

CDFT-GB 法の分子内電子移動反応への応用

(筑波大院数理物質*, 安田女子大薬**) ○小川智史*, 下堂靖代**, 守橋健二*

<序論> 電子移動(Electron Transfer,ET)反応は、光合成や電子デバイス、有機 EL など様々な分野で応用される重要な化学反応である。ET 反応は、本来透熱的な反応であり、一般的に Marcus 理論に沿って扱われる。しかし、これまで量子化学では断熱的な電子状態から間接的に扱われてきたのだが、励起状態計算を含むため取り扱いが困難であった。また、密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)では、自己相互作用の効果を排除できないため、電荷が非局在化してしまい ET 反応を取り扱うことができないという問題点がある。近年、Wu らは、ある領域に電子を局在化させる制約密度汎関数理論(Constrained DFT,CDFT)を開発し、ET 反応について直接透熱的な電子状態を扱うことを可能にした[1]。また、当研究室では溶媒効果を *ab initio* MO 計算に取り込む手法として連続誘電体モデルの一つである拡張 Born(GB)式を用いて、多くの溶液反応や溶液中の分子物性の予測に成功してきた。そこで本研究では、対称的な二環性ジケトン[2]およびジニトロ化合物[3][4]のラジカルアニオンにおける分子内 ET (図1) を対象として、CDFT-GB を用いて透熱的な電子状態を求め、Marcus 理論によって速度定数の評価を行った。

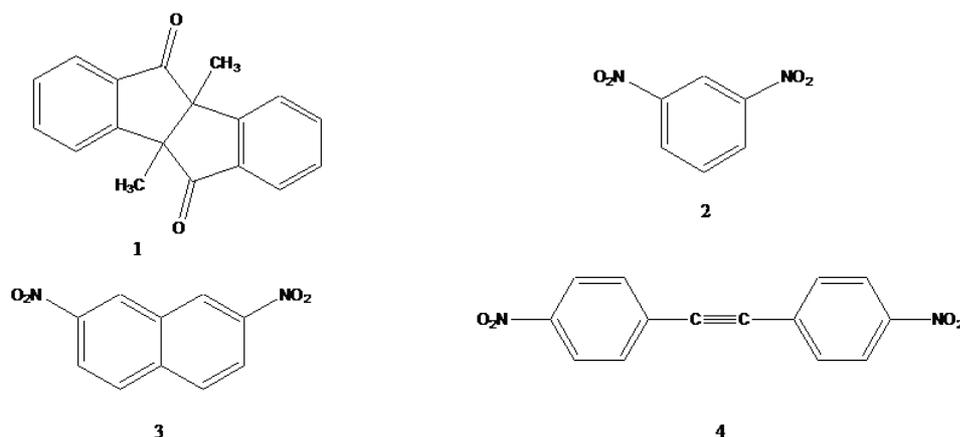


図1 計算対象として用いた化合物

<計算方法> 計算は 4b,9b-dihydro-4b,9b-dimethyl-indeno[2,1-a]indene-5,10-dione (1), 1,3-dinitrobenzene(2), 2,7-dinitronaphthalene(3) および 4,4'-dinitrotolane(4) のラジカルアニオンの分子内 ET 反応(図1) を対象とし、その速度定数を Marcus 理論により評価した。ここで、速度定数 k を決定づける系固有の因子、再配向エネルギー λ および電子カップリング行列要素 H_{ab} は、CDFT-GB により溶液中での ET 過程における透熱的な電子状態を記述することで直接的に計算した。ただし、ここでは、UHF/6-31G(d)最適化構造を用い、CDFT B3LYP/6-31G(d)によるエネルギー一点計算を行った。これらの計算は当研究室で開発した DFT プログラムに CDFT および GB 計算コードを導入して行った。

<計算結果> 表1に CDFT-GB による計算で求められた DMF 溶液中での各化合物での活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger 、 λ 、 H_{ab} および、Marcus 理論から求めた速度定数 k をまとめた。 λ についてみると、ジケトン化合物 1⁻ に比べジニトロ化合物 2⁻, 3⁻, 4⁻ では大きな値を示した。それに伴い、ジケトン化合物(1)の方が大きな速度定数の値を示していることが分かる。また、速度定数について比較してみると、2⁻, 3⁻, 4⁻ の大小関係については実験値を再現していることが分かる。しかし、4⁻ の化合物については大きすぎる速度定数の値を示している。これはほかに比べて大きな H_{ab} の値を示したことに起因する。

図3は、ジケトンアニオンにおける分子内 ET 反応のポテンシャルエネルギー曲線を Marcus 理論に基づいて描いたものである。ここで、 $q=0,1$ と $q=0.5$ においてそれぞれ C_1 、 C_2 構造をとっている。CDFT-GB 計算では従来の CDFT 計算から溶媒和のエネルギーの分だけ安定化していることが分かる。

表 2 には、図 4 に参照番号を示した水素原子の超微細結合定数(HFCC)について DMF,THF 両溶液中での結果についてまとめた。これをみると両溶媒とも定性的には実験結果をある程度再現していることが分かる。また、従来の CDFT 計算に比べ CDFT-GB 計算では電子が片方のサイトに局在化しやすくなっていることが分かる。

表 1 各化合物の DMF 溶液中での Marcus パラメータおよび速度定数 (CDFT-GB B3LYP 計算)

	λ	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	Hab	k	k exptl
				s ⁻¹	
1 ⁻	46.71	11.68	8.62	8.1×10^{11}	1.5×10^{10} [2]
2 ⁻	89.69	22.42	13.12	3.8×10^{10}	5.7×10^{10} [3]
3 ⁻	92.21	23.05	5.77	5.6×10^9	8.0×10^9 [4]
4 ⁻	92.78	23.19	32.75	1.7×10^{11}	7.8×10^9 [4]

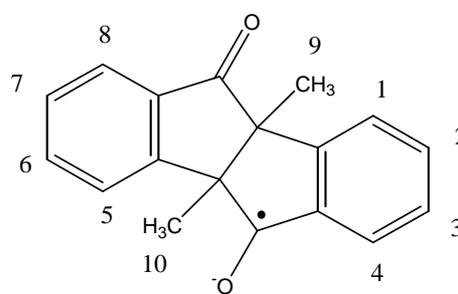
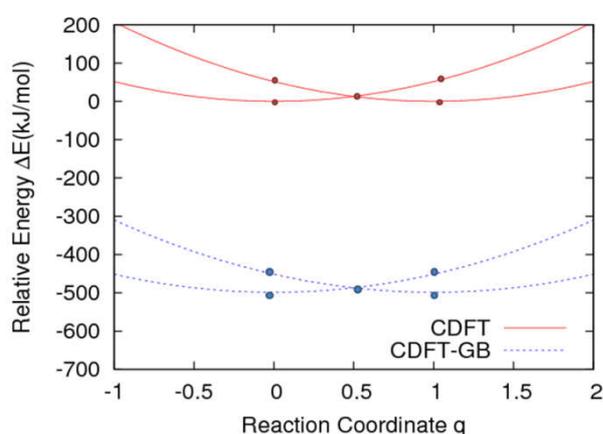


図 3 ジケトン 1⁻でのポテンシャルエネルギー曲線

図 4 ジケトン 1⁻の水素原子の参照番号

表 2 ジケトン 1⁻の HFCC(gauss) (CDFT B3LYP 計算)

	A1	A5	A2	A6	A3	A7	A4	A8	A9 (Me)	A10 (Me)
CDFT	0.33	0.22	-8.50	-0.01	1.85	-0.05	-5.92	0.06	0.12	-0.24
CDFT-GB (in DMF)	1.42	0.20	-8.30	-0.01	2.12	-0.05	-6.23	0.08	0.09	-0.24
CDFT-GB (in THF)	1.28	0.19	-8.34	-0.01	2.08	-0.06	-6.19	0.08	0.09	-0.24
Exptl[2] (in DMF)	0.84	0.34	5.60	0.67	0.85	0.06	3.64	0.36	0	0.39
Exptl[2] (in THF)	0.77	0.37	5.16	1.04	0.71	0.11	3.42	0.43	0	0.37

<参考文献>

- [1] Q. Wu, T. V. Voorhis, *Phys. Rev. A*, **72** (2005) 24502.
 [2] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.*, **119** (2005) 89.
 [3] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.*, **90** (2001) 279.
 [4] J. P. Telo, S. F. Nelsen, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 7736.