (-1.49)
OHSA	18.05 (15.41)	0.67 (-1.48)
CLSA	16.95 (14.51)	0.59 (-1.54)
BRSA	17.01 (14.58)	0.56 (-1.54)
CNSA	16.25 (13.84)	0.42 (-1.59)
NTSA	15.70 (13.31)	0.32 (-1.58)

らの基底状態での構造の安定性は基底関数の違いには無関係であり、基底関数を大きく取ってもエノール型が消失することはないが零点振動の補正をすると消失する。さらにMP2法により電子相関を考慮することによって全てのエノール型の安定構造は消失してしまう。従っていずれにしても基底状態でのエノール型は存在しないと考えるのが妥当と考えられる。なお、MP2法においても基底関数の違いにはやはりほとんど無関係である。基底関数依存性は無いと考えられる。

第一励起状態について、また詳細については当日発表する。

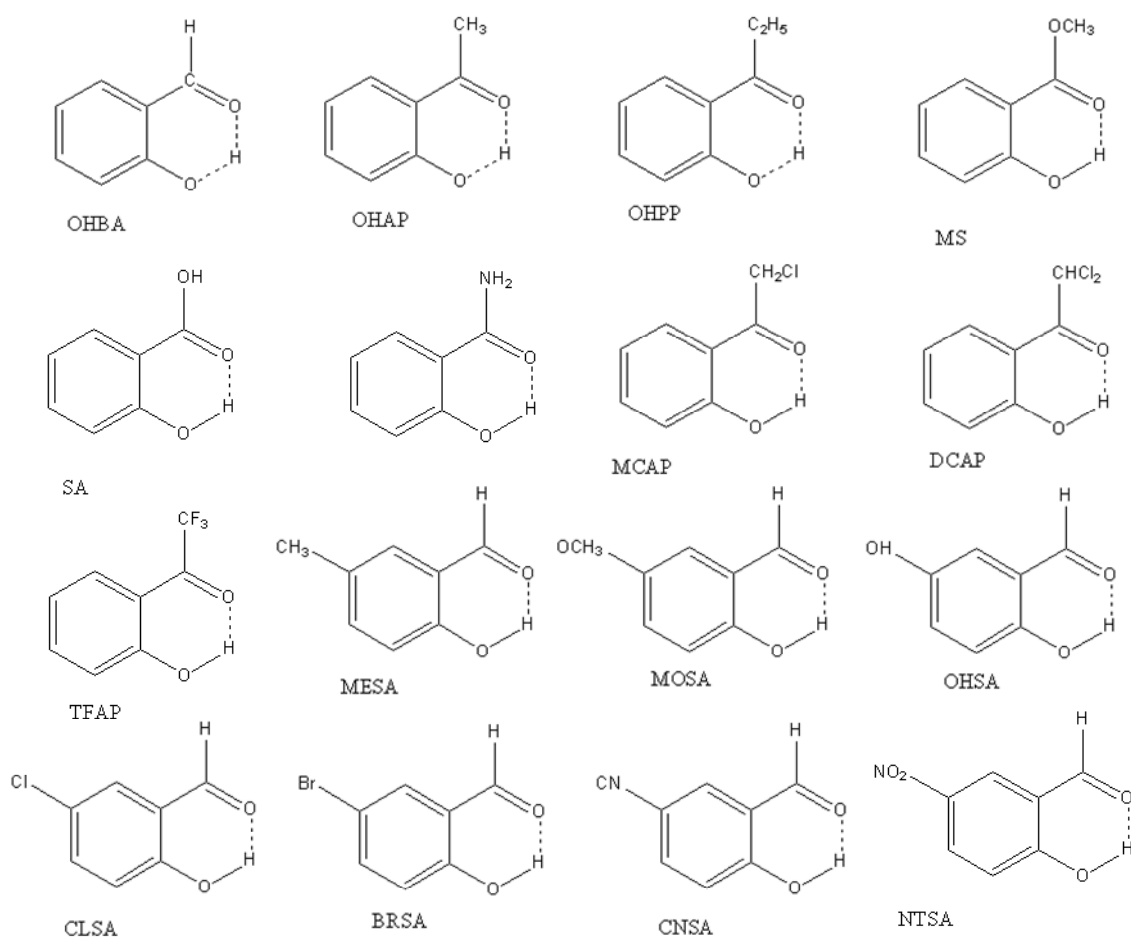


図1 計算対象の分子

参考文献

- 1) S Nagaoka, A Nakamura, U Nagashima, *J. Photochem. Photobiol.*, **A154**, 23 (2002)
- 2) 寺前、橋詰、長岡、長嶋、日本コンピュータ化学会 2008 年春季年会予稿集、1P17 (2008)