

TD DFT法によるOHBAの吸光・発光スペクトルの理論的研究

新井 健文^a, 長岡 伸一^b, 長嶋 雲兵^c, 寺前 裕之^{a*}^a城西大学大学院理学研究科, 〒350-0295 坂戸市けやき台1-1^b愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577 松山市文京町2-5^cFOCUS, 〒650-0047 神戸市中央区港島南町7-1-28

*e-mail:teramae@gmail.com

(Received: November 24, 2015; Accepted for publication: January 5, 2016; Online publication: February 5, 2016)

We have studied the first excited state of *o*-hydroxybenzaldehyde with TD DFT calculations. We have attempted systematic calculations to select a proper functional to describe the correlation between the absorption and emission spectra and the Hammett's σ values. The results with XAB95 functional are considered to be near the experimental results of the emission spectra.

キーワード: *o*-hydroxybenzaldehyde, OHBA, Time-dependent density functional theory, TDDFT, Proton transfer,

1 はじめに

o-Hydroxybenzaldehyde (Figure 1, OHBA)は、分子内プロトン移動反応を起こす最も簡単な芳香族分子の一つであり、現在までに様々な研究がなされている [1].

Figure 1のようにOHBAはケト形とエノール形として存在することができ、この二つの構造間の異性化反応は、光反応によって起こるとされている。

我々は以前にOHBAおよびそのカルボニル基について水素が置換された*o*-(substituted-formyl) phenol (オルト置換体; Figure 2 左) 8種類, およびサリチルアルデヒドの5の位置が置換された5-substituted salicylaldehyde (5-置換体; Figure 2 右) 7種類の合計16種類について、基底状態はHF/6-31G**, 励起状態はCIS/6-31G**により構造最適化を行った。さらに計算対象分子16種類についてB3LYP/6-31G**, TD B3LYP/6-31G**, LC-BLYP/6-31G**, TD LC-BLYP/6-31G**による構造最適化を試みた。しかし、5-置換体における発光スペクトルとハメットの σ 値との相関関係が実験値から考えられる相関と異なる結果となった [2,3].

発光スペクトルとハメットの σ 値との相関関係が実験を再現できる汎関数を調べるためHF/6-31G**, CIS/6-31G**の構造を用い、基底関数には6-31G**基底を使用し、汎関数(CAM-B3LYP, TPSSh, tHCTHhyb, 他, 計31種類)を各々用いたDFTおよびTD DFT計算を行った。そのうちCAM-B3LYP, TPSSh, tHCTHhyb

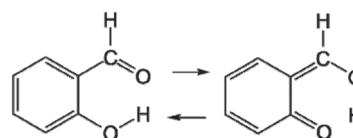
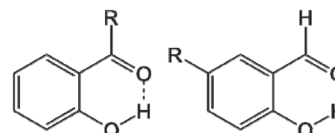


Figure 1. The proton-transfer reaction in OHBA.

Figure 2. *o*-(substituted-formyl) phenol and 5-substituted salicylaldehyde structures.

は5-置換体における発光スペクトルとハメットの σ 値との相関関係が他の汎関数よりも実験値から予想される負の相関に近い結果となった。しかしながら、CAM-B3LYP, TPSSh, tHCTHhybで構造最適化を行い、発光スペクトルとハメットの σ 値との相関関係を実験値から予想される負の相関と比較し検討したが、安定点が得られない構造がいくつかあり、実験結果を再現することはできなかった [4]. そこで本研究では後述するように以上の先行研究で使用した以外のいくつかの汎関数によるTD DFT計算を行うことで発光スペクトルとハメットの σ 値との相関関係を正しく記述できないか試みた。

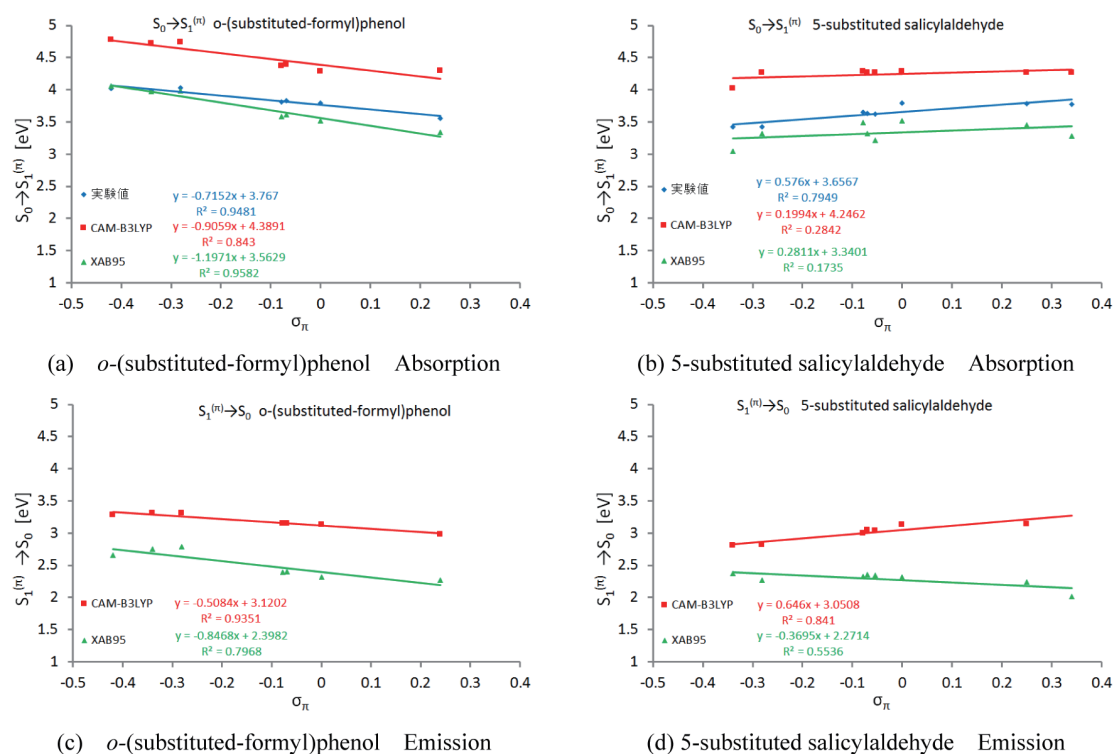


Figure 3. Experimental values and the CAM-B3LYP/6-31G **, XAB95/6-31G ** level absorption and emission energy value.

2 計算方法

分子軌道計算には Gaussian09 プログラムを使用した。計算に用いた構造は HF/6-31G**, CIS/6-31G** で得られた最適化構造を用いた。基底関数には 6-31G** 基底を使用し、汎関数(交換エネルギー表式として XA, B, PW91, mPW, G96, PBE, O, TPSS, BRx, PKZB, wPBEh, PBEh, V5LYP, 相関エネルギー表式として VWN, VWN5, LYP, PL, P86, PW91, B95, PBE, YPSS, KCIS, PKZB, VP86)を各々用いた計 169 種類の DFT および TD DFT 計算を行った。

3 結果と考察

上述の汎関数を用いて計算を行い、吸光エネルギー値を比較した結果、前回報告した CAM-B3LYP [4], TPSSh, tHCTHhyb よりも XAB95 が実験値に近かった。Figure 3 に吸光スペクトルの実験値、比較のために前回報告した CAM-B3LYP [4], XAB95 のオルト置換体と 5-置換体のハメットの σ_π に対する吸光・発光のエネルギー値を示した。このとき各置換体に対する、ハメットの σ_π の値に対して吸光・発光のエネルギーをプロットすると、オルト置換体では電子供与性であるほど発光のエネルギーは減少するが、5-置換体では電子供与性であるほ

ど吸光のエネルギーは増加し、発光のエネルギーは減少するという、逆の傾向になっている。

計算されたすべての分子についての吸光とオルト置換体での発光では実験結果から予想される相関と合致している。5-置換体における発光スペクトルとハメットの σ_π の値に対し負の相関を持っていることが期待されるが、Figure 3 に示すように CAM-B3LYP による計算結果は負の相関を持たなかった。XAB95 による計算結果は負の相関を持っている。CAM-B3LYP で構造最適化した構造での計算値は構造最適化を行っていない構造での計算値よりも実験結果から予想される負の相関に近づいた、このため XAB95 の構造最適化を行えばより実験結果から予想される相関に近づくことが期待される。

参考文献

- [1] S. Nagaoka, U. Nagashima, *Chem. Phys.*, **136**, 153 (1989). [[CrossRef](#)]
- [2] S. Nagaoka, H. Teramae, U. Nagashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 570 (2009). [[CrossRef](#)]
- [3] H. Teramae, S. Nagaoka, U. Nagashima, *Intern J. Chem. Model.*, **4**, 269 (2012).
- [4] T. Arai, S. Nagaoka, U. Nagashima, H. Teramae, Society of Computer Chemistry, Japan, Ann. Meeting, 2015 Spring, 1P13.