

数値計算の化学への応用

—分子軌道法によるケイ皮酸の光化学反応についての研究—

Application of Numerical Calculation for Chemistry

—Study of the Photochemical Reaction of Cinnamic Acid by the Molecular Orbital Method—

中村賢市郎*・菊池 眞一*

Kenichiro NAKAMURA and Shinichi KIKUCHI

ケイ皮酸の光異性化反応や二重化反応をその電子状態を計算することにより明らかにした。計算は、Pariser-Parr-Pople 法による配置間相互作用を考慮した LCAO-SCF-MO 法により行ない、そのエネルギー準位、結合次数、自由原子価等を求めた。計算されたエネルギー準位は実験値とよく一致してケイ皮酸の吸収スペクトルをよく説明することができた。またケイ皮酸の励起状態では、その α , β 間の結合次数が減少し、 α , β 位の自由原子価が増大し、これらに基づいて光異性化や二重化反応を起こすことがわかった。

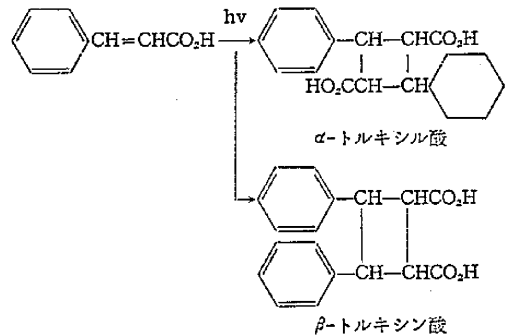
1. ま え が き

最近における量子化学の発展は、めざましいものがある。これは量子力学の体系化とともに最近の電子計算機の性能の驚くべき向上や普及にともなって、複雑な分子構造を有する分子への適用が可能になったことなどによるのであろう。たとえば Pullman¹⁾, Daudell²⁾, 福井³⁾らによる発ガン性物質の量子化学的取り扱いから発ガン作用と分子構造との関連がみごとに説明されている。量子化学的手法はとくに光化学の分野において重要である。分子の励起状態における挙動は、ケイ光・リン光や閃光法を使ってある程度推定されるが、励起状態の電子構造からそれらをより明らかにすることができる。

π 電子を有する化合物は、 π 電子のみを考慮した分子軌道法による計算で、その光吸収や化学反応性をよく説明することができる。この分子軌道法を大分子に適用する場合、厳密にすべてを考慮して計算することは不可能に近いので、種々の近似法が報告されているが、電子間相互作用を無視して計算を行なう Hückel 近似法は簡単な計算によって比較的多くの実験事実を説明することができる。しかしこの Hückel 近似法においては電子間相互作用を無視しているため、光化学などにおいて重要な一重項や三重項を取り扱うことができない。そのためには反対称化波動関数を含めた ASMO 法が有効である。さらに、Hartree と Fock による自己無撞着場の方法 (SCF 法)⁴⁾ は電子間相互作用をあらわな形で分子軌道計算にとり入れられて近似はかなり高くなっている。

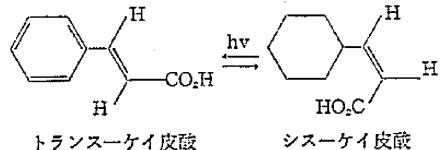
本研究においてケイ皮酸の光化学反応をこの SCF 法による計算から考察し、さらにその吸収やリン光について調べた。

ケイ皮酸を固相中で照射した場合 α -トルキシル酸または β -トルキシル酸を生成する⁵⁾。



この光照射生成物に対しては、古くから多くの研究が報告されている⁶⁾。Bernstein ら⁷⁾ は α - および β -トランスケイ皮酸の紫外線照射によりその生成物を分析し、 α -トランスケイ皮酸からは α -トルキシル酸が、また β -トランスケイ皮酸からは β -トルキシル酸が生成することを述べている。さらに Schmidt ら⁸⁾ はこの照射生成物を結晶学的に調べ、照射前の結晶内における配置が二量体の構造を決定することを明らかにした。

一方、ケイ皮酸を溶液中で照射した場合には、トランス-シス異性化反応が起こる⁹⁾。



Vaidya¹⁰⁾ はこの異性化反応におけるトランス \rightarrow シスおよびシス \rightarrow トランスの量子収率を求め、それらの和は 1 に近いことを述べているが、このことは異性化に関連する励起状態が両者で一致することを暗示している。

ケイ皮酸の光化学反応とくに二重化反応は高分子の鎖に導入されて感光性樹脂に應用されている。ケイ皮酸を感光母体としたケイ皮酸樹脂はその感光性や耐薬品性の優秀さなどからもっとも注目されている。この樹脂の合成や増感剤などについての報告はあるが¹¹⁾¹²⁾、その感

* 東京大学生産技術研究所第 4 部

光機構を扱った研究はほとんどない。ケイ皮酸の光化学反応を考察することによりこの樹脂の感光機構も明らかになるものと考えた。

2. 計 算 方 法

ケイ皮酸は図1に示したようにCs対称性しか有しない。計算は11中心12電子系として取り扱った。分子軌道としてSCF-MOを採用し、計算に必要な積分値はPariser-Parr-Pople法により求め、配置間相互作用CIも考慮して励起状態の電子状態についても調べた。計算に必要な積分値は以下のごとくに計算した。

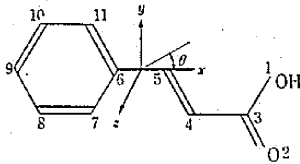


図1 ケイ皮酸

1中心クーロン積分はPariserら¹³⁾により提出された次式により計算した。

$$(rr|rr) = I - E \tag{1}$$

ここでIおよびEは原子の原子価状態におけるイオン化エネルギーおよび電子親和力である。このIおよびEの値は表1のごとくで、Pritchard¹⁴⁾により得られた値を参考にして決定した。

表1 採用したイオン化エネルギーと一中心クーロン積分の値

原 子	I	(rr rr)
C	11.42 eV	10.84 eV
O(カルボニル基)	17.28	14.58
O(水酸基)	34.43	19.46

2中心クーロン積分はPariserとParr¹³⁾による均一帯電球モデルにより求めた。

$$(rr|ss) = \begin{cases} 7.198 \left\{ \frac{1}{\sqrt{R^2+a}} + \frac{1}{\sqrt{R^2+b}} \right\} & \text{ただし } R \geq 2.8 \text{ \AA} \\ \frac{1}{2} \{ (rr|rr) + (ss|ss) \} + cR + dR^2 & \text{ただし } R < 2.8 \text{ \AA} \end{cases} \tag{2}$$

ここで採用した定数は表2に示した。ケイ皮酸結晶のX

表2 2中心クーロン積分の値

原 子	a	b	c	d
C-C	2.00	0	-2.822	0.2458
C-O(カルボニル)	1.47	0.041	-3.91	0.404
C-O(水酸基)	1.47	0.041	-8.14	1.055
O(カルボニル)-	—	—	-6.55	0.808
O(水酸基)	—	—	—	—

線回折による研究¹⁵⁾は報告されているが、その結合距離の正確な測定データはまだ発表されていない。そこで他の芳族香カルボキシル化合物の値を参考にしてその距離を決めた。すなわち、 $R_{23}=1.43 \text{ \AA}$ 、 $R_{13}=1.28 \text{ \AA}$ とし、それ以外の隣接炭素間距離はすべて 1.39 \AA とした。

1電子1中心積分は次式により算出した¹⁶⁾。

$$I_{rr} = W_r - \sum_{s=r} Z_s (rr|ss) \tag{3}$$

ここで Z_s はs原子に寄与するπ電子の数で、水酸基の酸素原子の場合2であるが、他の場合すべて1である。また共鳴積分の値は次式の近似により求めた。

$$I_{rs} = -605 \exp(-3.98 R) \tag{4}$$

これらSCFの全計算はALGOLによりプログラミングを行ない、OKITAC-5090計算機を使用して計算したが、17回の繰り返し操作によりほぼ完全にSCF分子軌道が得られた。

配置間相互作用は1電子励起のみ考慮して次式によりその行列要素を計算した。

$$\begin{aligned} \langle \phi_i \rightarrow k | H | \phi_j \rightarrow l \rangle &= 2(jl|ki) - (ji|kl) \\ \langle \phi_i \rightarrow k | H | \phi_j \rightarrow i \rangle &= -(ji|kl) \end{aligned} \tag{5}$$

$$(jl|ki) = \iint \phi_j(1) \phi_k(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_l(2) d\tau_1 d\tau_2$$

一重項状態では基底状態より8eVまでの高さにある全配置を、また三重項状態では7eVまでの全配置を取り入れた。

このようにしてSCF分子軌道を求めてエネルギー単位を計算し、さらに電子密度、結合次数、自由原子価などを求めた。

3. 結果および考察

このSCF法における出発分子軌道としては、Hückel近似による計算結果を使った。得られたケイ皮酸のエネルギー単位は図2に示した。この図における観測値はケイ皮酸の吸収スペクトルやリン光スペクトルからの値である。図3にその紫外吸収スペクトルを、また図4にトランス-ケイ皮酸のリン光スペクトルを示した。このようにケイ皮酸は紫外部に二つの吸収帯を有している。長波長側の273mμ(4.54eV)の吸収はKバンドと呼ばれ¹⁷⁾、ベンゼン環への置換基の導入により吸収波長は移

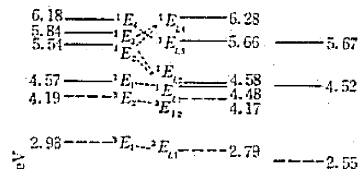


図2 ケイ皮酸のエネルギー単位

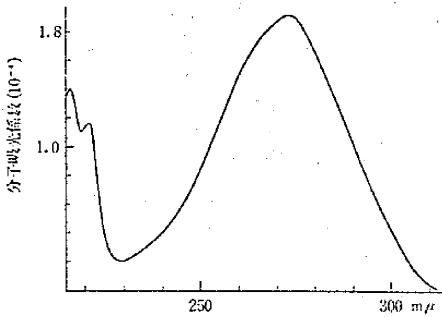


図 3 ケイ皮酸の紫外吸収スペクトル

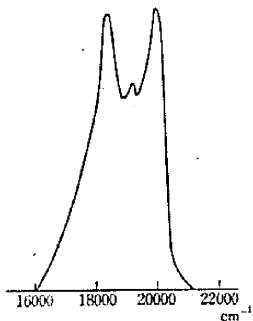


図 4 ケイ皮酸のリン光スペクトル

動することが認められている。短波長側の吸収は二つのピークからなっているが置換基による影響は少なく、E-バンドと呼ばれている。この二つのピークの間隔は 1300 cm^{-1} で、この分離はケイ皮酸の振動構造に基因するものと考えられる。図 2 において SCF 法によ

って計算した値を左側に、その励起状態について配置間相互作用を考慮して改善した値を中間に表示した。また点線で表わした準位は三重項準位である。

配置間相互作用を計算に取り入れた場合、三重項準位や第一一重項準位はほとんどその影響を受けないが、第二および第三一重項励起準位は大きく変化する。第一一重項準位においては CI 後その状態に寄与する配置波動関数はほとんど ${}^1\phi_{6-7}$ であるが、第二励起一重項準位と第三励起準位においては ${}^1\phi_{6-8}$ と ${}^1\phi_{5-7}$ との両者の寄与が大きいため、大きく変動している。

振動子強度は次式で計算されるが、

$$f = 8.69 \times 10^{-2} E_{0a} Q_{0a}^2$$

$$Q_{0a} = \int \phi_0 \sum r_i \phi_a d\tau \quad (\text{Å}) \quad (6)$$

ここで E_{0a} は基底状態から励起状態 a に移行させるに必要な励起エネルギーで、eV で表示した値である。計算した励起エネルギーと振動子強度の値は表 3 に示した。

表 3 励起エネルギーと振動子強度

励起エネルギー(eV)		振動子強度		θ_{cal}
Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	
4.48	4.52	0.745	0.473	-23.7°
4.58		0.149		74.6
5.66	5.67	0.138		-20.5
6.28		0.223		85.1

振動子強度の実験値は下式で計算した値である。

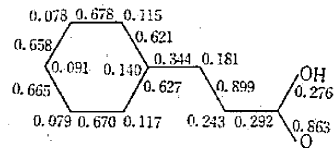
$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (7)$$

ϵ は波数 ν における分子吸光係数の値で、波数は cm^{-1} で計算する。第一励起一重項準位においては振動子強度の計算値と実測値の一致は比較的良好。x 軸からの遷移モーメントの方向の計算値はこの表において最後の欄に示した。

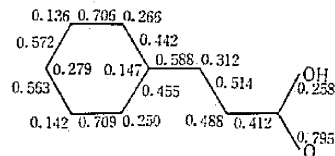
図 2 において第一励起一重項準位のエネルギーは計算値と実測値における一致が非常に良い。また置換アクリル酸基における基底状態および第一励起状態の電子密度はそれぞれ 0.415 と 0.584 であり、この吸収帯の振動子強度も大きな値を持っている。これらのことからこの吸収は分子内電荷移動にもとづくことが予想されるが、田仲¹⁸⁾によるケイ皮酸単結晶の偏光紫外吸収スペクトルの測定から得た実験結果とこの結論は同一である。

計算された第二励起準位は実験的には認められていない。吸収の遷移方向やエネルギーからこの吸収はベンゼンの ${}^1B_{2u}$ (4.75 eV) に対応した吸収であることがわかる。他の *p*-置換ベンゼン誘導体のように隣接して存在する強いブロードな (半幅値 5500 cm^{-1}) 電荷移動吸収におおわれているものと思われる。犬塚¹⁹⁾はケイ皮アルデヒドの電子状態を単純 LCAO-MO により CI を考慮して計算し、ベンゼン環にかたよったケイ皮アルデヒドの B_{2u} 遷移が同様な挙動を示すことを述べている。

第三の励起一重項準位においては配置波動関数 ${}^1\phi_{5-8}$ の寄与が大で、SCF 分子軌道 ϕ_5 と ϕ_8 はベンゼン環に局在化した軌道で、この遷移吸収は、ベンゼンの ${}^1B_{1u}$ (5.96 eV) に対応した吸収であることがわかる。



基底状態



励起状態

図 5 ケイ皮酸の電子状態

このように、この SCF 計算によりケイ皮酸の吸収遷移をよく説明することができたので、次にこの結合次数と自由原子価をその分子軌道係数から計算した。その結果は図 5 に示したが、ここで自由原子価 F_r は次式により算出した。

$$F_r = N_{\text{max}} - N_r \quad (8)$$

Coulson ら²⁰⁾は N_{\max} として 2 または 3 個の炭素原子と結合している場合にそれぞれ $3+\sqrt{2}$ および $3+\sqrt{3}$ と定義しているが、この計算においても、その値を採用した。 N_r は隣接原子間の結合次数の値である。この図において結合次数は原子間の結合の間に書かれた値で、自由原子値は原子の位置に書かれた値である。この図から基底状態と励起状態でその電子構造がかなり異なっていることがわかる。すなわち励起状態においてケイ皮酸の α, β 間の結合次数が減少し、 α, β 位における自由原子価が増大することが明らかになった。結合次数の減少からこの結合が光励起により一重結合性に近づき、また自由原子価の増大からこれらの位において遊離基生成が容易になることがわかり、励起一重項状態において図 6のごとく極限構造の寄与が大きいたことが結論された。

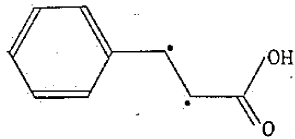


図 6 ケイ皮酸の励起状態における極限構造

において図 6のごとく極限構造の寄与が大きいたことが結論された。

ケイ皮酸の光異性化反応や二量化反応は、図 6 のような極限構造によりよく説明されるが、PVA にこのケイ皮酸を導入したポリケイ皮酸ビニルを光照射して低温でその ESR を測定した場合、ケイ皮酸基ラジカルのシグナルが観測されるが²¹⁾、この遊離基生成は上の結論を支持している。励起三重項状態についてもその電子状態を計算したが、励起一重項状態と同様な結果が得られ、三重項状態においても光異性化や二量化を起こすことがわかった。

このように SCF 計算により、ケイ皮酸の光化学反応をよく説明することができたが、この光化学反応が一重項状態により起こるか、三重項状態により起こるかは明らかにはできない。上記のごとくどちらの状態からも可能であることから、ケイ皮酸のみの光化学反応は一次段階で生ずる一重項で起こると推定され、また増感反応に

おいてはケイ皮酸は直接三重項に励起されるため²²⁾、光増感異性や二量化反応は三重項状態で起こるものと思われる。(1968年2月26日受理)

文 献

- 1) B. Pullman, A. Pullman, Bull. Soc. Chim. France, 1958, 973.
- 2) N. P. Buu-Hoi, P. Daudel, R. Daudel, A. Lacasagne, J. Lecocq, M. Martin, G. Rudali, Compt. rend, 225, 238 (1947)
- 3) 永田, 米沢, 福井, 田頭, Cancer Research, 15, 233 (1955)
- 4) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89, 111, (1928)
V. Fock, Z. f. Phys., 61, 126 (1930)
- 5) C. N. Riiber, Ber., 35, 2415 (1902)
- 6) R. Stoermer, E. Laage, ibid., 54, 77 (1921)
H. Stobbe, F. K. Steinberger, ibid., 55, 2225 (1921)
- 7) G. I. Bernstein, W. C. Quimby, J. Am. Chem. Soc. 65, 1845 (1943)
- 8) G. M. J. Schmidt et al, J. Chem. Soc., 1964, 1966, 2000, 2014, 2021.
- 9) R. Stoermer, Ber., 42, 4869 (1909)
- 10) B. K. Vaidya, Proc. Roy. Soc. (London), A 129 299 (1930)
- 11) L. M. Minsk et al. J. Appl. Pol. Sci., 2, 302, 308 (1959)
- 12) M. Tsuda, J. Pol. Sci., B 1, 215 (1963)
- 13) R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., 21, 767 (1953)
- 14) H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Chem. Rev., 55, 745 (1955)
- 15) J. Ladell, T. R. R. McDonald, G. M. J. Schmidt, Acta Cryst., 9, 195 (1955)
- 16) M. Goepfert-Mayer, A. K. Sklar, J. Chem. Phys., 6, 645 (1938)
- 17) O. H. Wheeler, C. B. Covarrubias, J. Org. Chem., 28, 2015 (1963)
- 18) J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 833 (1963)
- 19) K. Inuzuka, ibid., 34, 1577 (1961).
- 20) F. H. Burkitt, C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 47, 553 (1951)
- 21) K. Nakamura, S. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 2684 (1967)
- 22) K. Nakamura, S. Kikuchi, ibid., submitted.

