

プロトン供与性溶媒中の含窒素一重項ジラジカル化合物の (超)分極率に関する量子化学的研究

(大阪大院・基礎工¹, 大阪大院・理²) ○窪田 和樹¹, 高橋 英明¹, 福井 仁之¹,
米田 京平¹, 南 拓也¹, 岸 亮平¹, 久保 孝史², 中野 雅由¹

1. 緒言 我々は、大きな非線形光学効果を示す新規な NLO (Nonlinear optics) 物質として一重項開殻分子を提案してきた。これらの分子はその開殻の程度を表すジラジカル因子 y ($0 \leq y \leq 1$) によって特徴づけられる。これまでの分子軌道法や密度汎関数法による計算結果から、我々は一重項ジラジカル分子のジラジカル因子が中間的な値を持つときに分極率や第二超分極率が閉殻系や完全開殻系と比較して大きな値を示すという構造-特性相関を理論的に予測している[1,2]。本研究において我々は、溶質-溶媒間相互作用によって、溶質である一重項ジラジカル NLO 分子のジラジカル因子を制御することを提案する。以前の研究[3]では、一重項ジラジカル NLO 分子として含ホウ素分子 (CH_2BHCH_2) を考え、溶質のホウ素原子が水分子から電子供与を受けることによってそのジラジカル因子や(超)分極率が制御可能であることを示した。本研究では、水分子から溶質分子への電子供与とは対照的に、水分子から溶質分子へのプロトン供与によってジラジカル因子と(超)分極率を制御する方法を提案する。ここではプロトン供与を受け一重項ジラジカル NLO 分子のモデルとして含窒素化合物 (CH_2NHCH_2) を取り上げる。さらに、分極連続体モデル(PCM)の計算を実施して、バルクの溶媒がプロトン供与、及び(超)分極率に与える影響を検討する。

2. 計算の内容と方法 本研究で用いる含窒素ジラジカル分子 (CH_2NHCH_2) は、図1のようなジラジカル構造と双性イオン構造の三つの共鳴構造をもつ。水分子からのプロトン供与による影響を検討するために、図2のように溶質分子の非共有電子対をもつ窒素原子に水分子を真上から配向させたモデルを考える。このとき、分子間距離 $R_{\text{O-N}}$ を変化させることによって水分子から窒素原子へプロトン供与が起り、ジラジカル因子が増大することが予想される。窒素原子からプロトンへの電荷の移動度やジラジカル因子、さらに(超)分極率の変化を $R_{\text{O-N}}$ の関数として計算結果を考察する。また溶媒効果を取り入れて計算するために PCM 法による溶媒和モデルを用い、このときの溶質クラスターは図2のジラジカル分子に水分子を配向させたモデル系とする。この溶媒効果によって、図1の双性イオン構造が安定化される可能性や水分子からのプロトン供与が促進されることが考えられる。本研究では各 $R_{\text{O-N}}$ の値におけるジラジカル因子と x 軸方向の(超)分極率を計算し、ガス中と溶液中のそれぞれの溶質の(超)分極率を比較する。

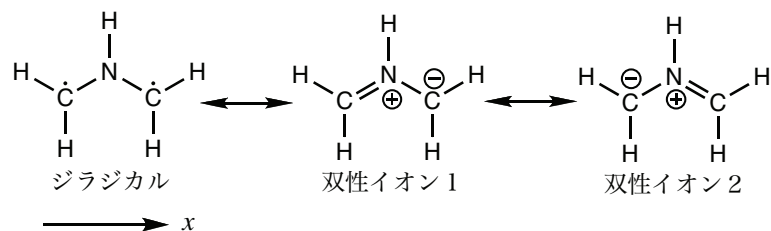


図1.含窒素ジラジカル分子の共鳴構造

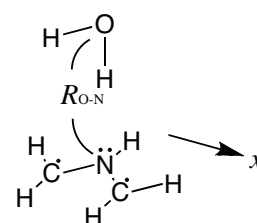


図2.水分子を配向させた系

3. 計算条件 ジラジカル因子 y と窒素原子からプロトンへの電荷の移動度 q は Ab initio 分子軌道(MO)法(UHF/6-31G*)により計算した。ここで、ジラジカル因子 y は以下の式で定義される。但し、 n_H , n_L は自然軌道 Ψ_{HOMO} , Ψ_{LUMO} の占有数を表し、 T はそれらの軌道の重なりである。

$$y = 1 - \frac{2T}{1+T^2} \quad T = \frac{n_H - n_L}{2}$$

(超)分極率は分子軌道法と密度汎関数法を用いて数種類の手法(UBLYP、UB3LYP、UBHandHLYP、UCCSD(T))により決定し、ガス中と溶液中(PCM)の(超)分極率の結果を比較する。分極率の計算式はFinite Field法を採用し、このときの基底関数は6-31G**+pdを使用した。本研究で行う量子化学計算は全てGaussian03を用いて実行した。

4. 結果と考察 図3に分子間距離 R_{O-N} に対するジラジカル因子 y の変化を示した。相互作用のない場合 ($R_{O-N} = \infty$)の含窒素化合物のジラジカル因子は $y = 0.15$ であり、水分子の接近によりジラジカル因子は単調に増加し、 $R_{O-N} = 2.0 \text{ \AA}$ では y は中間的な値 0.42 となる。また、分子間距離に対する水分子の負電荷は分子の接近に伴って増大することがわかった。これらのことから、溶質の窒素原子の孤立電子対から水分子のプロトンへ電子供与が起った結果、図1の共鳴構造における含窒素分子のジラジカル構造の支配率が増大したと結論できる。ジラジカル因子に対するPCM法による溶媒効果を図3に示す。ガス中と比較すると、溶液中では顕著な電荷移動の増大がみられるにも関わらず、ジラジカル因子に大きな変化はみられない。

次に、分子間距離に対する分極率 α_{xx} と第二超分極率 γ_{xxxx} の変化を、それぞれ図4および図5にプロットした。UCCSD(T)の結果によれば分極率は水分子の接近によって単調に増加する。これに対して、UBLYPとUB3LYPは短距離において分極率を過大評価してしまう。HFの交換エネルギーを50%含むBHandHLYPはUCCSD(T)と同様の傾向を示した。また、PCM法によって溶媒効果を考慮すると、分極率はガス中と比較して顕著に増大する。第二超分極率は、UCCSD(T)とUBHandHLYPの計算結果によれば、系が中間的なジラジカル因子を持つ時に極大値を取ることが分かる。この結果から含窒素分子へプロトン供与する系においても我々の提案した構造-特性相関が示された。本研究の結果から以下の可能性が示唆される。すなわち、溶媒分子のプロトン供与能をパラメータとして含窒素化合物のジラジカル性を制御することが可能であり、ひいては(超)分極率の制御が可能である。

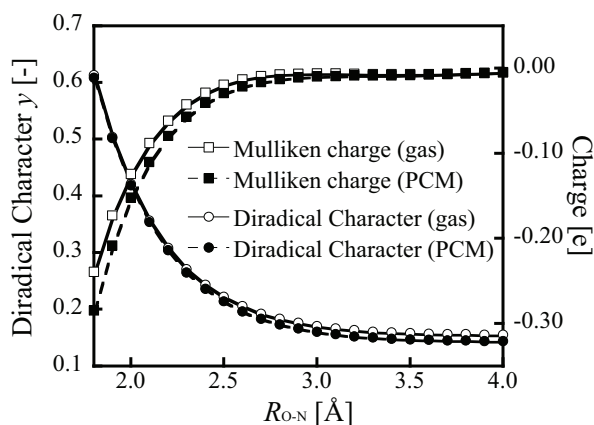


図3. 分子間距離に対する y と水分子の電荷

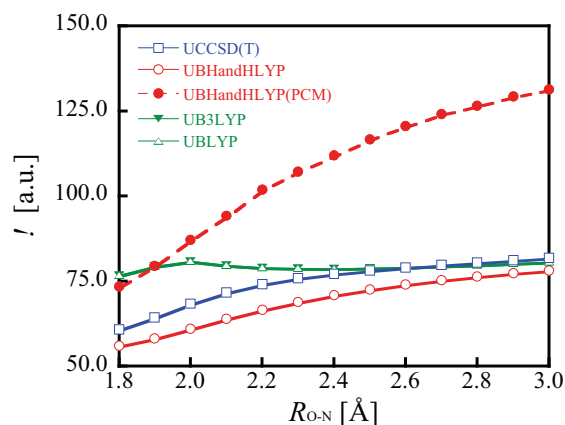


図4. 分子間距離に対する分極率 α

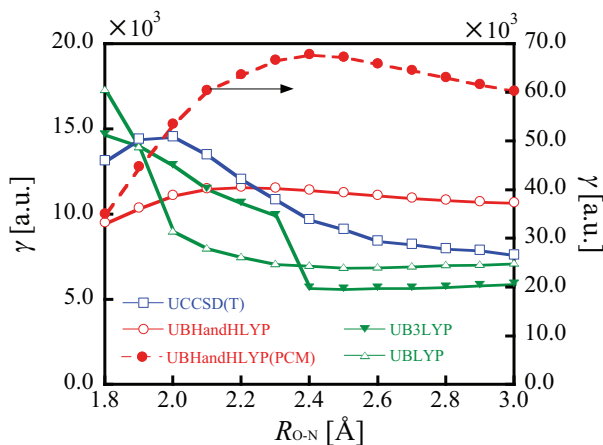


図5. 分子間距離に対する第二超分極率 γ

5. 参考文献

- [1] M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 885 (2005).
- [2] M. Nakano et al. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 033001 (2007).
- [3] K. Kubota et al. *Chem. Phys. Lett.* (2009). In press.