

クマリン誘導体の電子スペクトルに対する理論的研究 II スペクトルのモデル解析

(熊本大院自然科学)○坂井 由美、相良 安寛、杉本 学

【序】クマリン誘導体は色素レーザー媒体、反応過程のプロブや微量分析試薬として用いられる重要な有機色素である。クマリン誘導体の電子スペクトルは、導入される官能基や溶媒により大きく変化する。本研究では、吸収・発光スペクトルにおける官能基依存性と溶媒依存性を電子論的に明らかにすることを目的として、分析化学的に興味を持たれるアセチルクマリン誘導体(図 1,2)に関する電子状態計算を系統的に行なった。また、計算結果を解析するために、静電相互作用を考慮した溶媒効果のモデルに基づいて、スペクトル変化を支配する因子について考察した。

【計算方法】密度汎関数法を用いて構造最適化を行い、Time Dependent DFT(TDDFT)法による励起状態を計算した。溶媒効果は PCM(Polarizable Continuum model)法により検討した。基底関数には cc-pVDZ を用いた。

【結果と考察】

(a) 吸収スペクトルの官能基依存性 : 吸収スペクトルを解析するため、エネルギー的に低い4つの一重項励起状態を計算した。表1より、本計算は 0.16eV 以下の誤差で実験値を再現していることが分かる。計算された4つの励起状態のうち2つの状態への遷移が光学許容(A_1 、 A_2)であり、残り2つが光学禁制であった。 A_1 、 A_2 は共にベンゼン環上に偏った π 軌道からアセチル基に偏った π^* 軌道(LUMO)への π - π^* 励起に帰属できる。禁制遷移は、アセチル基あるいはラクトン環のカルボニル基の n 軌道から LUMO への n - π^* 励起に帰属できる。

官能基の位置依存性を検討するため、5 位から 8 位まで順に OCH_3 あるいは $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を導入した分子について計算を行なった。 A_1 状態への遷移では、7 位に官能基を導入すると励起エネルギーと振動子強度が顕著に大きくなることが分かる。このような官能基依存性は、官能基とクマリン骨格の軌道相互作用に基づいて説明できるように思われる。

(b) 金属イオンとの相互作用によるスペクトル変化

6 位のメキシ基を介してクラウンエーテルを結合したクマリン誘導体(6-crown ; 図 2)の理論スペクトルを図 3 に示す。この分子は溶液中の金属イオンを捕獲し、それを分光学的に検出する目的で設計されたものである[2]。実験的には Na^+ の捕獲によって発光強

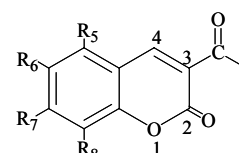


図 1. アセチルクマリン誘導体
n-X : $R_n=X$ [$X=\text{OCH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]

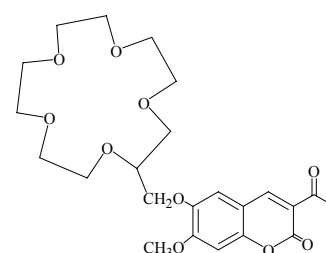


図 2. クラウンエーテルと結合されたクマリン誘導体 (6-crown)

表 1. 励起エネルギー(eV)に対する計算値と実験値の比較。括弧内は振動子強度を示す。

compd.	state ^{a)}	calcd.		exptl. ^[1]
		in vacuum	in CH ₃ CN	in CH ₃ CN
Methoxy				
6,7-OCH ₃	A ₁	3.32(0.265)	3.24(0.247)	3.23
	A ₂	4.10(0.229)	3.98(0.266)	---
5-OCH ₃	A ₁	3.58(0.067)	3.39(0.077)	---
	A ₂	3.86(0.326)	3.83(0.326)	---
6-OCH ₃	A ₁	3.27(0.112)	3.17(0.094)	3.31
	A ₂	4.23(0.289)	4.15(0.314)	---
7-OCH ₃	A ₁	3.70(0.418)	3.65(0.445)	3.49
	A ₂	4.19(0.079)	4.08(0.074)	---
8-OCH ₃	A ₁	3.35(0.022)	3.23(0.015)	---
	A ₂	3.98(0.328)	3.92(0.339)	---
Dimethylamino				
6,7-N(CH ₃) ₂	A ₁	3.02(0.200)	2.79(0.174)	---
	A ₂	3.57(0.300)	3.37(0.367)	---
5-N(CH ₃) ₂	A ₁	3.02(0.087)	2.80(0.096)	---
	A ₂	3.75(0.214)	3.74(0.216)	---
6-N(CH ₃) ₂	A ₁	2.70(0.049)	2.43(0.037)	---
	A ₂	4.12(0.322)	4.04(0.309)	---
7-N(CH ₃) ₂	A ₁	3.45(0.620)	3.32(0.649)	---
	A ₂	4.03(0.000)	3.96(0.001)	---
8-N(CH ₃) ₂	A ₁	2.80(0.016)	2.63(0.014)	---
	A ₂	3.87(0.281)	3.82(0.271)	---

a) A は許容遷移である事を示す。

度が減少すると報告されており、本研究では予備的検討として吸収スペクトルの変化を検討した。図 3 に示す 6-crown のスペクトルは 2 つの強い吸収バンドを持ち、6,7-OMe のそれとよく類似している(表 1 参照)。クラウンエーテル部位に Na^+ が捕獲された構造での吸収スペクトルは、捕獲前の分子に比べて 0.08eV 程度ブルーシフトし、強度が僅かに増加する結果となった。励起エネルギーの変化は、 Na^+ の静電的な効果によってメキシ基の電子吸引力が増加し、クマリン骨格の benzene 環側に偏った HOMO が安定化されるためである。クラウンエーテルによる Na^+ の捕獲に関して、Bush ら[3]は捕獲された Na^+ が溶媒である水分子と強く相互作用することを報告している。この知見に基づいて、溶媒として CH_3CN 分子を Na^+ に配位させて吸収スペクトルを計算した。その結果、溶媒の配位によって低エネルギー側の吸収バンドが更に 0.15eV ブルーシフトすることが予測された。

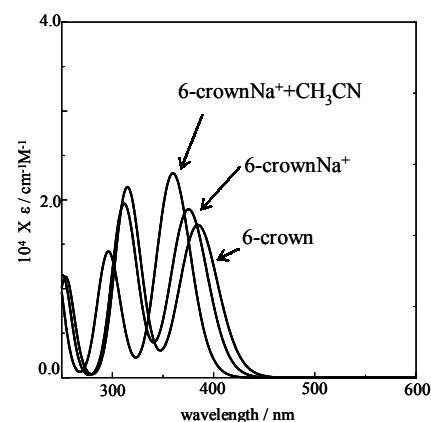


図 3. 6-crown の Na^+ や CH_3CN 分子による吸収スペクトルの変化

(c) 吸収スペクトルの溶媒依存性 : 溶媒による励起エネルギーの変化 ($\Delta\Delta E$) を検討するために、メキシクマリンと比較し変化の大きいジメチルアミノクマリンに注目した。表 2 に示すように、表 2. 各状態での帰属、双極子モーメント(D)、 $\Delta\mu \cdot \mu_{gr}$ 、溶媒によるエネルギー変化(eV)

$\pi-\pi^*$ 励起エネルギーは、極性溶媒による静電的な効果を考慮すると減少し、 $n-\pi^*$ 励起については増加することが分かる。このような $\Delta\Delta E$ の溶媒依存性については、基底状態と励起状態の双極子モーメント(それぞれ μ_{gr} 、 μ_{ex}) の大きさの違いによるものとされることがある。表 2 では、 $\pi-\pi^*$ 励起に対して常に $\mu_{gr} < \mu_{ex}$ が成立するが、 $n-\pi^*$ 励起については必ずしも $\mu_{gr} > \mu_{ex}$ となる関係は成立していない。従って、双極子モーメントの大小だけでは $\Delta\Delta E$ の符号を説明できない。基底状態の溶質に対する溶媒の reaction field を F とすると、 $\Delta\Delta E$ は

$$\Delta\Delta E = -(\mu_{ex} - \mu_{gr})F = -\alpha\Delta\mu \cdot \mu_{gr} = -\alpha|\Delta\mu||\mu_{gr}|\cos\theta$$

と表される。ここで、 F は μ_{gr} に比例するとした。この式は、

$\Delta\Delta E$ が μ の大きさだけでなく、その向きにも依存することを示す。今回の TDDFT 計算の結果に基づいて $\Delta\mu \cdot \mu_{gr}$ を評価したところ、その符号が $\Delta\Delta E$ の符号を正しく再現することを確認できた。

(d) 発光スペクトル : 発光エネルギーを計算するため、三重項基底状態に対する最適化構造を用いて、励起状態計算を行なった(表 3)。吸収エネルギーと比較して実験値との誤差は大きいものの、7-N(CH₃)₂ を除きほぼ実験結果を再現していると思われる。発光スペクトルの官能基依存性、溶媒依存性に関する詳細

表 2. 各状態での帰属、双極子モーメント(D)、 $\Delta\mu \cdot \mu_{gr}$ 、溶媒によるエネルギー変化(eV)					
state	nature	Dipole moment	$\Delta\mu \cdot \mu_{gr}$	θ	$\Delta\Delta E_{fix}$
6,7-N(CH ₃) ₂					
0		7.15			
1	$\pi-\pi^*$	19.61	89.00	3.0	-0.20
2	$n-\pi^*$	6.15	-72.51	152.1	+0.18
3	$\pi-\pi^*$	20.43	92.52	16.0	-0.19
4	$n-\pi^*$	7.55	-57.87	137.2	+0.18
6-N(CH ₃) ₂					
0		6.69			
1	$\pi-\pi^*$	20.30	89.76	11.8	-0.23
2	$n-\pi^*$	7.10	-54.62	139.6	+0.16
3	$\pi-\pi^*$	9.49	18.00	27.6	-0.06
4	$n-\pi^*$	6.66	-62.31	146.7	+0.19
7-N(CH ₃) ₂					
0		8.17			
1	$n-\pi^*$	4.68	-89.97	161.3	+0.19
2	$\pi-\pi^*$	16.67	68.08	15.7	-0.13
3	$\pi-\pi^*$	15.72	56.19	33.4	-0.08
4	$n-\pi^*$	9.16	-62.23	129.8	+0.20

表 3. 発光エネルギーの実験と計算の比較(eV)

	in hexane		in vacuum		in CH ₃ CN	
	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.	exptl.	calcd.
6,7-OCH ₃	2.84	3.07	2.66	2.99		
6-OCH ₃	2.65	2.93	2.49	2.80		
7-OCH ₃	---	3.37	---	3.39		
6,7-N(CH ₃) ₂	---	2.60	---	2.21		
6-N(CH ₃) ₂	2.30	2.31	1.94	2.06		
7-N(CH ₃) ₂	2.89	3.26	2.60	3.21		

は、当日発表する予定である。

[1] A. Takadate, et al., *Anal. Sci.* **1995**, 11, 97-101

[2] A. Takadate, et al., *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, 48, 256-260

[3] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, **1972**, 341-344