

TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の理論的研究

○新井 健文¹、寺前裕之¹、長岡伸一²、長嶋雲兵³¹城西大学院理学部(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)²愛媛大学理学部化学科(〒790-8577 松山市文京町 2-5)³産業技術総合研究所(〒305-8562 つくば市梅園 1-1-1)

【序論】

o-hydroxybenzaldehyde (図 1、OHBA) は、カルボニル基を含んだ分子内水素結合を持つ最も単純な芳香族分子である。OHBA は分子内プロトン移動反応を起こす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いる [1]。

図 1 のように OHBA はケト型とエノール型として存在することができ、この二つの構造間の異性化反応は、光反応によって起こるとされている。基底状態でケト型が吸光し、励起状態において分子内プロトン移動反応が起こり、励起状態でエノール型になり、そこから発光して逆方向の分子内プロトン移動反応が起こり、基底状態のケト型に戻ると考えられる。

我々は以前に図 2 に示したような OHBA およびカルボニル基の水素を様々な置換基に置き換えた o-(substituted-formyl)phenol (オルト置換体) 8 種類、およびベンゼン環の 5 の位置に置換基のついた 5-substituted salicylaldehyde (5-置換体) 7 種類の合計 16 種類について、基底状態は HF/6-31G**、励起状態は CIS/6-31G**により構造最適化を行った。さらに計算対象分子 16 種類について B3LYP/6-31G**、MP2/6-31G**、TD B3LYP/6-31G**、LC-BLYP/6-31G**による構造最適化を試みた。しかし、5 置換体における発光エネルギーとハメットの σ 値との相関が実験値から考えられる相関と異なる結果となった[2,3]。

本研究では B3LYP、LC-BLYP 以外の汎関数による TD DFT 計算を行うことで、分子内プロトン移動反応をより正確に記述することができるのではないかと考え、様々な汎関数を用いた TD DFT 計算を試みた。

【計算方法】

分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。計算に用いた構造は HF/6-31G**、CIS/6-31G**の構造を用いた。基底関数には 6-31G**基底を使用し基底状態、励起状態は汎関数(B3LYP、B3P86、B3PW91、B1B95、mPW1pw91、mPW1LYP、mPW1PBE、mPW3PBE、B98、B971、B972、PBE1PBE、B1LYP、O3LYP、BHandH、BHandLYP、BMK、M06、M06HF、M062X、tHCTHhyb、HSEh1PBE、HSE2PBE、HSEHPBE、PBEh1PBE、wB97XD、wB97X、TPSSH、X3LYP、LC-wPBE、CAM-B3LYP) を各々用いた DFT および TD DFT 計算を行った。

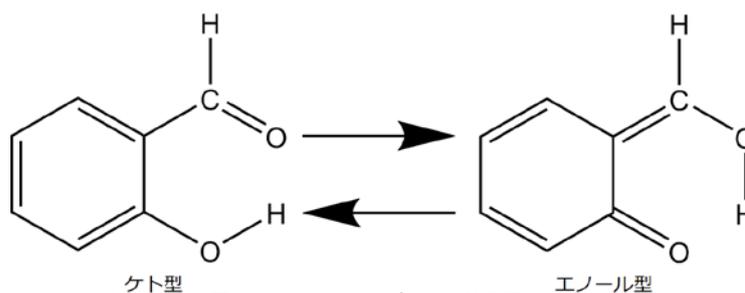


図1 OHBAにおけるプロトン移動反応

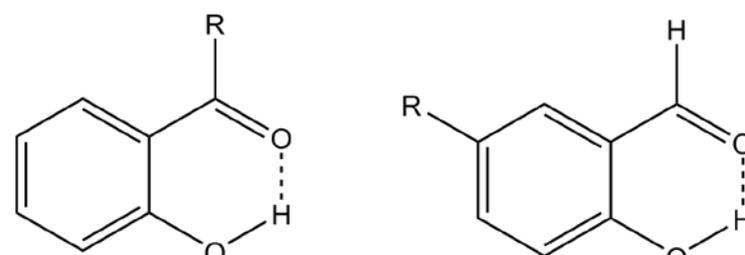


図2 o-(substituted-formyl)phenol と 5-substituted salicylaldehyde の構造

【結果】

各々の汎関数を用いて計算し吸光エネルギー値を比較した結果、O3LYPが最も実験結果に近く、次にTPSSHが近かった。図3に実験値、B3LYP、O3LYP、のオルト置換体と5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光・発光のエネルギー値を示した。このとき各置換体に対する、ハメットの σ_π の値に対して吸光・発光のエネルギーをプロットすると、オルト置換体では電子供与性であるほど発光のエネルギーは減少するが、5-置換体では電子供与性であるほど吸光のエネルギーは増加し、発光のエネルギーは減少するという、全く逆の傾向になっている。

図3のように計算されたすべての分子についての吸光とオルト置換体での発光では実験結果から予想されるそれと合致している。5-置換体の発光では実験結果は発光のエネルギー値がハメットの σ_π の値に対し負の相関を持っていることが期待されるが、計算結果では負の相関を持つものは見つからなかった。

今後は各分子の基底状態、励起状態についてケト型、エノール型のTD O3LYP/6-31G**、TD TPSSH/6-31G**レベルでの構造最適化計算および振動数計算を行って、負の相関が得られないか検討していく予定である。

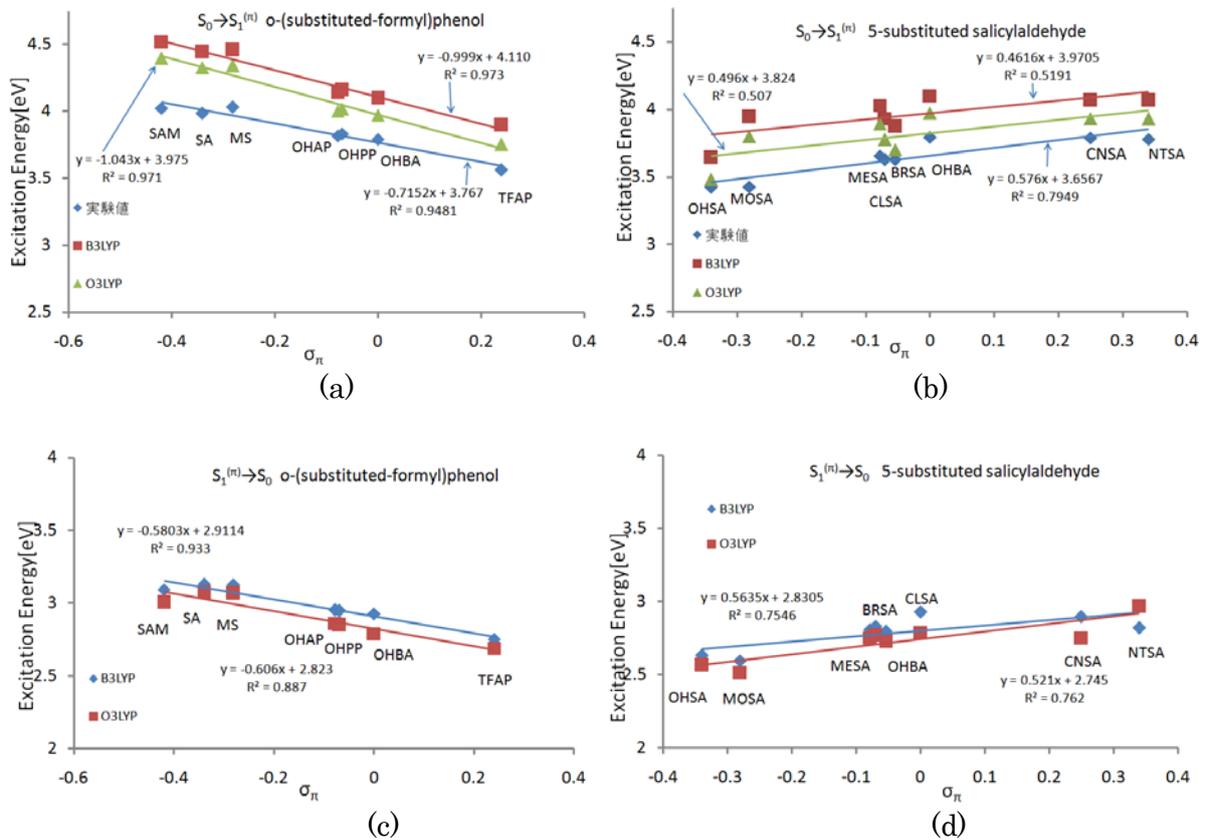


図3 実験値とB3LYP/6-31G**、O3LYP/6-31G**レベルでの (a) オルト置換体のハメットの σ_π に対する吸光エネルギー値 (b) 5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光エネルギー値、B3LYP/6-31G**、O3LYP/6-31G**レベルでの (c) オルト置換体のハメットの σ_π に対する発光エネルギー値 (d) 5-置換体のハメットの σ_π に対する発光エネルギー値

参考文献

- [1] S. Nagaoka, U. Nagashima, *Chem. Phys.*, **136**, 153 (1989)
- [2] S. Nagaoka, H. Teramae, U. Nagashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 5 (2009)
- [3] H. Teramae, S. Nagaoka, U. Nagashima, *Intern. J. Chem. Model*, **4**, 269 (2012)