

TD DFT 法による分子内プロトン移動反応の理論的研究(3)

○新井 健文¹、長岡伸一²、長嶋雲兵³、寺前裕之¹

¹城西大学大学院理学研究科(〒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)

【緒言】

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**, TD B3LYP/6-31G**, LC-BLYP/6-31G**, TD 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]。

分子内プロトン移動反応のポテンシャル面を推定するために発光スペクトルとハメットの σ 値との相関が実験を再現できる汎関数を調べるため HF/6-31G**, CIS/6-31G**の構造を用い、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 (CAM-B3LYP 及び mPW、G96、PBE、O、TPSS、BRx、PKZB、の VWN、VWN5、LYP、PL、P86、PW91、B95、PBE、YPSS、KCIS、PKZB、VP86、LC があるものは LC も) を各々用いた DFT および TD DFT 計算を行った。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ところ CAM-B3LYP、TPSSH、tHCTHhyb は 5 置換体における発光エネルギーとハメットの σ 値との相関が他の汎関数よりも実験値に近い結果となった[4]。本研究では CAM-B3LYP、TPSSH、tHCTHhyb で構造最適化を行い、発光のエネルギーの実験値と比較し検討した。

【方法】

分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。基底関数には 6-31G**基底を使用し汎関数(CAM-B3LYP、TPSSH、tHCTHhyb)で構造最適化および TD DFT 計算を行った。

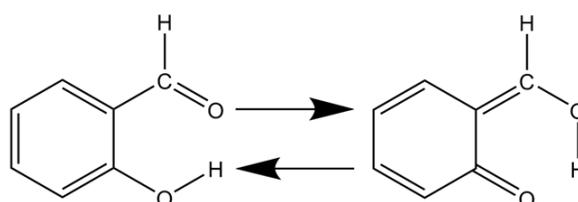


図 1 OHBA におけるプロトン移動反応

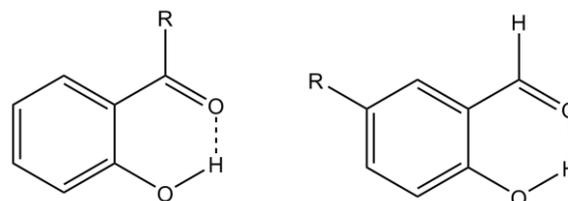


図 2 o-(substituted-formyl)phenol と 5-substituted salicylaldehyde の構造

【結果】

CAM-B3LYP について CAM-B3LYP で構造最適化した構造の opt CAM-B3LYP は構造最適化を行っていない CAM-B3LYP よりも吸光スペクトルの実験値に近い結果が得られた。

図 3 に吸光スペクトルの実験値、CAM-B3LYP、opt CAM-B3LYP 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、逆の傾向になっている。

図 3 に示す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相関と合致している。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。TD CAM-B3LYP では計算対象分子 4 種類(SAM、OHPP、TFAP、DCAP)について安定点が得られなかった。

この結果により CAM-B3LYP 汎関数を使用した計算値は実験値を再現できていないと考えられる。TPSSH、tHCTHhyb について当日発表する予定である。

さらに吸光スペクトルが実験値に近い値を与えた汎関数を用いた基底状態および励起状態の構造最適化を行い、発光スペクトルを検討していきたい。

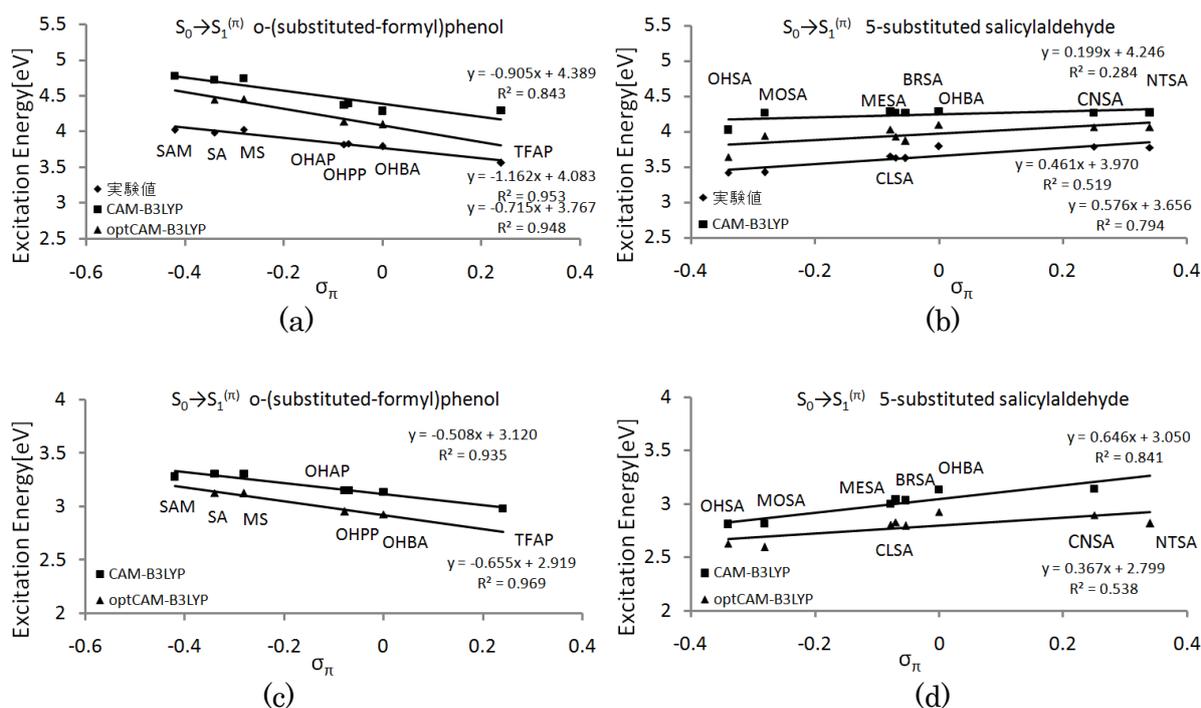


図 3 実験値と CAM-B3LYP/6-31G**, opt CAM-B3LYP/6-31G** レベルでの (a) オルト置換のハメットの σ_π に対する吸光エネルギー値 (b) 5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光エネルギー値、CAM-B3LYP/6-31G**, opt CAM-B3LYP/6-31G** レベルでの (c) オルト置換体のハメットの σ_π に対する発光エネルギー値 (d) 5-置換体のハメットの σ_π に対する発光エネルギー値

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)
- [4] 新井健文、長岡伸一、長嶋雲兵、寺前裕之、日本コンピュータ化学会 2014 秋季、2P09(2014)