

1E01

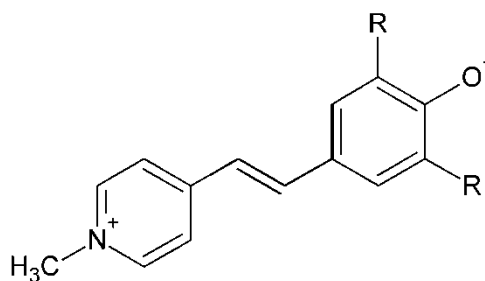
3D-RISM-SCF 法によるブルッカーメロシアニンの 吸収スペクトルに対する置換基効果の解析

(九大院理) ○田中佑一, 吉田紀生, 中野晴之

3D-RISM-SCF analysis of substituent effects on the absorption spectra of Brooker's merocyanine

(Kyushu Univ.) ○Yuichi Tanaka, Norio Yoshida, and Haruyuki Nakano

【序論】ブルッカーメロシアニン (BM, 図 1(a)) は、溶媒の種類によって溶液の色が変化する現象であるソルバトクロミズムを示す。この現象は溶媒の種類によって溶質の電子状態が変化し、それに伴って極大吸収波長がシフトすることによって生じる。この溶媒の種類を変えたときのシフトは、BM よりも BM の酸素原子のオルト位を *t*-Bu 基に置換したメロシアニン (di-*t*-Bu BM, 図 1(b)) の方が小さくなることが知られている[1, 2]。その要因として、かさ高い *t*-Bu 基による立体障害が考えられている[2, 3]が、詳細なメカニズムや微視的な描像については明らかにされておらず、理論的なアプローチが望まれる。



本研究では、BM と di-*t*-Bu BM の溶液中での励起エネルギーを three-dimensional reference interaction site model self-consistent field (3D-RISM-SCF) 法および時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) によって求め、吸収スペクトルに対する置換基効果と溶媒効果を調査した。また、その要因について電子状態と液体論の両面から解析した。

【計算方法】まず、BM と di-*t*-Bu BM を孤立状態 (Gas) と溶液 (テトラクロロメタン (CCl₄), クロロホルム (CHCl₃), アセトン ((CH₃)₂CO), ジメチルスルホキシド ((CH₃)₂SO), アセトニトリル (CH₃CN), メタノール (CH₃OH), 水 (H₂O); この順序は溶媒の極性を表す実験的なパラメータである $E_T(30)$ を小さいものから順に並べたものである) 中で構造最適化した。電子状態の手法として密度汎関数理論 (DFT) を用い、交換・相関汎関数として CAM-B3LYP を、基底関数として cc-pVDZ を使用した。また、溶液中の構造最適化は、連続誘電体モデルの一種である SMD モデル[4]を使用した。その後、溶液中で最適化した分子構造を用いて 3D-RISM-SCF 計算および TD-DFT 計算を行い、溶液中での垂直励起エネルギー等を求めた。

【結果と考察】図2に π - π^* 励起エネルギーを示した。実験では、溶媒の極性 ($E_T(30)$) が增大するとBMの励起エネルギーは減少し、 CHCl_3 中で最小値となり、その後増加する。di-*t*-Bu BMの場合も励起エネルギーは CHCl_3 中で最小値となり、そこから溶媒の極性が增大するにつれて増加する。計算でも、最小値が $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 中となる、 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 中と CH_3CN 中の大小が入れ替わるといふ差異があるものの、実験の傾向を定性的に再現する。また、序論でも述べたように、実験では H_2O 中と CHCl_3 中の励起エネルギーの差はdi-*t*-Bu BMの方がBMよりも小さくなるが、計算でもこの大小関係を再現する。3D-RISM-SCF計算から、di-*t*-Bu BMの方が溶質の酸素原子周りの溶媒分布が小さくなっていることがわかった。この結果、溶質の酸素原子と溶媒の相互作用はdi-*t*-Bu BMの方が小さくなっている。また、酸素原子の負電荷の絶対値は溶媒の極性が增大すると大きくなるが、その程度はdi-*t*-Bu BMの方が小さい。よって、*t*-Bu基の立体障害のため、溶媒の極性が增大したときの溶質の分極の度合いが小さくなり、その結果励起エネルギーのシフトが小さくなることが示唆された。

BMとdi-*t*-Bu BMの励起エネルギーの差は、実験では溶媒の極性が增大するにつれて概ね大きくなる傾向にあるが、計算ではGasから CH_3OH 中までほとんど差が見られなかった。一方、BMとdi-*t*-Bu BMの酸素原子と溶媒の相互作用の差は溶媒の極性が增大するにつれて大きくなる。つまり、相互作用の差の溶媒依存性と比べて、励起エネルギーの差の溶媒依存性は小さくなっている。このことは励起状態における溶質-溶媒間相互作用の記述が不十分である可能性を示唆している。

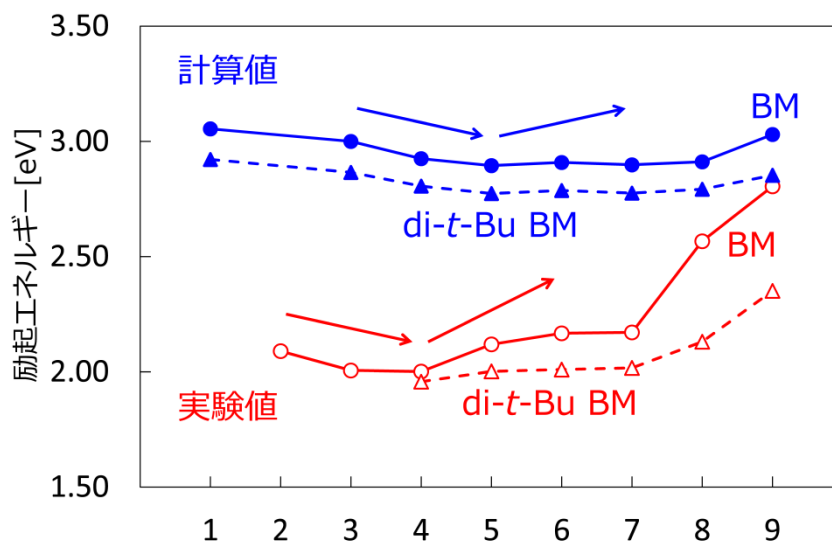


図2. BM, di-*t*-Bu BMの π - π^* 励起エネルギー

1 : Gas, 2 : Cyclohexane, 3 : CCl_4 , 4 : CHCl_3 , 5 : $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$,
6 : $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 7 : CH_3CN , 8 : CH_3OH , 9 : H_2O

【参考文献】

- [1] Jacques, P. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5535.
- [2] Catalán, J.; Mena, E.; Meutermans, W.; Elguero, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3615.
- [3] Morley, J. O.; Morley, R. M.; Docherty, R.; Charlton, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10192.
- [4] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.