

分子内プロトン移動反応に関する理論的研究

寺前裕之^{1*}、橋詰大志郎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。それらは化学的にも単純なプロセスであり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]。光反応で分子内プロトン移動反応[1]が起こり、異なる分子が生成される。一般に吸光によりケト型からプロトン移動が起こり、エノール型になり発光して元のケト型に戻ると考えられる。

そこで本研究では OHBA における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(図2)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。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。

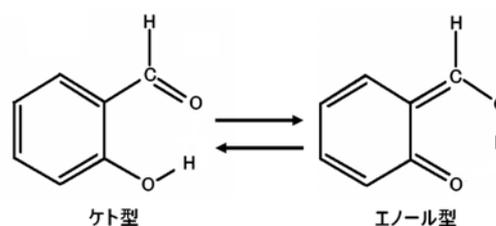


図1 OHBA

【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点であることを確かめた。

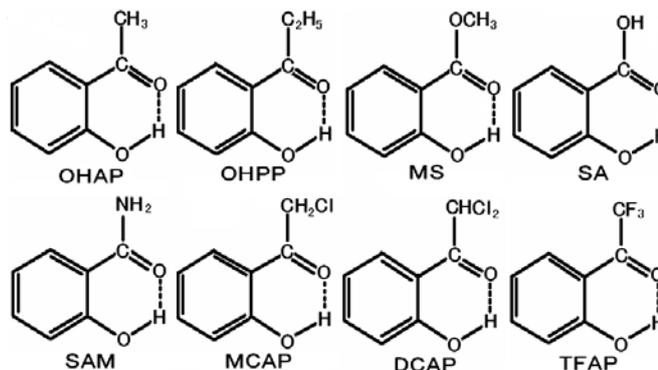


図2 計算対象の分子

【結果と考察】以前の研究においては、基底状態ではケト型しか存在しないとされていたが、OHBA、DCAP と TFAP においてはケト型とエノール型両方の最適化構造が求まった。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 OHBA、DCAP、TFAP でそれぞれ、16.5 kcal/mol、17.8 kcal/mol、18.5 kcal/mol であり、エノール型からケト型への異性化反応ではそれぞれ、0.48 kcal/mol、0.12 kcal/mol、0.45 kcal/mol であった。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。また第一励起状態では、全分子についてエノール型のみ存在するとされていたが、MS と SA ではケト型も存在することが確認された。さらに詳細については当日発表する。

参考文献

1) S Nagaoka, A Nakamura, U Nagashima, *J.Photochem. Photobiol.*, **A154**, 23 (2002)