

ベンゾフェノン-3の励起状態に関する量子化学的解析

○鹿島 剛⁽¹⁾, 平山 俊一⁽²⁾, 重光 保博⁽³⁾

佐世保高専 ⁽¹⁾ 専攻科物質工学専攻, ⁽²⁾ 物質工学科, ⁽³⁾ 長崎県工業技術センター

緒言

ベンゾフェノン-3(BP-3)は、UV カット化粧品の主成分として広く使用されている紫外線吸収剤であり、UV-A から UV-B 領域にかけてブロードな π - π^* 吸収帯を有することが特徴である。光励起後の光異性化機構については、中央のカルボニル基に由来する項間交差を通じた三重項状態への変換が実験的に示唆されているが、最終的な結論には至っていない。本研究では、BP-3 の低位価電子励起状態に焦点を当て、その励起状態反応経路について量子化学的検討を行なった。具体的には、

(1) フェニル環同士の捻り角

(2) 分子内プロトン移動

の2つの構造変化に対して解析を行なった。

計算方法

量子化学計算には、Gaussian98W を用いた。

(1) フェニル環同士の捻り角

カルボニル基と環の2面角を 30° 刻みで変化させ、各点で構造最適化を行なった。BP-3 の基底状態 (S_0) にはDFT(B3LYP)/cc-pVDZ、励起状態 (S_1, S_2, T_1) にはCIS/4-31G*を用いた。

(2) 分子内プロトン移動

平面对称(C_s)の拘束条件下、 S_0, S_1, S_2 のエネルギープロファイルをQST2/TS/IRCアルゴリズムを用いて求めた。CASSCFとCIS/4-31G**を使用した。

結果

(1) 環の捻りによるエネルギー変化 (図1)

S_0 の最安定構造では、2つの捻り角はそれぞれ (θ, ϕ) = (38, 9) であった。この構造から $S_0 \rightarrow S_2(\pi-\pi^*)$ へ励起した後 ($S_0 \rightarrow S_1$ は $n-\pi^*$)、基底状態へ失活する2つの経路が考えられる。1つ目は $S_2 \rightarrow T_1$ 項間交差を経て S_0 に戻る無輻射失活経路、2つ目は S_2 から円錐交差もしくは交差避忌を経て S_1 へ遷移した後引き続き S_0 へ緩和する経路である。実際、 S_0 の Frank-Condon 励起構造において、 S_1 と S_2 が近接しており、円錐交差やPseudo Jahn-Teller 効果の寄与が大きくなると考えられる。

(2) 分子内プロトン移動 (図2)

まず S_0 について AM1 および CASSCF(2electrons, 2orbitals)/STO-3G レベルで、ポテンシャルエネルギー曲線を求めた。

AM1 では図2(左)の構造と中間状態のエネルギー障壁は 7.6 Kcal/mol で、図2(右)の構造と中間状態のエネルギー障壁は 20.5 Kcal/mol であった。CASSCF(2electrons, 2orbitals)/STO-3G では、図2(左)の構造と中間状態のエネルギー障壁は 8.1 Kcal/mol で、図2(右)の構造と中間状態のエネルギー障壁は 31.3 Kcal/mol と求めた。 S_1, S_2 状態に対しても計算を実行中であり、光異性化の分岐点となる $S_0/S_1, S_0/S_2, S_1/S_2$ 円錐交差点を探索中である。結果は当日発表する。

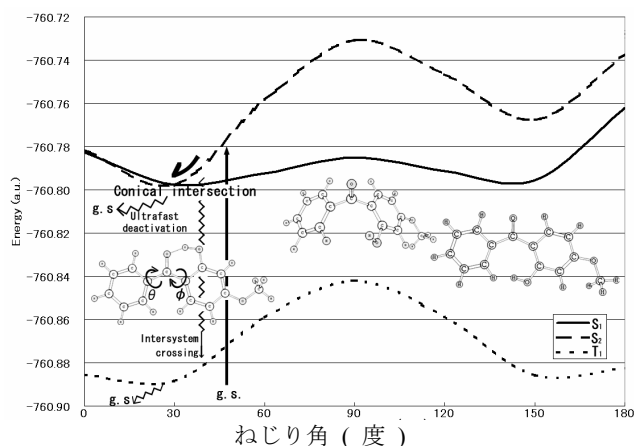


図1 フェニル環の捻りに対するエネルギー曲線

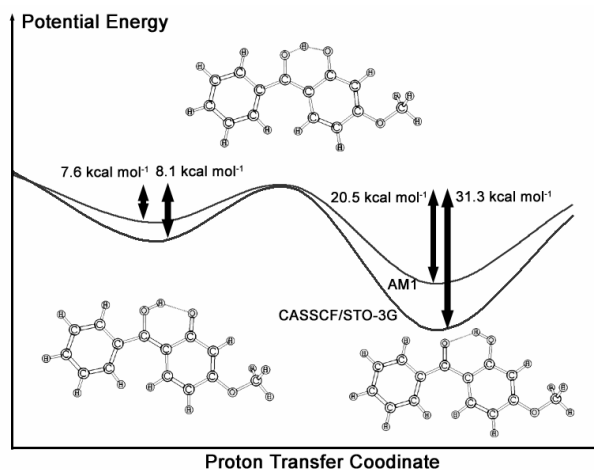


図2 分子内プロトン移動のエネルギー曲線 (基底状態)

問合せ先

氏名：平山 俊一

連絡先電話番号：0956-34-8504

電子メールアドレス：hirayama@post.cc.sasebo.ac.jp