

NPh₃ とその類似化合物の分子構造及び電子構造に関する理論的研究(山口大院理工^a, 阪大蛋白研^b, 熊本大院自然^c)○隅本倫徳^a, 横川大輔^b, 米田昌弘^a, 山本豪紀^a, 堀 憲次^a, 藤本 齊^c

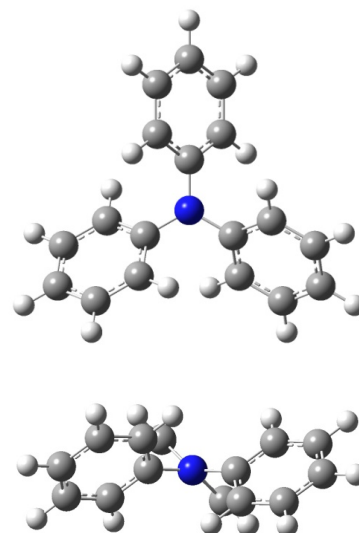
【序】

NPh₃ 及びその類似化合物は、光伝導体、半導体、フォトダイオードなどに使用することができる新しい機能性材料として注目され、近年も活発に研究されている。これらの分子は、興味深い分子構造や物性特性を持ち合わせている。例えば、Sasaki ら¹⁾ は気相中における NPh₃ モノマーの分子構造は、C-N-C 角が $116^\circ \pm 2^\circ$ である C₃ 対称を持っていると実験的に報告した。一方、多くの理論研究者らは計算化学を用いることで、これら NPh₃ モノマーの分子構造を解明した。半経験的な Hartree-Fock Austin Model 1 (AM1)、Hartree-Fock (HF) 及び密度汎関数理論計算 (DFT) 法を用いた計算結果では、NPh₃ モノマーの分子構造は実験値とは異なり、中心部分の NCCC 骨格が平面となる D_{3h} 対称構造が最も安定であることが報告された。一方、計算により得られた振動スペクトルは実験スペクトルとよい一致を示した。²⁾ このようにこれまでに報告された理論的研究では、実験結果と良い一致を示していないものもあり、計算手法などの条件をさらに検討する必要があると考えられる。

本研究では、NPh₃ 及びその類似化合物 (NPh₂Me, NPhMe₂, NMe₃) に関して、DFT 及び post-HF 法による構造安定性を評価した。また、それぞれ得られた安定構造を用いて、電子構造及び励起エネルギーの解明を行った。

【計算方法】

計算は、Gaussian 03 及び GAMESS プログラムを使用した。構造最適化には、DFT/B3LYP 及び MP2 法を、エネルギー変化には、DFT/B3LYP、MP2 及び MP4(SDQ) 法をそれぞれ用いた。励起エネルギー計算には、TD-DFT、CASSCF 及び MC-QDPT2 法を使用した。TD-DFT 計算では、3 つの汎関数 (B3LYP、BPW91 及び BHandHLYP) を使用し、計算精度を確認した。計算には 2 種類の基底関数を使用し、構造最適化及びエネルギー計算では cc-pVDZ を、励起エネルギー計算では cc-pVTZ を、それぞれ使用した。エネルギー変化及び励起エネルギー計算では、SCRF法を用いてエタノール溶媒の溶媒効果を取り込んだ。

Figure 1. Optimized geometry of NPh₃.

【結果と考察】

Table 1. Important optimized parameters of NPh₃, NPh₂Me, NPhMe₂, and NMe₃ using B3LYP/BS-1 and MP2/BS-1 methods. Bond lengths in Å and bond angles in degrees.

	NPh ₃ (D ₃)		NPh ₃ (C ₃)		NPh ₂ Me(C ₁)		NPhMe ₂ (C _s)		NMe ₃ (C ₃)	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
N-Ph	1.422	1.416	1.437	1.429	1.427	1.420	1.392	1.404	-	-
N-Me	-	-	-	-	1.457	1.458	1.450	1.456	1.454	1.456
L _p -N-C	90.0	90.0	101.7 ^a	101.7 ^a	95.1	100.7	95.4	101.8	107.3	109.1

^a fixed parameter

NPh₃, NPh₂Me, NPhMe₂ 及び NMe₃ に関して、MP2 及び DFT/B3LYP 法により最適化した構造の主要なパラメータを Table 1 に示した。また、NPh₃ に関しては、実験で報告されている C₃ 対称構造に固定して最適化したものも同様に示した。Table 1 における L_p-N-C 角は、N の lone pair からの角度である。MP2 法を使用した NPh₃ の最適化構造は、過去の理論的研究で報告されたような D₃ 対称構造であり、C₃ 対称構造とのエネルギー差は、0.7 kcal/mol であると計算された。またどちらの計算方法でも似通った構造が得られた。一方、NPh₂Me, NPhMe₂ 及び NMe₃ では、両方法とも各結合距離はほぼ同様の値であるが、L_p-N-C 角は大きく異なった値で計算された。B3LYP 法では、分散相互作用を評価することができないため、置換基間の反発を過大評価している可能性がある。一方、MP2 法では、分散力が過大評価されている可能性が考えられる。計算結果を確認するため、我々は B3LYP, MP2 及び MP4(SDQ) 法の各計算方法における L_p-N-C 角と構造の相対安定性を計算した。NPh₂Me の計算結果を Figure 2 に示した。MP4(SDQ) 法によるエネルギー曲線は、MP2 法のそれとほぼ一致しており、MP2 法により計算された最適化構造は信頼性があることが示された。

他の分子構造の安定性、電子構造及び励起エネルギー計算の結果については当日の発表で報告する。

【文献】

- 1) Sasaki, Y.; Kimura, K.; Kubo, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 477.
- 2) Reva, I.; Lapinski, L.; Chattopadhyay, N.; Fausto, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3844.

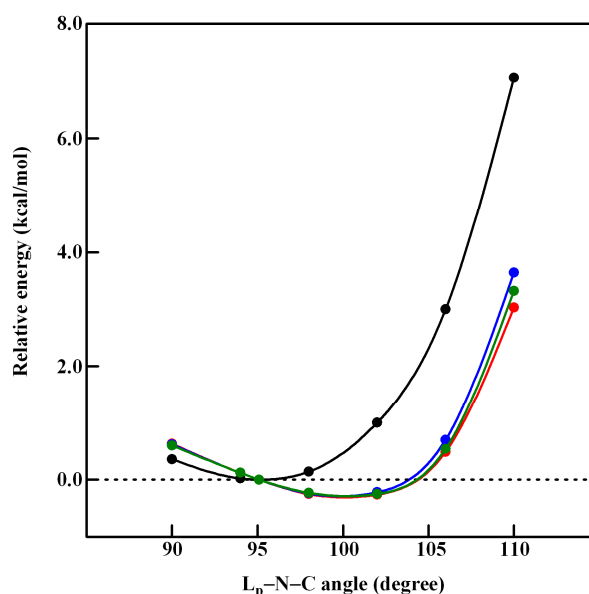


Figure 2. Energy changes of NPh₂Me by L_p-N-C angle. Bond angle in degrees. The black, red, blue, and green colors show B3LYP, MP2, MP4(SDQ), and MP4(SDQ) with CPCM methods, respectively.