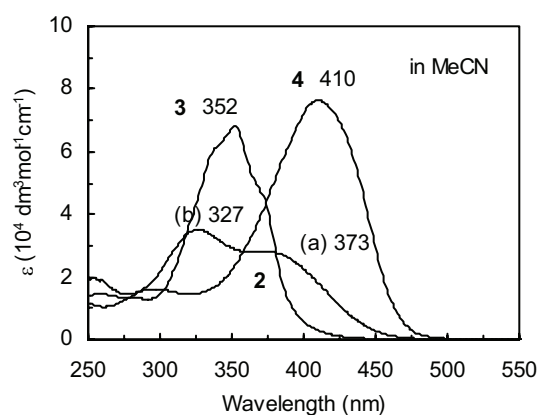
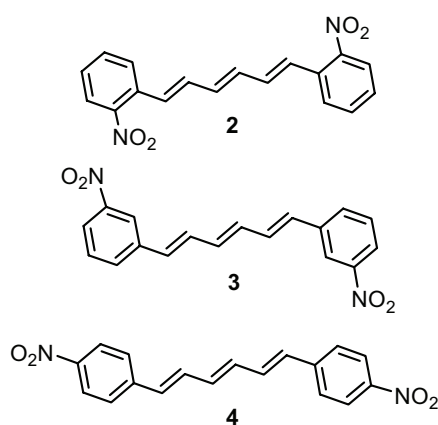


## ニトロ置換ジフェニルポリエンの紫外可視吸収スペクトルの理論計算

(産総研) ○園田 与理子、都築 誠二、吉田 勝

【序】 分子末端に電子供与基や吸引基(A)をもつ一次元共役分子は、分子内電荷移動(CT)と $\pi$ 電子非局在化に基づく特徴ある線形・非線形光学特性を示すことから各種光電子材料への応用が期待される[1-4]。しかしこれらの特性の理論計算による正確な評価は難しく、現在種々の計算手法が検討されている。A- $\pi$ -A型ジフェニルヘキサトリエン置換体**2-4**は環上のニトロ基の導入位置に依存して異なる吸収スペクトルを与える(図1)。本研究では**2-4**の構造最適化と励起エネルギー計算を行い、計算手法による実測スペクトル再現性の相違と吸収に対応する電子遷移の性格を考察した。

図1. **2-4**の紫外可視吸収スペクトル

【計算方法】 基底状態の分子構造の最適化と励起エネルギーの計算には Gaussian 03 プログラムを使った。構造最適化は HF, MP2 及び DFT (BHHLYP, B3LYP)法によって行った。得られた構造に対してそれぞれ CIS, CIS(D), TD-DFT (BHHLYP, B3LYP)法を用いて励起状態を計算した。基底状態・励起状態計算ともに基底関数系は 6-311G\*\*を用いた。

【結果と考察】 結合交替( $\delta r$ ; 単結合長と二重結合長の差)は共役二重結合における $\pi$ 電子非局在化の程度を強く反映する。**2-4**とも HF 法 ( $\delta r = 0.136\text{-}0.142 \text{ \AA}$ )では X 線解析からの実測値 ( $0.107\text{-}0.119 \text{ \AA}$ )より大きく、MP2 ( $0.091\text{-}0.094 \text{ \AA}$ ), B3LYP ( $0.092\text{-}0.098 \text{ \AA}$ )では二重結合長が長く計算される結果  $\delta r$  は小さく、BHHLYP ( $0.110\text{-}0.116 \text{ \AA}$ )で実測に最も近くなった。芳香環(Ar)とトリエンを結ぶ Ar-CH=単結合ねじれ角( $\theta$ )は、**2**ではどの手法でも  $25\text{-}35^\circ$ と計算された。**3,4**では HF, MP2 では  $\theta = 10\text{-}25^\circ$ であるのに対し、B3LYP, BHHLYP では  $0.1^\circ$ 以下とほぼ完全な平面構造となった。また **2**ではニトロ基 O1 とトリエン H7 の間に C-H $\cdots$ O 型の分子内水素結合の存在が強く示唆された(表1)。

**2-4**とも CIS 計算で得た励起エネルギーはスペクトル極大波長から求めた実測値に比べ非常に高エネルギーとなったが、この傾向は CIS (D)では大幅に( $30\text{-}40 \text{ nm}$ )改善された。これは CIS (D)では CIS で無視されていた、ポリエンの励起状態の記述に重要な double excitation が考慮された結果と考えられる。TD-B3LYP での計算値は実測より低エネルギー

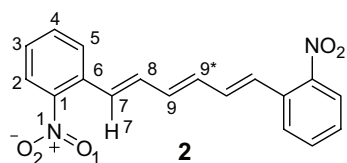


表 1. **2** の CH $\cdots$ O 分子内水素結合に関連する構造パラメーター

|                                     | optimized <sup>a</sup> | single-crystal X-ray |                |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------|----------------|
|                                     |                        | A <sup>b</sup>       | B <sup>b</sup> |
| $d(\text{O1}\cdots\text{H7})^c$ (Å) | 2.432                  | 2.269                | 2.391          |
| $d(\text{O1}\cdots\text{C7})^c$ (Å) | 2.781                  | 2.768(2)             | 2.814(2)       |
| C7H7O1 (degree)                     | 96.86                  | 111.93               | 106.59         |

<sup>a</sup>At the MP2/6-311G\*\* level. <sup>b</sup>Crystallographically independent two molecules. <sup>c</sup> $d$ : distance.

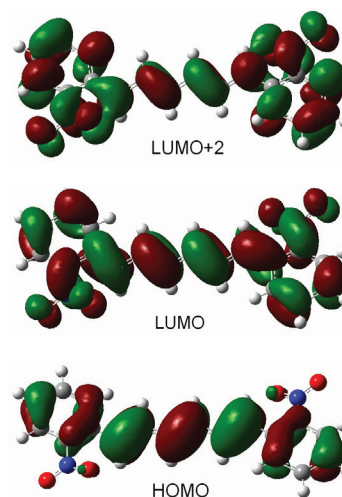


図 2. **2** の HOMO, LUMO, LUMO+2 (HF/6-311G\*\*)

表 2. **2** の垂直励起エネルギー

| CIS(D)/6-311G**//MP2/6-311G**   |  |               |                      | TD-BHHLYP/6-311G**//BHHLYP/6-311G** |                |             |         |
|---------------------------------|--|---------------|----------------------|-------------------------------------|----------------|-------------|---------|
| S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub>  | 305.6 <sup>a</sup> (2.2482) <sup>b</sup> | HOMO→LUMO     | (80.4%) <sup>c</sup> | S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>      | 347.6 (1.5715) | HOMO→LUMO   | (83.9%) |
| S <sub>0</sub> -S <sub>10</sub> | 221.0 (0.1304)                           | HOMO-4→LUMO   | (10.7%)              | S <sub>0</sub> -S <sub>5</sub>      | 278.0 (0.3724) | HOMO→LUMO+2 | (70.4%) |
|                                 |  | HOMO-3→LUMO+3 | (12.4%)              |                                     |                |             |         |
|                                 |  | HOMO-2→LUMO   | (13.9%)              |                                     |                |             |         |
|                                 |  | HOMO-2→LUMO+4 | (6.0%)               |                                     |                |             |         |
|                                 |  | HOMO→LUMO     | (5.4%)               |                                     |                |             |         |
|                                 |  | HOMO→LUMO+2   | (20.1%)              |                                     |                |             |         |
|                                 |  |               |                      | TD-B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-311G**   |                |             |         |
|                                 |  |               |                      | S <sub>0</sub> -S <sub>1</sub>      | 453.7 (0.7704) | HOMO→LUMO   | (76.6%) |
|                                 |  |               |                      |                                     |                | HOMO→LUMO+2 | (11.6%) |
|                                 |  |               |                      | S <sub>0</sub> -S <sub>3</sub>      | 355.4 (1.0062) | HOMO→LUMO   | (5.0%)  |
|                                 |  |               |                      |                                     |                | HOMO→LUMO+2 | (73.6%) |

<sup>a</sup>Excitation energy in nm. <sup>b</sup>Oscillator strength (f). Electronic transitions with  $f > 0.1$  are listed. <sup>c</sup>|CI coefficient|<sup>2</sup>. Configurations with |CI coefficient|<sup>2</sup> > 5 % are listed.

一となる傾向を示す一方、TD-BHHLYP は実測値に比較的近い値を与えた(表 2)。

**2** で観測された二つの吸収帯(a)(b)はそれぞれ主に HOMO→LUMO と HOMO→LUMO+2 に対応すると考えられ、各軌道の広がりからどちらもジフェニルヘキサトリエン部からニトロ基への CT 遷移と帰属される(図 2)。**2** の LUMO+2 は分子全体に非局在化し、O1 と H7 の間すなわち基底状態で分子内水素結合が存在する空間での電子密度が高くなっていた。これにより **2** の(b)に対応する吸収が **3,4** では見られないことが説明される。**3,4** の吸収は共に主として HOMO→LUMO に対応する CT 遷移であることが示された。

【謝辞】 本研究では太田浩二博士(産総研)に有益な助言をいただきましたことを感謝します。

- [1] Y. Sonoda, Y. Kawanishi, T. Ikeda, M. Goto, S. Hayashi, Y. Yoshida, N. Tanigaki and K. Yase, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3376 (2003).  
 [2] Y. Sonoda, M. Goto, S. Tsuzuki and N. Tamaoki, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13379 (2006).  
 [3] Y. Sonoda, M. Goto, S. Tsuzuki and N. Tamaoki, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 13441 (2007).  
 [4] 園田与理子 他、2009 年光化学討論会 3D10