

## 4-2 開環型スピロピラン・スピロオキサジン（モデル I, II）の分子構造、電子状態および NRT 解析(1)

繰り返し耐久性に関するスピロピランとスピロオキサジンの違いは非常に興味深い。C=N 二重結合は C=C 二重結合と比較して電子不足であり、窒素の電気陰性度の大きさから軌道エネルギーが低くより安定化しているため一重項酸素の攻撃を受けにくいとされているが詳細は明らかでない。そこでスピロピラン/スピロオキサジンそれぞれのプロトタイプとなる着色型のフォトメロシアニン骨格（ピラン I：オキサジン II）について、密度汎関数法（B3LYP/cc-pVDZ）による構造最適化を行い、結合長や電子分布等を調べ、両者の顕著な繰り返し耐久性の違いについて電子状態の違いからの解釈を試みた。構造最適化において溶媒効果は考慮していない。

まず I と II の結合長を比較すると、II のオキサジン窒素周辺の結合長は I と比較して 0.7 Å ほど顕著に短くなっている。通説どおり、II の C-N 結合の二重結合性が強く、この結合に対する一重項酸素の攻撃に対する耐性が向上していることが示唆される。

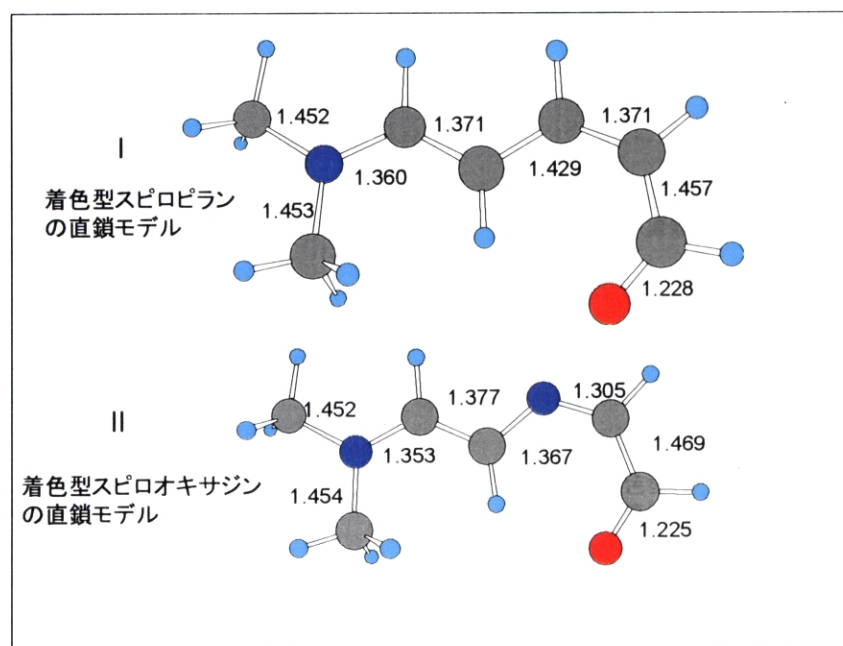


図 4.3 化合物 I と II の結合長比較 (B3LYP/cc-pVDZ 最適化構造)

次に、それぞれの最適化構造において RHF/6-31G\*および CASSCF (6, 6)/4-31G\* による分子軌道および軌道エネルギーを比較した。CAS 空間は  $6\pi$  電子を全て考慮した  $\pi$ -CASSCF になっている。I と II のフロンティア軌道周辺の 6 つの軌道の様子を比較すると (CASSCF (6, 6)/4-31G\*)、MO の分布は定性的には似通っており、C-N 二重結合の影響はあまり見られない。II のオキサジン窒素の n 軌道 (lone pair) は HOMO-1 に存在し、この分子軌道は  $\pi$  ではなく  $\sigma$  性になっている。I の HOMO はカルボニル基上に大きな広がりが存在するのに対して、II の HOMO はオキサジン窒素上に大きな広がりが存在する。また、I の HOMO-2 軌道はカルボニル基上に存在するが、II ではカルボニル基上には存在しない。電気陰性度の大きい窒素原子の導入の影響のため、全般的に I よりも II の各 MO 準位のほうが低くなっている。

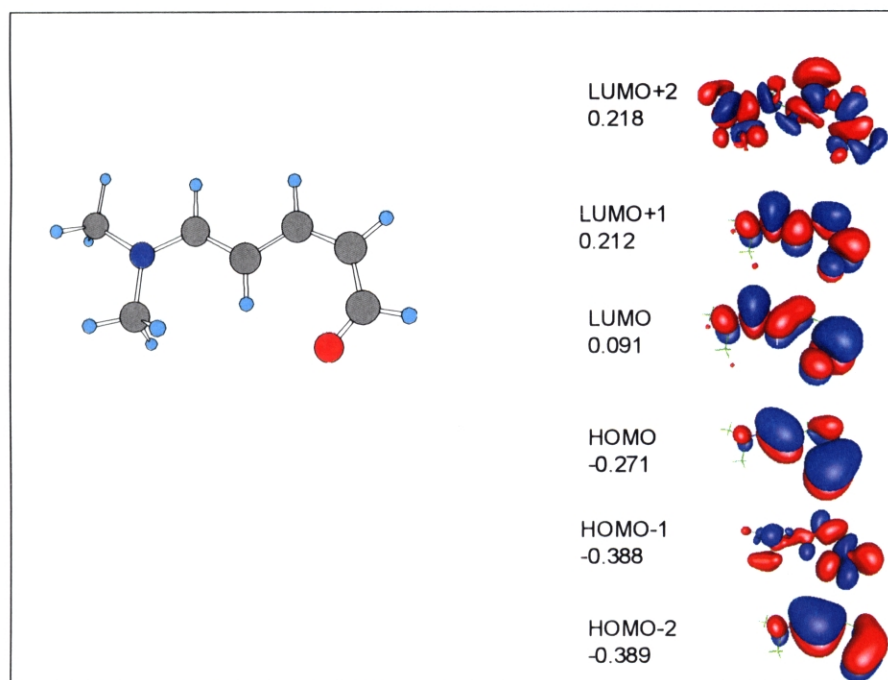


図 4.4 化合物 I のフロンティア軌道とエネルギー (CASSCF/4-31G\*, energy level  
RHF/6-31G\*)

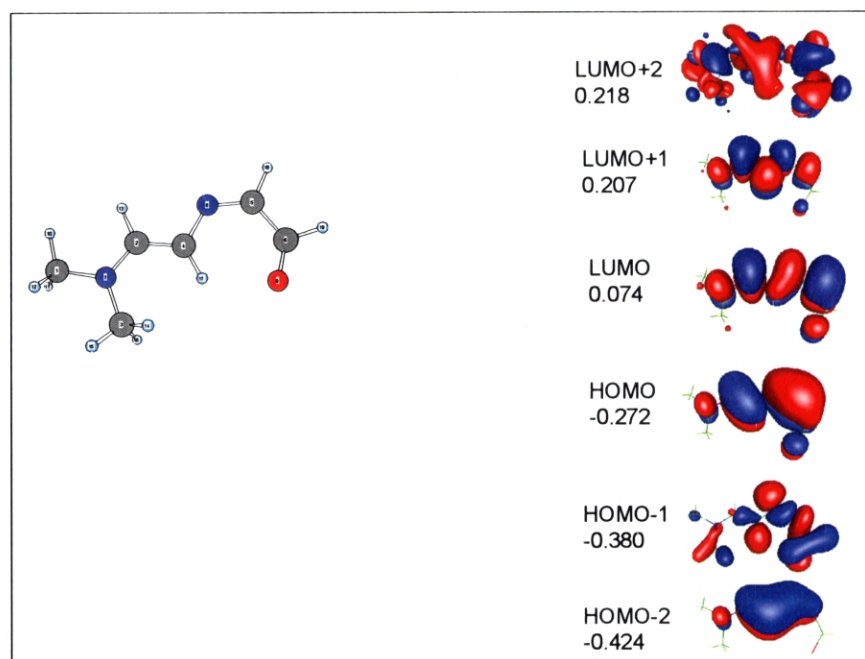


図 4.5 化合物 II のフロンティア軌道とエネルギー (CASSCF/4-31G\*, energy level RHF/6-31G\*)

スピロオキサジンではケト型 (スピロピランでは双性イオン型) が主であるという実験的示唆について、NRT 解析により両者の電子構造を調べ、検証を試みた。それぞれの最適化構造において RHF/6-31G\*および CASSCF (6, 6)/4-31G\*による NRT 解析を行った。CAS 空間は  $6\pi$  電子を全て考慮した  $\pi$ -CASSCF になっている。それぞれについて、真空状態およびエタノール中 (SCRF-PCM [7]) で計算を行った。

両化合物の基底状態, および励起状態の NRT 解析の結果もお互いに非常に似通っており顕著な違いは見られない。基底状態では、ほぼ 50%が通常のシアニン・メロシアニンの参照表現で占められ、結合交替によって現れる双性イオン表現が混じってくる。CASSCF では参照表現の重みが若干小さくなり、分子の両端に分極した表現が混入してくる。これは電子相関を考慮することで、 $\pi$  電子分布が広がり、結合交代が緩和されることを示唆すると考えられる。励起状態では、こういった分極表現の混入が一層著しい。

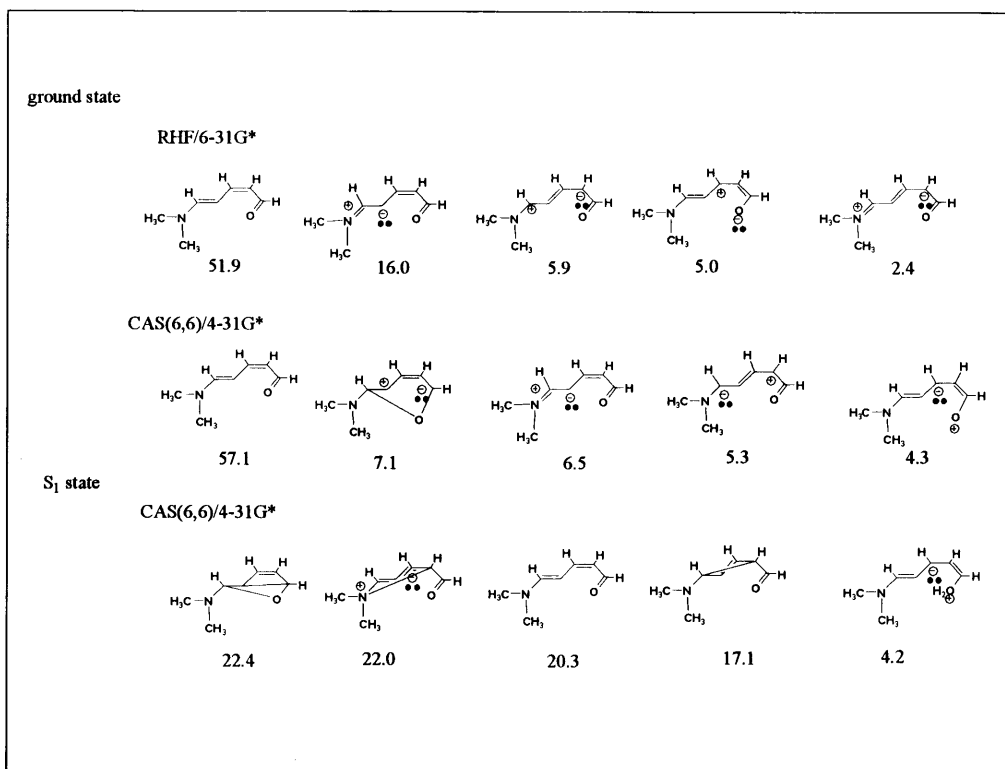


図 4.6 化合物 I の NRT 解析 (真空中)

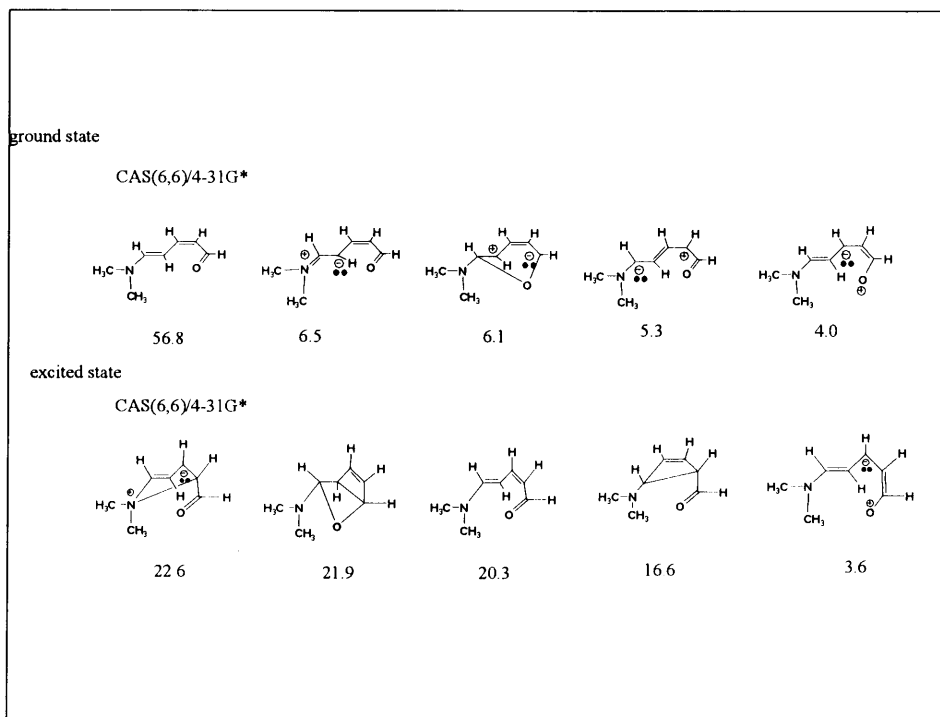


図 4.7 化合物 I の NRT 解析 (エタノール中: SCRF-IPCM 計算)

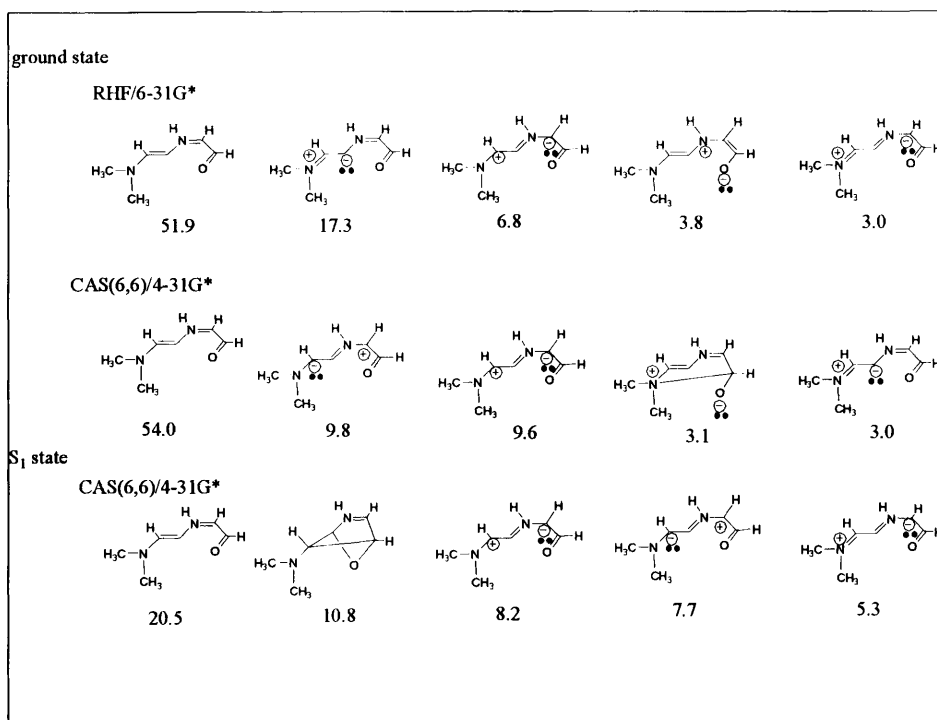


図 4.8 化合物 II の NRT 解析 (真空中)

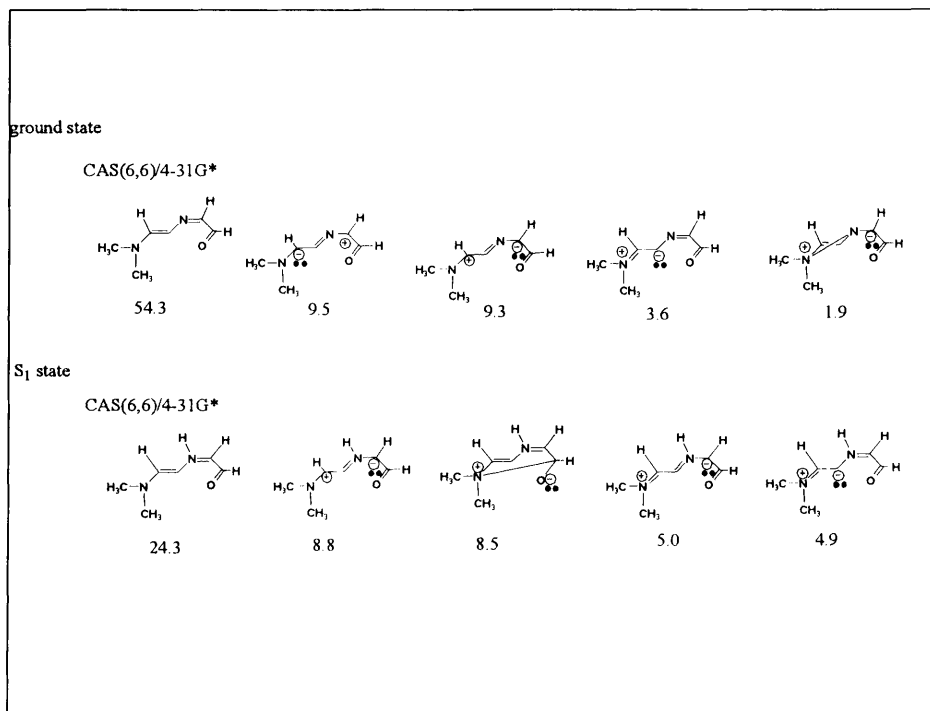


図 4.9 化合物 II の NRT 解析 (エタノール中: SCRF-IPCM 計算)

CASSCF 波動関数の各 CSF の重みから、両化合物とも基底状態は参照配置に  $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$  の二電子励起配置が混入しており、励起状態ではこの二つの配置の重みがほぼ等しくなっていることが明らかになった。SCRF 計算によって溶媒効果を考慮しても、NRT の各重みと CI 係数に顕著な違いは見られなかった。溶媒極性に依存して顕著な正/逆ソルバトクロミズムを示すメロシアニン類について、基底状態における双性イオン電子配置の混入の違いにその原因を帰する報告があるが[8, 9]、今回のフォトメロシアニンに関する NRT 解析では、溶媒効果による大きな電子状態変化は考えにくい。

表 4.1 化合物 I, II の各電子配置の重み (CI 係数) (CAS (6, 6)/4-31G\*)

電子配置の重み (CI係数) (%)		
	モデル化合物 I	モデル化合物 II
<b>基底状態</b>		
真空中	Hartree-Fock 96, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 12, $(\text{HOMO}) \rightarrow (\text{LUMO})$ 15, $(\text{HOMO}-2) \rightarrow (\text{LUMO}+1)$ 15	Hartree-Fock 95, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 20, $(\text{HOMO}) \rightarrow (\text{LUMO})$ 15, $(\text{HOMO}-2) \rightarrow (\text{LUMO}+1)$ 15
エタノール中	Hartree-Fock 96, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 12, $(\text{HOMO}) \rightarrow (\text{LUMO})$ 15, $(\text{HOMO}-2) \rightarrow (\text{LUMO}+1)$ 15	Hartree-Fock 95, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 20, $(\text{HOMO}) \rightarrow (\text{LUMO})$ 15, $(\text{HOMO}-2) \rightarrow (\text{LUMO}+1)$ 15
<b>励起状態</b>		
真空中	Hartree-Fock 72, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 69	Hartree-Fock 74, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 59, $(\text{HOMO}) \rightarrow (\text{LUMO})$ 12, $(\text{HOMO}-2) \rightarrow (\text{LUMO}+1)$ 12
エタノール中	Hartree-Fock 72, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 69	Hartree-Fock 74, $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$ 59, $(\text{HOMO}) \rightarrow (\text{LUMO})$ 12, $(\text{HOMO}-2) \rightarrow (\text{LUMO}+1)$ 12

以上から、ピラン環が双性イオン型、オキサジン環がケト型を取るという実験示唆に対して、化合物 I, II の NRT 解析からは、両者ともケト型になることが示唆された。計算の精度向上のためには、より大きな基底関数を用いた多体摂動法等による高度な電子相関の取り込み ( $\sigma-\pi$  相関) や溶媒計算の近似モデルの質的向上等が必要と思われる。

### 4-3 開環型スピロピラン・スピロオキサジン（モデル III, IV）の分子構造、電子状態および NRT 解析(2)

上述したスピロピラン/スピロオキサジンの直鎖モデル(I, II)では、両者の顕著な繰り返し耐久性や電子構造の違いは説明できなかった。実際の着色型スピロピラン/スピロオキサジンでは、両端が環構造になっており、特にカルボニル末端が属する芳香環の影響は無視できない。そこで、開環型スピロピラン/スピロオキサジンの最もシンプルな構造(III および IV)に対して、I, II と同様、分子構造、MO 分布、NRT 解析を行った。

III と IV の DFT (B3LYP)/cc-pVDZ による最適化構造を示す。III, IV の特徴はそれぞれ対応する I, II に似通っている。 $\pi$  共役系の伸張によってオキサジン窒素周辺の変換長に関して若干の結合交替の緩和が見られる(IV の C7-N13 が 1.305Å から 1.322Å へ伸び、C5-N13 が 1.367Å から 1.338Å へ縮む)。ただしこの影響は局所的で、両端のヘテロ環の顕著な影響は見られない。

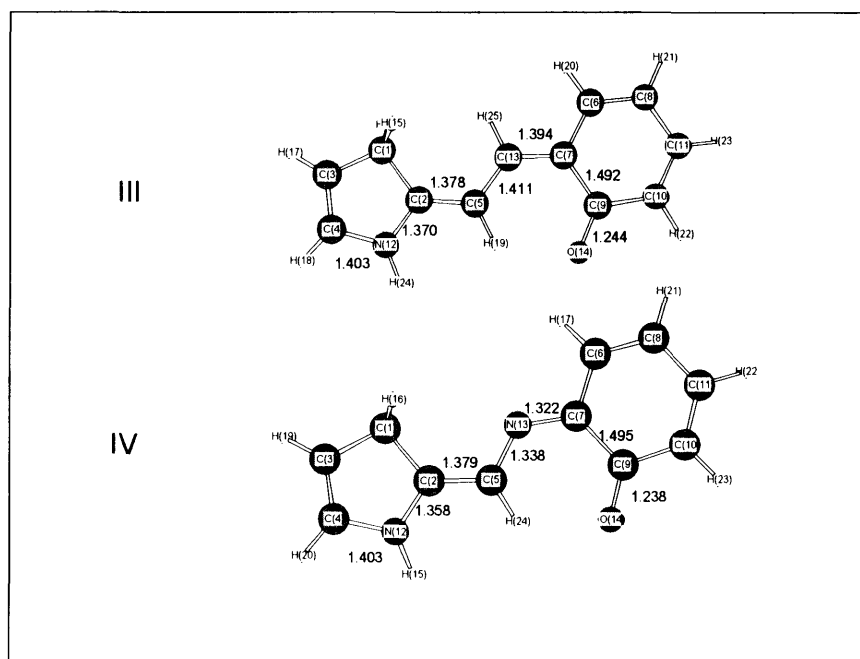


図 4.10 化合物 III と IV の結合長比較 (B3LYP/cc-pVDZ)

一方、フロンティア軌道周辺の 6 つの軌道の様子 (RHF/6-31G\*) を比較したところ、前述の化合物 I, II の場合と異なり、全てが  $\pi$  軌道となっており、MO の分布

においても顕著な違いが見られた。オキサジン環由来の窒素を有する化合物 IV の MO、HOMO-2 は大きくカルボニル基側に偏っている。同様に、LUMO も同側に偏っている。これは、HOMO→LUMO 励起の際の分子内 CT が、化合物 IV により強く起こることを示唆している。

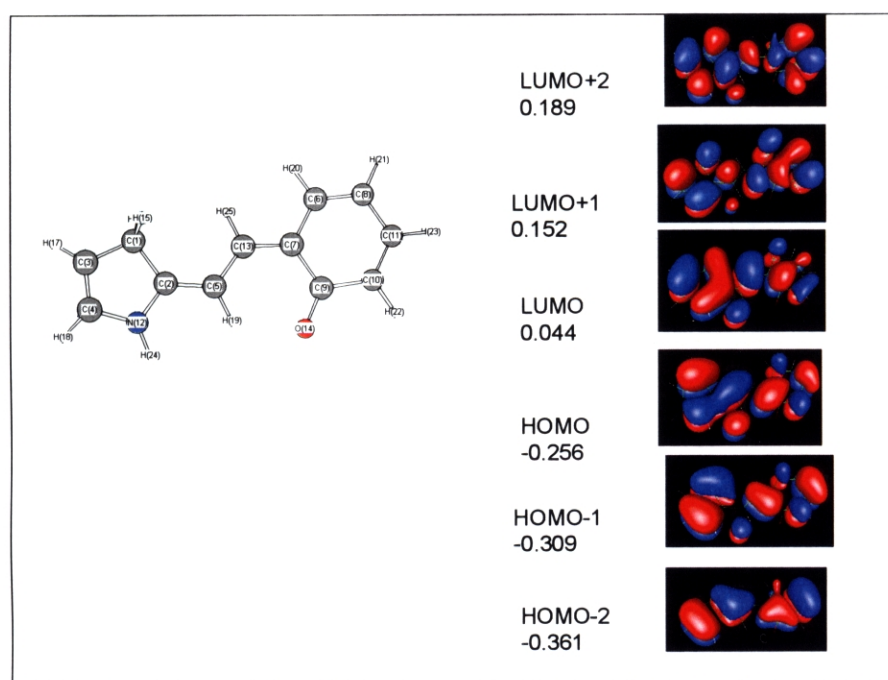


図 4.11 化合物 III のフロンティア軌道とエネルギー (CASSCF/4-31G\*, energy level RHF/6-31G\*)



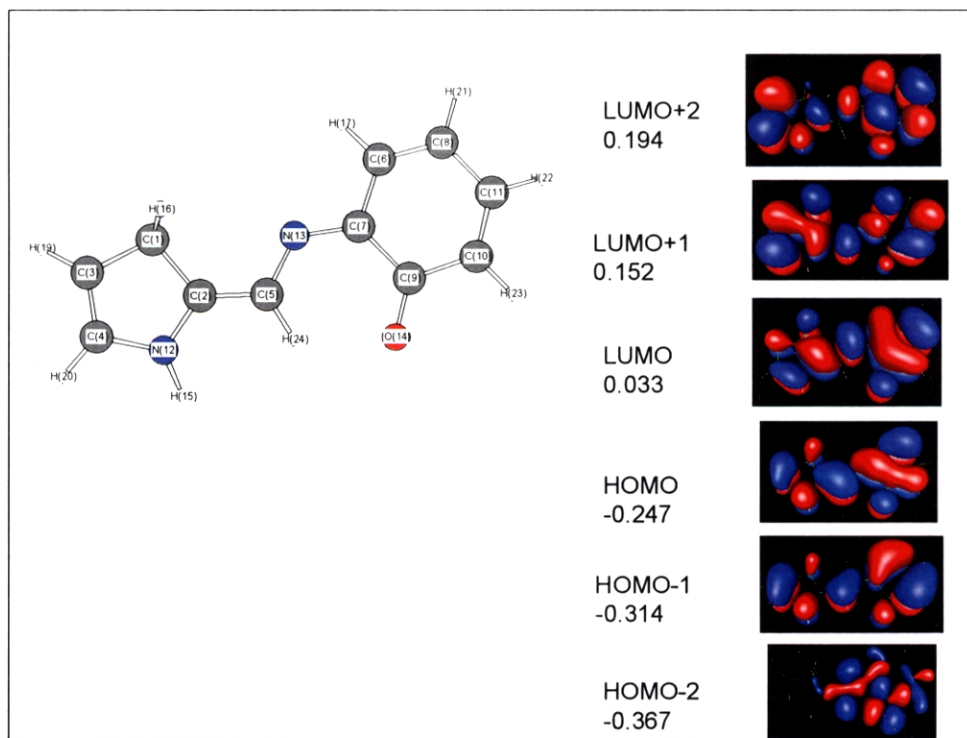


図 4.12 化合物 IV のフロンティア軌道とエネルギー (CASSCF/4-31G\*, energy level RHF/6-31G\*)

NRT 解析の結果は、I, II のケースと比較して、III と IV ではケト型の重みが大きく低下し、分子内で電荷分離した配置が複雑に共鳴していることを示している。しかしながら、スピロピラン型 III が共鳴型、スピロオキサジン型 IV がケト型という実験的示唆と一致する NRT 解析結果は得られなかった。電荷分離型配置の寄与の増加は、直鎖モデル I, II とは明らかに異なり、溶媒効果による溶媒-溶質間の双極子-双極子相互作用が大きく影響する可能性を示唆している。このことは、一般的なメロシアニン発色系をモデル化するには直鎖状の strepto-merocyanine では不適切で、芳香環を考慮して初めて適切な電子状態記述が可能であることも示唆している。最終結論に至るためには、十分な規模の基底関数を用いた NRT 解析精度の向上や溶媒効果の適切な考慮が必要である。オキサジン環の繰り返し耐久性向上の説明には分子単独の電子状態のみでは不十分で、一重項酸素の攻撃を受けた際の反応中間体の安定性等まで考慮した議論も必要と思われる。また、スピロピランについては、水中と比較して有機溶媒中での繰り返し耐久性は顕著に小さくなることが知られており、有機溶媒中では本計算

の対象とした開環型以外の構造異性体に不可逆的に異性化している可能性も考えられる。

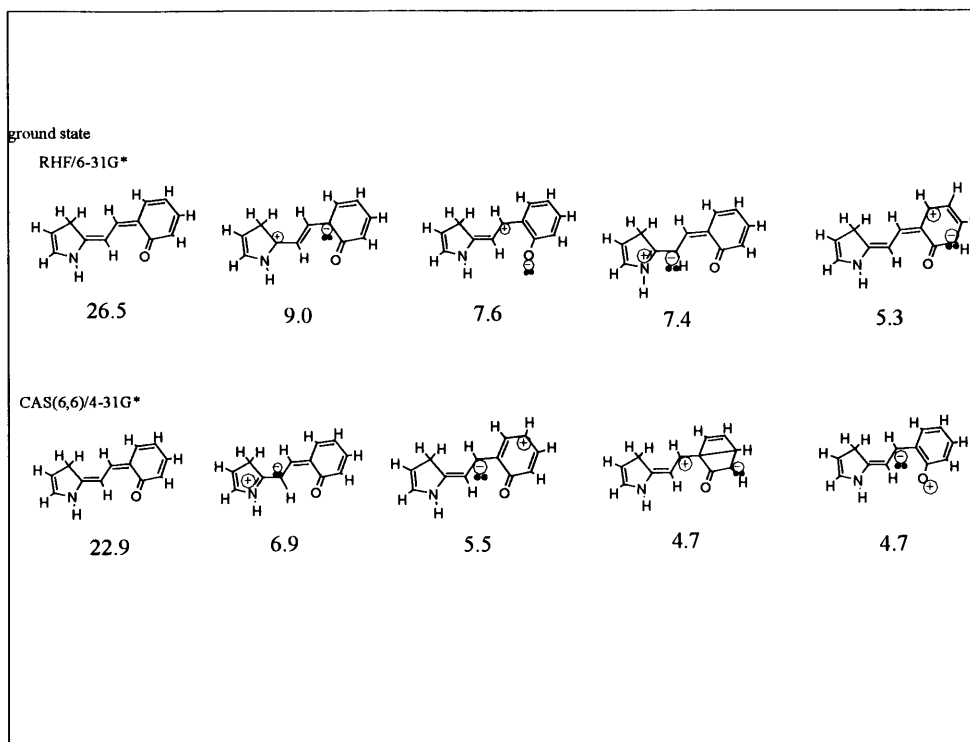


図 4.13 化合物 III の NRT 解析 (真空中)

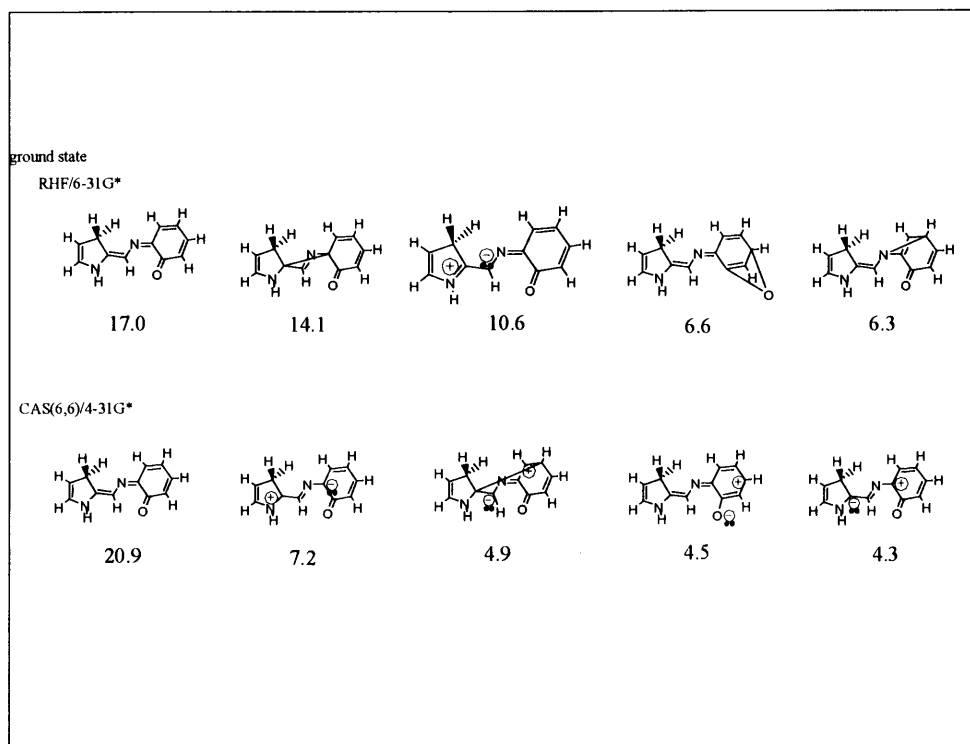


図 4.14 化合物 IV の NRT 解析 (真空中)

#### 4-4 開環型スピロオキサジンの $S_1 \leftarrow S_0$ 励起エネルギー計算

##### スピロオキサジンの計算化学:歴史的概観

最初にスピロピラン系フォトクロミック化合物に関する過去の計算化学の業績を概観する。Zerbetto らは 1984 年に、スピロピランのフォトクロミック機構および励起エネルギーの予測を目的として、全価電子を考慮した半経験的分子軌道計算を報告している。この報告ではスピロピランのモデル化合物として *2H*-Pyran,  $2NH_2$ -*2H*-pyran, *2H*-chromene,  $8-NO_2$ -*2H*-chromine を用いて、基底状態 (MNDO) および励起状態 (INDO/2) の定性的なポテンシャルエネルギー曲面を求め、光および熱異性化の比較を行っている。励起エネルギー計算には CNDO/S および INDO/S を用いており、閉環型の紫外吸収ピーク位置について定性的に正しい予測結果を得ている [10]。

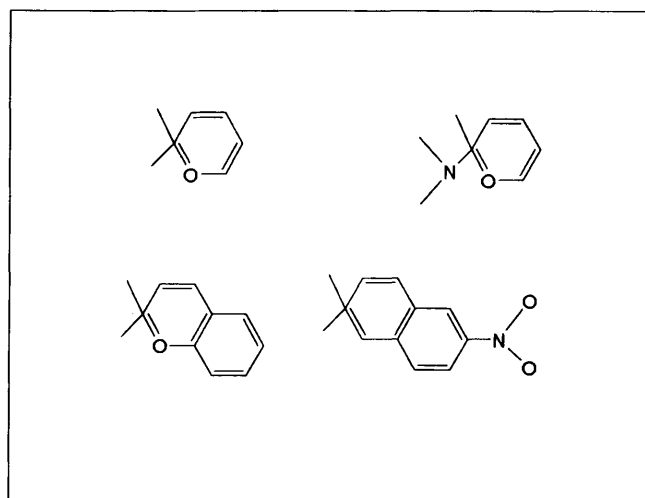


図 4.15 スピロピランの計算モデル [10]

Malatesta らは、スピロオキサジンの開環型の 4 つの異性体の相対安定性を半経験的 MO 法 AM1 によって計算しており、CTC (Cis-Trans-Cis) 型が最も安定と算出された [11] (実験値は TTC 型を示唆)。さらに、スピロインドリノナフトピランおよびスピロナフトオキサジンについて、各々の閉環体および TTC (Trans-Trans-Cis)-開環構造異性体について構造最適化を MOPAC/AM1 で、

$S_1$ ,  $T_1$  励起エネルギー計算を CNDO/S で行い、紫外外部吸収ピーク位置に関して良い一致を見ている。ただし、開環体の色彩を決定する可視部吸収に関しては大きく短波長側に予測した[12]。Pommier らも、Malatesta と同じ分子を含む開環/閉環型スピロピラン/オキサジンの AMPAC/AM1 構造最適化および INDO, CNDO/S, INDO/CS による励起エネルギー計算を報告している。彼らの報告でも、開環型の可視吸収は大幅に短波長予測されている[13]。

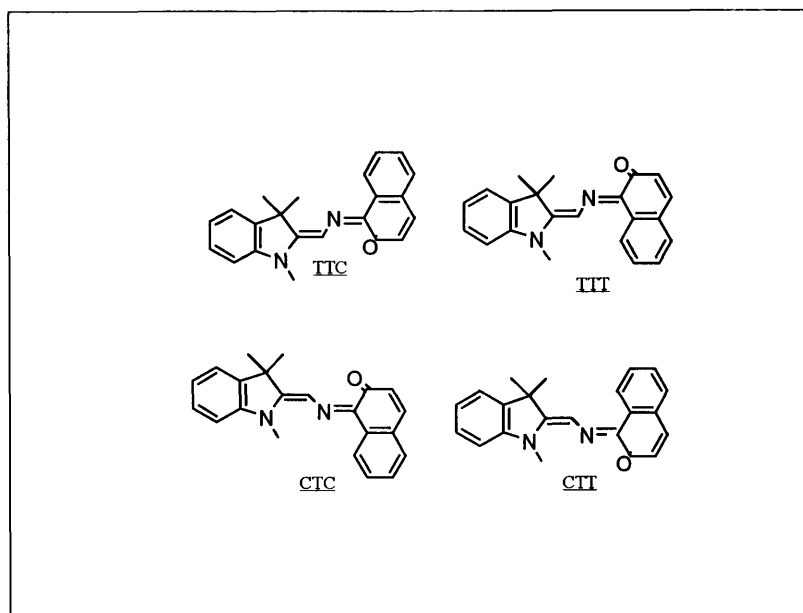
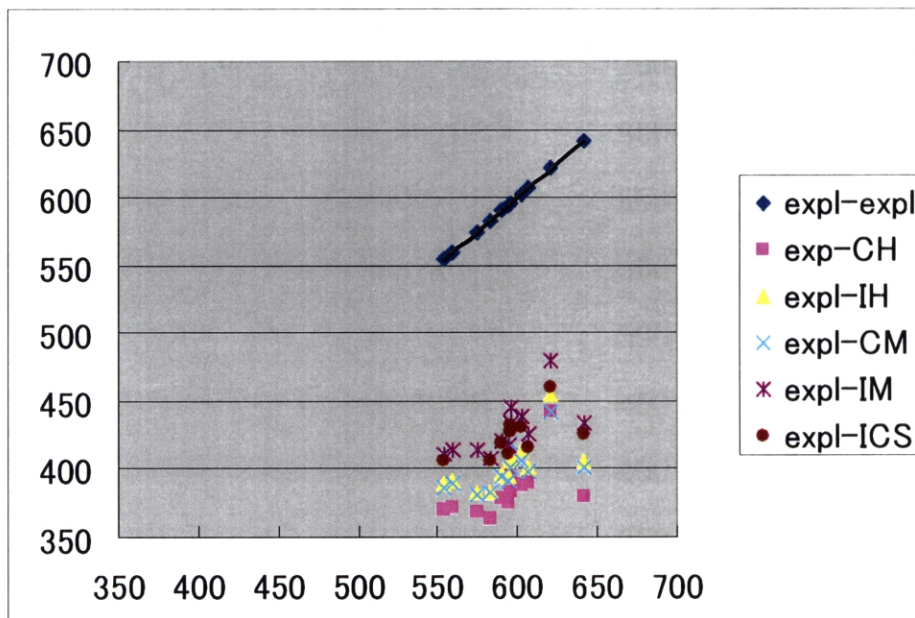


図 4.16 スピロオキサジンの開環型の4つの異性体

表 4.2 スピロオキサジン開環型の着色型 $\lambda_{\max}$ (実測) と $\lambda_{\max}$ (計算) の相関 [13]

CH: CNDO/S+Ohno 二電子積分近似 IH: INDO/ S+Ohno 二電子積分近似  
 CM: CODO/S+西本-又賀二電子積分近似 IM: INDO/S+西本-又賀二電子積分近似 ICS: INDO/CS



Samat らは同じ分子を含むフォトクロミック分子群について PPP-CI 計算を行い、可視部の $\lambda_{\max}$ の実験値との一致は INDO/S や CNDO/S のような $\sigma$ 電子を考慮した計算よりも $\pi$ 電子だけを考慮した PPP-CI のほうが良い一致を与えることを示している。INDO/S や CNDO/S が実験値を大幅に短波長予測する原因として、彼らは、半経験的 MO 法での CI による励起エネルギーの精度限界およびメロシアン構造の最適化の不十分さを挙げている[14]。この二点は *ab-initio* MO 法を用いた信頼性の高い励起エネルギー計算によって明らかにされると期待され、以下述べる本章の主題である。

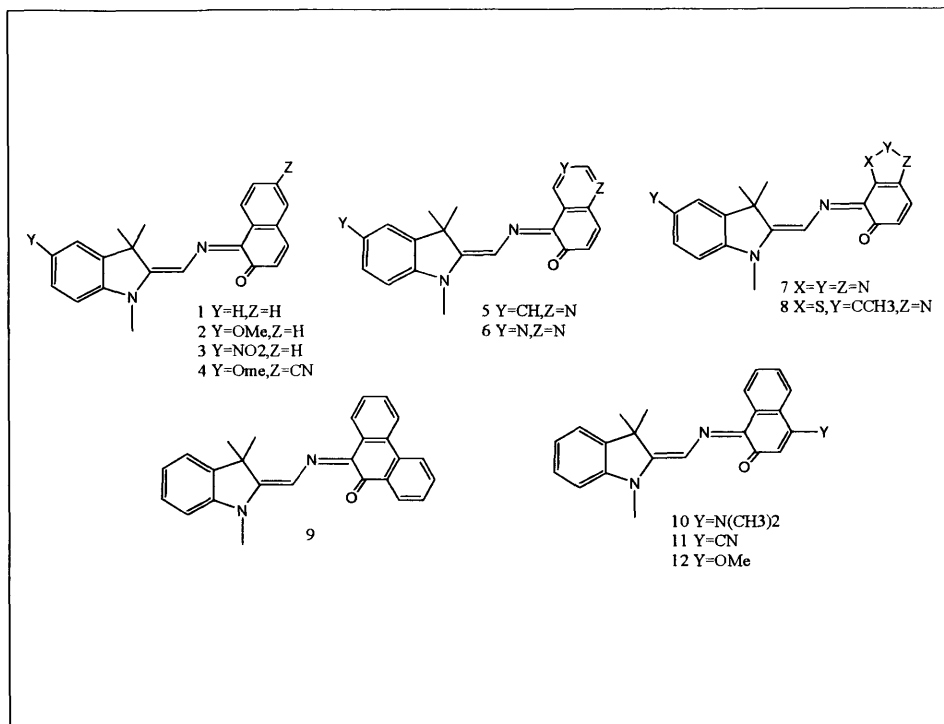


図 4.17 スピロオキサジン類[14]

また、スピロピラン・オキサジンのイオン化ポテンシャルに対する置換基効果について、MOPAC/AM1 レベルでの計算が行われている[15]。開閉環の機構に関して、阿部らは MOPAC/PM3 を用いて 4 つの開環体間の基底状態エネルギー曲面および閉環のエネルギープロファイルを定性的に求めている [16]。中村らは、スピロナフトオキサジンの開環型の 4 つの異性体の相対安定性を RHF/3-21G による構造最適化および RHF/6-31G\*\* および MP2/3-21G によるエネルギー一点計算を行い、NMR の NOE が示唆する TTC 異性体の相対安定性[17]を計算によって再現した [5]。彼らの計算は、4 つの異性体が RHF/3-21G レベルで平面構造を取ること(半経験的 MO 計算ではねじれ構造[18])、開環型のカルボニル基の炭素-酸素二重結合が 1.22Å で通常の結合長と同じでありこれが伸びた双性イオン型ではなく中性分子であるケト型の電子構造であることも示した。

### $S_1 \leftarrow S_0$ 励起エネルギー計算

開環型スピロオキサジンの色彩を決定している  $S_1 \leftarrow S_0$  励起エネルギーを予測

することを目的として、半経験的 MO 計算 ZINDO, CS-INDO-CIPSI [19] および *ab-initio* MO 計算 (CIS [20], RPA [21], SOPPA [22, 23], CCLR [24], CASSCF [25], CASMP2 [26], TDDFT) を用いて  $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギーを算出した。SOPPA および CCLR 計算には DALTON [27]、SA-CASSCF/CASPT2 には MOLCAS ver5.4, それ以外の *ab-initio* MO 計算には Gaussian94/98 を用いた。ゼロ点エネルギー補正は行っていない。スピロオキサジンの吸収スペクトルに関して既に INDO/S 計算が行われており、実験値との良い一致を見ている [18]。しかし、*ab-initio* MO 計算に基づく系統的な報告は見当たらない。以下、電子相関を含めた *ab-initio* MO 計算の有効性を検討し、ノンパラメトリックな手法に基づいた信頼性の高いフォトクロミック分子の分子設計指針を得ることを目指した。場の量子論に立脚した SOPPA, CCLR 法をベンゼンやナフタレンの励起エネルギーの計算に用いた報告はあるが [28]、メロシアニン色素に適用した例は未だ報告されておらず、RPA より高次の摂動項の取り込みがメロシアニン発色系の励起エネルギーにどれほど影響するかは非常に興味深い。SOPPA や CCLR は基底状態からの線形応答の形で励起エネルギーを算出することができ、高精度量子化学手法である多参照多体摂動論のように基底状態と励起状態を別々に最適化する必要がないという優れた特徴を持っている。本計算で用いた分子構造は、スピロオキサジンの開環型が TTC (Trans-Trans-Cis) と呼ばれるケト型平面構造である報告 [5] に従い、Cs 対称下で B3LYP/cc-pVDZ による最適化構造を採用した。

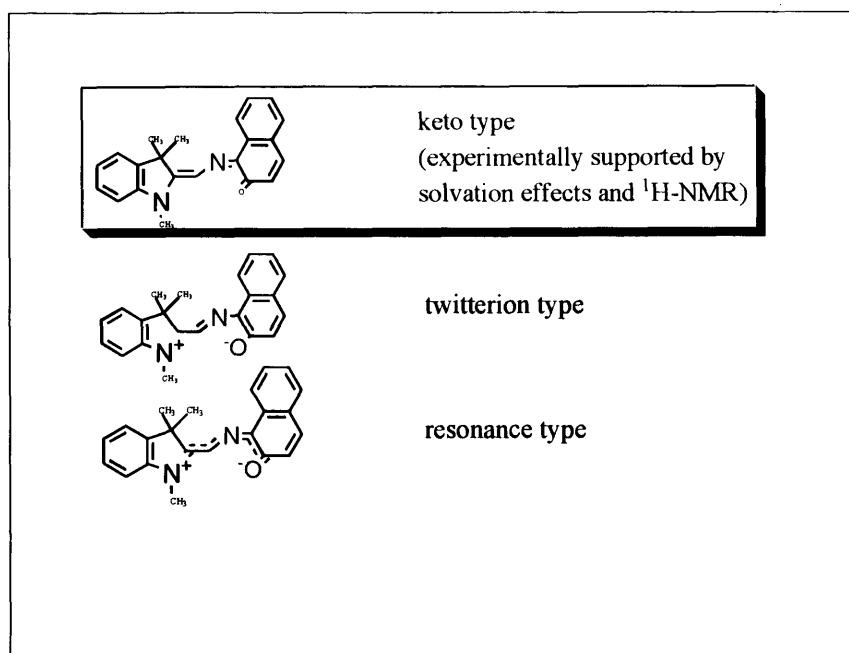


図 4.18 スピロオキサジンの電子構造 [5]

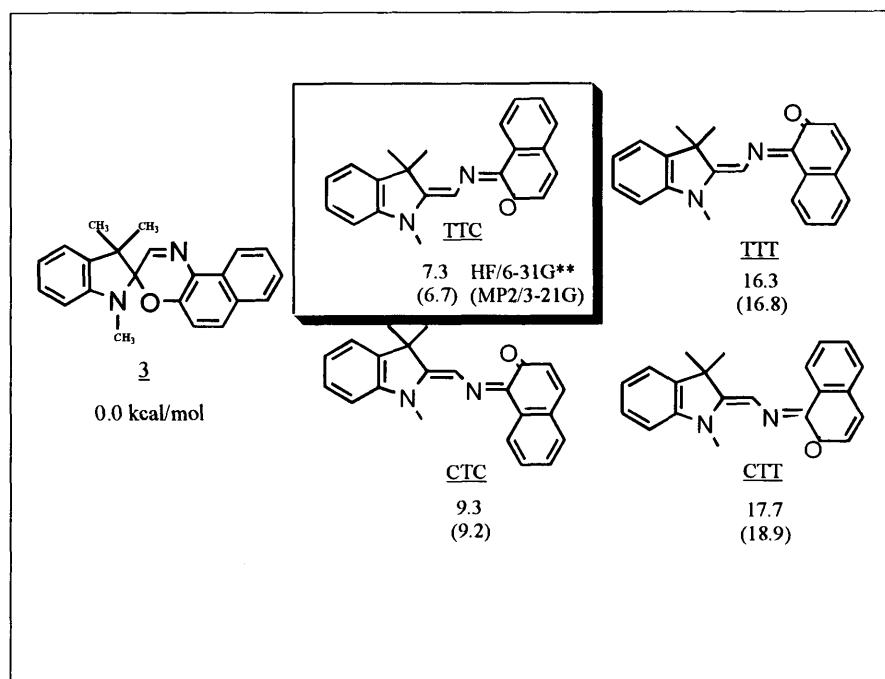


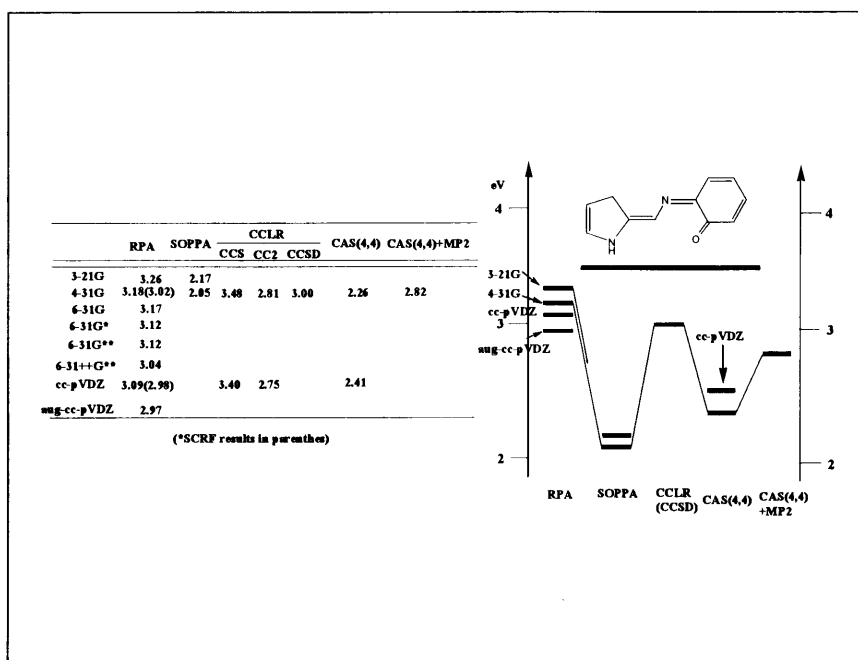
図 4.19 スピロオキサジンの各構造異性体とその相対安定性 [5]

主電子配置がケト型であることから、この系は閉殻電子構造をしており、Hartree-Fock 単一配置から出発するシンプルな手法が信頼性の高い計算結果を



与えると期待された。まず、基底関数の励起エネルギーに及ぼす影響を調べるため、側鎖を取り除いた前述のモデル分子 (MOL0) について、基底関数を 4-31G から aug-cc-pVDZ まで変化させて RPA による予備的計算を行った。

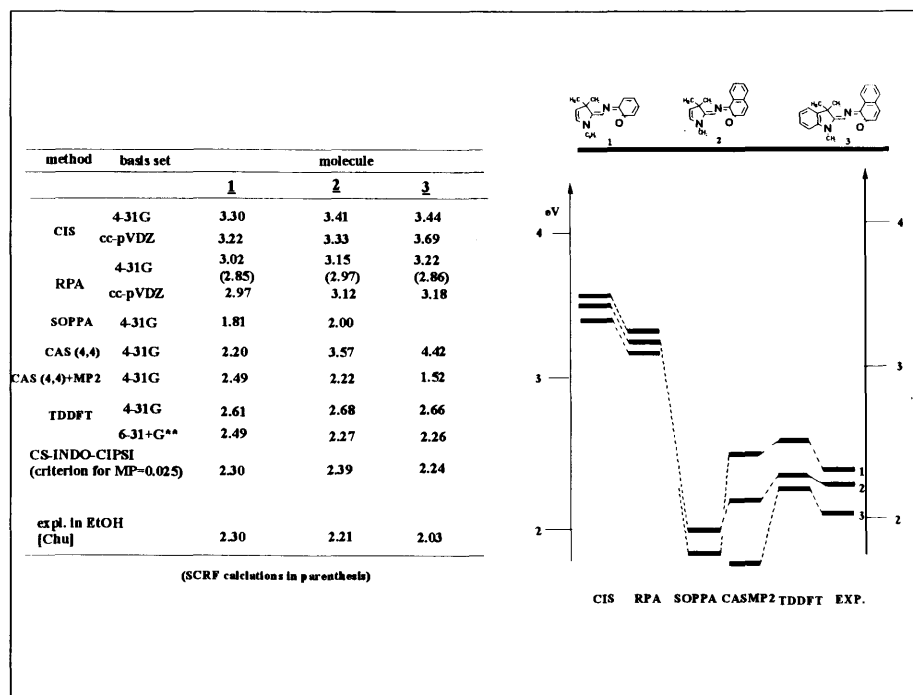
表 4.3 開環型スピロオキサジンモデル分子 (MOL0) の  $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギー



RPA/cc-pVDZ と RPA/aug-cc-pVDZ で 0.12eV の差があることから、この励起に関しては diffuse な基底関数の影響が無視できないことが分かる。SOPPA, CCLR(CCSD), CASSCF(4,4) は RPA の結果を 1eV 程度補正しており、これらはより実測値に近いと推定されるが、計算コストのため、4-31G を用いた計算のみ実行した。MP2 補正には基底関数の質が大きく影響することが知られており、SOPPA の電子配置が MP2 波動関数であることを考えると大きな基底関数を用いた再検証が将来的に必要と思われる。SOPPA に関しては影響が小さいと思われる内殻軌道(炭素と窒素の 1s)を凍結させて計算を行った。

次に実在の分子 (MOL1, MOL2, MOL3) について、同様の一連の計算を行った。

表 4.4 各スピロオキサジンモデル分子 (Mol1, Mol2, Mol3) の  $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギー



CIS, RPA は実測値を大幅に上回る励起エネルギーを与えたが、SOPPA, CASMP2 は実測値と満足する一致を与えた。SCRF 法による溶媒効果を取り込んだ計算により、 $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギーはさらに 0.17-0.36eV 程度補正されることが明らかになった。SOPPA において、基底関数の貧弱さが計算結果に影響している可能性があるが、SOPPA/3-21G および SOPPA/3-21G++ の差が 0.08eV と小さいことから diffuse な基底関数の影響が小さいこと、RPA/4-31G と RPA/aug-cc-pVDZ の差が 0.29eV 程度であることを考えると、基底関数の影響は副次的であると推測される。基底関数への小さな依存性については、スピロオキサジンの開環型が典型的なメロシアニン型電子構造であり、 $\pi-\pi^*$  吸収が塩基性複素環窒素の非共有電子対からマレイミド環内のカルボニル酸素への分子内 CT による valence 励起に由来することから、Rydberg 励起状態の記述に重要である diffuse な基底関数の重要性が低いことから予想される。また、SOPPA 波動関数の解析からモデル分子には 11% の二電子励起配置が混在していることが分かった (後述の MS-CASPT2 による解析と比較)。これは当初のケト型電子構造の楽観的予想と反するものであり、この系の複雑な電子状態を反映している。SOPPA の理論的境界を改良する

## 方法として

- (1) 多配置参照関数から出発する
- (2) 摂動展開を三次以上まで拡張する (TOPPA, QOPPA…)
- (3) 分極伝播演算子の展開として一電子励起演算子だけでなく二多電子励起以上の演算子も含める

などが今後必要と思われる。本計算に関して注目される点は、 $\pi$  共役系の大きさと  $\pi$ - $\pi^*$  吸収波長の相関である。 $\pi$  共役の拡大に伴う長波長化は、CASSCF では再現されず、CASMP2 と TD-DFT のみで再現された。この結果は、streptocyanine に対する CASSCF と CASPT2 計算の両方で vinylene shift が定性的に再現された [29, 30] ことと比較すると興味深い。Strepto cyanine/merocyanine とフォトメロシアニンで CASSCF のパフォーマンスが異なることは興味深く、ポリメチン色素の分子設計には  $\sigma$  電子再配置効果を取り込んだより高度な電子相関の考慮が必要なことが示唆される。TDDFT 計算では、 $S_1 \leftarrow S_0$  励起は  $n \rightarrow \pi^*$  ( $(\text{HOMO}-1) \rightarrow \text{LUMO}$ ) で記述される弱い吸収であり、 $\pi \rightarrow \pi^*$  励起にも ( $(\text{HOMO}-1) \rightarrow \text{LUMO}$ ) が大きく混入している。DFT 計算においては、単一電子配置を用いて多配置状態を記述する事情から、異常な電子配置の混入が見られることがある。しかし、 $\pi$  共役系の伸張と  $\lambda_{\text{max}}$  の長波長シフトの相関は TDDFT においては良く再現されている。CS-INDO-CIPSI の結果は実験値との絶対的一致は優れているものの、(MOL2) の  $\lambda_{\text{max}}$  を最も短波長側に誤って予測した。計算の高速性と ZINDO を上回る計算精度を考慮すると今後有望な手法と考えられる。今回の計算では、RPA 計算のみ SCRF 一点計算による溶媒効果の考慮を行っているものの、SCRF 構造最適化計算を行っていない。RPA の結果から溶媒効果は無視できるほど小さくないことが示唆され、溶媒中での溶質分子の構造変化に伴う影響まで考慮した計算が将来的に必要と思われる。

## 4-5 まとめ

本章において、フォトクロミック反応の準安定状態として現れるメロシアニン発色系を有する開環型スピロオキサジン類について、その可視部最大吸収波長を各種分子軌道計算によって予測し、理論的分子設計の有効性について検討した。基底関数の大きさは不十分なものの、電子相関の影響についてある程度踏み込んだ考察を行った。

4-2 および 4-3 において、スピロピラン・スピロオキサジンの電子状態の NRT 解析を行い、両者の電子状態の違い（ケト型、双性イオン型、共鳴型の重み）に基づき、顕著なフォトクロミック反応繰り返し耐久性の違いの解釈を試みた。まず 4-2 では、ポリメチン鎖の両端を短縮した strepto cyanine/merocyanine モデル (I, II) に対して NRT 解析を行ったが、両者に顕著な違いは見られなかった。次に 4-3 では、両端の環構造まで考慮したより実在系に近いモデル化合物 (III, IV) を用いた。両端のヘテロ環を考慮するとケト型の重みが顕著に低下し、streptocyanine/merocyanine は簡略モデルとして不適切であることが明らかとなったが、両者に決定的な違いは見出せなかった。スピロピラン・スピロオキサジンの繰り返し耐久性の違いを電子状態の違いのみに帰することは困難で、一重項酸素の攻撃を受けた際の中間体の相対安定性なども考慮する必要があることが示唆された。

4-4 において、開環型スピロオキサジンの  $S_1 \leftarrow S_0$  励起エネルギーを各種分子軌道計算によって予測し、その予測精度を検討した。分子構造と吸収スペクトルの相関上興味もたれる  $\pi$  共役の拡大に伴う  $S_1 \leftarrow S_0$  吸収の長波長シフトは、CASMP2 と TD-DFT のみで再現された。この結果は、Buss らの streptocyanine に対する CASSCF/CASPT2 計算で vinylene shift が定性的に再現された事実とは対照的である。Streptocyanine/merocyanine とフォトメロシアニンで CASSCF のパフォーマンスが異なることは興味深く、ポリメチン色素の分子設計には  $\sigma$  電子再配置効果を取り込んだより高度な電子相関への配慮が必要なことが示唆される。また本研究は、場の量子論に立脚した SOPPA, CCLR 法をメロシアニン色素に適用した最初の例である。これらの手法は基底状態からの線形応答の形で励起エネルギーを算出することができ、基底状態と励起状態を別々に最適化する必要がないという

長所を持っている。SOPPA の結果は、RPA の励起エネルギー過大見積りを正しい方向へ補正し、4-31G という小規模な基底関数にも関わらず、その有用性が示唆された。単参照配置を用いる TD-DFT の予測値と実験値との一致は良好で、実用的にも満足できる予測精度である。ただし、交換相関ポテンシャルを通じて、多参照配置の効果をどのように取り込んでいるかは今後の理論的發展を待たなければならない。半経験的分子軌道計算である CS-INDO-CIPSI 法は、実験値との絶対的一致は優れていたものの、 $\pi$  共役の拡大に伴う長波長シフトは再現できなかった。ただし、非経験的分子軌道計算では困難な励起状態の多配置参照 CI 計算をコンパクトな計算コストで実行できる利点から、励起状態の解析において今後有力な手法になると期待される。

実用性（高いフォトクロミック繰り返し耐久性）の観点から、本章ではスピロオキサジン類を対象を絞って解析したが、同様の理論的解析はスピロピランを元とする他のフォトクロミック発色系でも可能である。基本骨格への置換基効果を含めた色彩と分子構造との定量的相関の解析には、従来、化合物ごとに特殊なパラメーターセットの変更を行った ZINDO 法などの半経験的手法が主役であった。

しかし現在では、小規模系に対しては CASPT2 等の多配置参照摂動法が実用領域に達している。第 6 章 6.6.2 に示すとおり、モデル分子 (MOLO) について、最も信頼性が高いと期待される SA-CASSCF/MS-CASPT2 の STO-3G 計算結果では、二電子励起が大きく寄与する特異的な  $S_1$  状態が現れた。ただし、この寄与は基底関数を ANO-S に改善すると顕著に小さくなり、HOMO $\rightarrow$ LUMO 一電子励起配置が  $S_1$  状態の主成分となった。計算コスト上の制約のため、本研究の SA-CASSCF/MS-CASPT2 計算では、基底関数の精度、CAS 空間の選択、Valence-Rydberg 混合の適切な扱い等に若干問題を残しているものの、 $S_1 \leftarrow S_0$  遷移エネルギーとその遷移性格 ( $\pi \rightarrow \pi^*$  HOMO $\rightarrow$ LUMO) を適切に表現していると考えられる。

実在分子 (MOL1, MOL2, MOL3) のような比較的大きな系に対しては、TD-DFT によって信頼性の高い予測が可能である。今後は従来の半経験的分子軌道法に替わって、パラメーター依存性が小さく理論的に明快な TD-DFT 法が主力になってゆくと期待される。

## 参考文献

1. 近代めがね6月号. pp 160 (近代光学出版, , 1982).
2. Young, J.-M. *Optical World*. 12, pp 72 (1983).
3. *PERFALIT COLORMATIC カタログ*. (ローデンストック社)
4. Rickwood, M. & Marsden, S.-D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 246, 17 (1994).
5. Nakamura, S., Uchida, K., Murakami, A. & Irie, M. *J. Org. Chem.* 58, 5543 (1993).
6. 入江正浩. *有機フォトクロミズムの化学季刊化学総説 No. 28*. (学会出版センター, 1996).
7. Barone, V. & Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* 102, 1995 (1998).
8. Jacques, P. *J. Phys. Chem.* 90, 5535 (1986).
9. Baraldi, I., Brancolini, F., Momicchioli, F., Poterini, G. & Vanossi, D. *Chem. Phys.* 288, 309 (2003).
10. Zerbretto, F., Monti, S. & Orlandi, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 80, 1513 (1984).
11. Malatesta, V., Ranghino, G., Romano, U. & Allegrini, P. *Int. J. Quant. Chem.* 42, 879 (1992).
12. Malatesta, V., Longo, L., Fusco, R. & Marconi, G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 246, 235 (1994).
13. Pommier, H., Samat, A., Rajzmann, M. & Pepe, G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 246, 241 (1994).
14. Samat, A., Garros, G., Pommier, H., Pepe, G., Guglielmetti, R. & Rajzmann, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 298, 21 (1997).
15. Yurtsever, M. & Ustamehmetoglu, B. *Int. J. Quant. Chem.* 75, 111 (1999).
16. Abe, Y., Nakao, R., Horii, T., Okada, S. & Irie, M. *J. Photochem. Photobiol. A*, 95, 209 (1996).
17. Maeda, S., Mitsuhashi, K., Osano, Y.-T. & Ito, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 246, 223 (1994).
18. 中村振一郎. *コンピューター化学部会資料 (近畿化学協会)* 2, 9 (1988).

19. Germain, A. & Millie, P. *Chem. Phys.* 219, 265 (1997).
20. Foresman, J.-B., Pople, J.-A. & Frisch, M.-J. *J. Phys. Chem.* 96, 135 (1992).
21. Dunning T-H, J. & Mckoy, V. *J. Chem. Phys.* 47, 1735 (1967).
22. Oddershede, J., Joergensen, P. & Yeager, D.-L. *Comput. Phys. Rep.* 2, 33 (1984).
23. Oddershede, J. *Advences in Quantum Chemistry.* 11, pp 275 (Acedemic Press, 1978).
24. Pedersen, T.-B. & Koch, H. *J. Chem. Phys.* 106, 8059 (1997).
25. Roos, B.-O. *Advences in Chemical Physics: Ab initio methods in quantum chemistry 2.* (Wiely, 1987).
26. Bernardi, F., Bttoni, A., Field, M.-J., Hiller, I.-H., Robb, M.-A. & Venturini, A. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3050 (1988).
27. *Dalton, "An electronic structure program, Release 1.0 (1997)", written by T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jorgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Agren, T. Andersen, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. Saue, P. R. Taylor, and O. Vahtras*
28. Enevoldsen, T., Jensen, H.-J. & Oddershede, J. *J. Chem. Phys.* 105, 5886 (1996).
29. Buss, V., Schneider, M. & Fuelscher, M. *Angew. Chem. Int Ed. Eng.* 40, 3189 (2003).
30. Schneider, M., Buss, V. & Fuelscher, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3906 (2001).

## 第5章 まとめ、今後の展望と課題

計算コストと予測精度の両立は、理論化学の実践的有効性の根幹となる重要な要素の一つである。近年、電子計算機の高速度化とダウンサイジングの恩恵を受けて定量的精度の高い量子化学計算が身近になり、触媒設計やドラッグデザイン分野において、電荷密度分布、分子軌道分布、反応性予測などに広く用いられるようになってきた。その中でも、電子スペクトル予測は、色素の分子設計という工学的応用重要性の観点のみならず、各時代の最新理論の格好の検証対象としても長い歴史があり、今後も新理論の提出に伴ってその有効性の検証対象として用いられると考えられる。実験化学が要求する解析精度と予測信頼性に応える手段として他の化学分析手段と伍するレベルに達することが理論化学の到達点であるとすれば、本研究はこのような理論化学の発展途上のささいな一里塚であるという位置づけもできるかもしれない。

本研究では、色素の分子設計における実験と理論を融合することで新規色素の開発につながる定量的知見を得ることを目標とした。2004年現時点において、パーソナルワークステーション上で実行可能な実用性に優れた各種量子化学計算手法を用いて、メロシアニン発色系を分子内に有する新規機能性色素およびフォトクロミック分子スピロオキサジンの発色型（フォトメロシアニン）の分子設計に焦点を当て、その有効性を検証した。従来、実用サイズの機能性分子に対しては、計算コストの制約のため PPP, ZINDO 等の半経験的手法を用いるか、大型コンピューターによる力技に頼らざるを得なかった。本研究では、色素の色彩を決定する可視部  $\pi$ - $\pi^*$  吸収波長の予測に関して、従来の主手法である半経験的分子軌道法 ZINDO と比較しつつ、予測信頼性と計算コストのバランスの観点から、諸手法（TD-DFT 法、分極伝播演算子法、CS-INDO-CIPSI 法、TD-DFT 法）の有用性を明らかにした。電子相関の影響が大きいため信頼性の高い予測が困難な励起エネルギー予測において、これら諸手法の特性を明らかにしたことは、機能性色素の理論的分子設計の観点から工学的にも有意義であると考えられる。



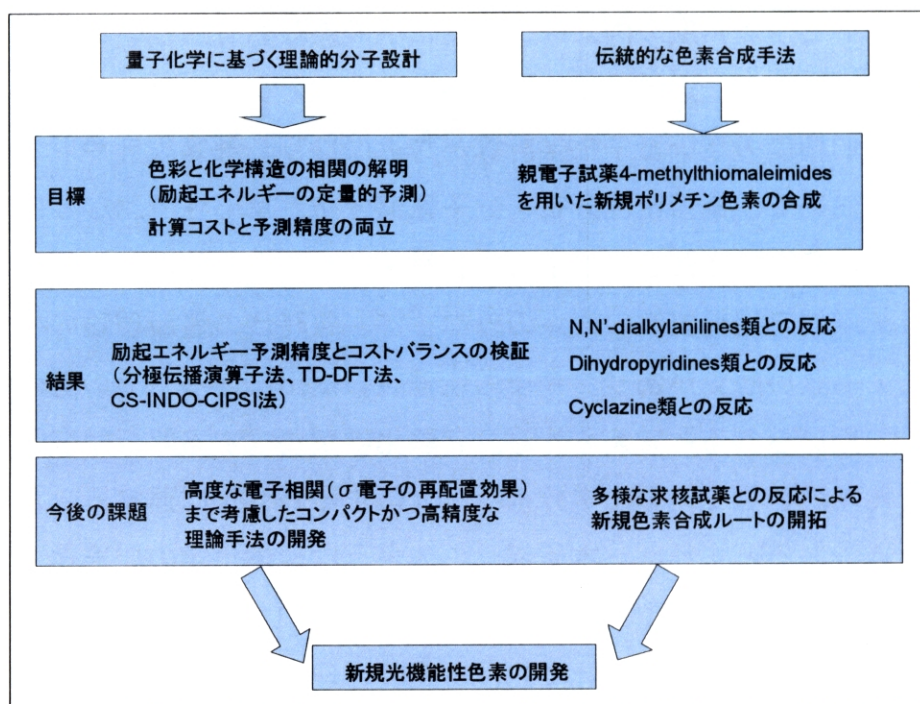


図 5.1 新規機能性色素開発における合成化学と計算化学の協力

## 5-1 各章の概要

TD-DFT は適用汎用性、予測精度、計算コストについてバランスが取れており、伝統的な波動関数ベースの手法にとって代わる有力な実用ツールであることが示された。単なる実験結果の再現にとどまらず未知分子のデザインに積極的に貢献することが最終的な理論化学の役割である。

第2章では、親電子試薬としての反応性が未解明であった 4-メチルチオマレイミドと (1) *N,N*-ジアルキルアニリン類 (2) シクラジン類 (3) 1,2-および 1,4-ジヒドロピリジン類との反応から得られる新規色素の合成を行い、その吸収スペクトルを測定し、機能性色素としての工学的応用に向けた基礎データを収集した。さらに可視部  $\pi-\pi^*$  吸収波長 ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) を各種分子軌道計算で見積もった。TD-DFT 法を用いた結果、予測値が実験値を系統的に短波長予測することを見出した。この系統的誤差に補正を行うことで、機能性色素の分子設計に

TD-DFT が有効であることを明らかにした。また、マレイミド環の一方のカルボニル基をチオカルボニル化することによって観測される  $\pi$ - $\pi^*$  吸収の長波長シフトが TD-DFT 計算に基づき理論的に再現できることを明らかにした。単なる実験結果の再現にとどまらず未知分子のデザインに積極的に貢献することが最終的な理論化学の役割である。この視点から、2つのカルボニル基をチオカルボニル化した未知新規化合物 (5d) の可視部  $\pi$ - $\pi^*$  吸収波長に TD-DFT を適用し、近赤外 AlGaAs 半導体レーザーの発振領域 780 nm に達する熱および光安定性に優れた光情報記憶デバイス材料として有力であることを理論的に予測した。目標化合物の合成を現在検討中である。また、非経験的分子軌道法に基づく高精度電子状態計算がなされていなかった [2.2.3] シクラジン骨格について、State-Averaged CASSCF/Multi-State CASPT2 計算を行い、 $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギーの定量的再現および  $S_1$  状態の性格 ( ${}^1B_2$ ) を明らかにした。

第3章では、ニトロケテンジチオアセタールとアリールアセトニトリルの反応によって得られたアリールマレイミド類の電子スペクトルおよび発光スペクトルを測定し、そのうちの幾つかに溶液、固体両状態からの強い蛍光を見出した。合成化学上の新知見として、アリールマレイミドのシス/トランス体の立体制御が亜鉛による還元条件を注意深く選ぶことで達成されることを明らかにした。さらに、発光特性の理論的解釈を目的として半経験的分子軌道計算 (AM1-SDCI) を行い、基底状態および数個の低い一重項・三重項状態のエネルギー曲面をアリール基のねじれ角をパラメーターとして求めた。その結果、 $S_1$  状態は対称禁制になっており、対称許容な  $S_2$  状態への励起後、 $S_2$  状態と他の一重項・三重項状態とのエネルギー差が大きいため他の励起状態との相互作用による失活確率が小さく、効率的な  $S_0 \leftarrow S_2$  発光が起こることが示唆された。

第4章では、開環型スピロオキサジンの電子構造がフォトメロシアニンであることに注目し、各種量子化学計算手法により、 $S_1 \leftarrow S_0$  励起エネルギーの予測を行った。さらに、スピロオキサジン類の顕著な繰り返し耐久性の原因を理論的に解明することおよびスピロオキサジンの主電子状態が双性イオン型ではなくケト型だとする実験的示唆を理論的に検証することを目的として、スピロピラン系との電子状態の比較を NRT 解析により行った。直鎖状の strepto-merocyanine モデルでは両者 (I, II) に明確な違いは見られなかったが、

カルボニル基側の芳香環まで考慮したモデルフォトメロシアニン(III, IV)との間で NRT に明確な違いが現れ、strepto-merocyanine モデルでは、一般的なメロシアニン発色系の電子状態を適切に表現するには不十分であることが示唆された。現時点ではメロシアニン系の精密量子化学計算は報告がなく、シアニン系においても Buss らによる直鎖状の strepto-merocyanine の報告のみ[1]であることを考えると、メロシアニン発色系の電子状態の定量的把握に芳香環の影響を含めることが本質的に必要である点を見出したことは意義があると思われる。 $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギー計算については、応答理論に立脚した二次分極伝播演算子法 (SOPPA/4-31G) を用いると実験値に非常に近い予測を与えることがわかった。これは従来の一次分極伝播演算子法 (RPA) が励起エネルギーを過大評価する傾向があるのとは対照的である。SOPPA は数値アルゴリズム的には MP2 と同等の計算規模であり、SOPPA で考慮されている電子相関が励起エネルギーに及ぼす影響についてより大きな基底関数を用いた計算に興味をもたれる。また、開環型スピロオキサジン (フォトメロシアニン) において、CASSCF レベルでは  $\pi$  共役系の伸張による長波長シフトが再現されないことが明らかになった。これは、strepto-cyanine において CASSCF レベルで vinylene shift が再現されていることとは対照的で、フォトメロシアニンの  $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギーについて  $\sigma$ - $\pi$  電子相関 ( $\sigma$  電子再配置効果) が本質的な影響を及ぼしていることを意味している。一方、TDDFT ではこの長波長シフトが再現された。TDDFT に対するこの知見は、今後より複雑なポリメチン色素の分子設計に TD-DFT が有効であるという楽観的期待を抱かせるものである。

## 5-2 今後の展望および課題

最初に合成化学的な立場から課題と展望を述べる。本研究では 4-メチルチオマレイミドおよびケテンジチオアセタールを新規な色素合成のための新電子試薬として用いた。これらは、その分子内極性エチレン部位が特異的な反応性の本質となっており、1,3-双極子付加や Michel 付加をはじめとする反応が報告されている。しかしながら、このような興味深い性質にも関わらず、色素合成の中間体という視点からの系統的報告はなされていなかった。本研究で示したとおり、他の各種求核試薬との組み合わせによって、新規ポリメチン型色素の構築単位として様々な合成上の展開が可能である。反応条件は酢酸中で加熱攪拌するというシンプルなものであり、脱気、無水条件、加圧、温度制御等において特殊な技巧を必要とせず、化学的にも安定で低毒性である点などは、親電子試薬として優れた性質である。このような特色はまだ十分に認識されておらず限られた範囲でしか使用されていないが、今後は新規色素の合成に有用性を増すものと期待できる。

次に合成化学との融合という視点からみた計算化学の課題と展望について述べる。色素の基本性能である色彩の予測は、量子化学の格好の適用対象としてその黎明期から長い歴史を有しているが、計算コストと色彩予測精度を満たす実用性の高い手法は未だ確立されているとは言い難い。本論文では、このような見地から、電子相関効果のために定量的予測が難しい  $\pi$ - $\pi^*$  吸収波長の予測問題について、計算コストと予測精度のバランスを意識した実用性に留意して、種々の量子化学的手法を試みた。 $\pi$ - $\pi^*$  吸収波長の予測は量子化学の中心的課題の一つであるが、実用的見地からみると、電子相関問題に関連する計算コストのために非経験的分子軌道法による正面からのアプローチは難しく、PPP や ZINDO のような半経験的分子軌道法に対して、研究者の経験によって蓄積された独特のパラメーターフィッティングを行って予測を行うことが未だに主流となっている。しかし現代および将来の計算機の発展を考慮すると、本研究で SA-CASSCF/MS-CASPT2 計算を行った [2.2.3] シクラジンやスピロオキサジンのような典型元素十数個程度の多原子分子であれば、今後のコンピューターの高速化により、 $\pi$ - $\pi^*$  遷移に伴う内部の  $\sigma$  価電子の再配置効果まで考慮した多参照

多体摂動法 (CASPT, MRMP) のような高度な電子相関を取り込める定量的予測法がより身近になると考えられる。4章で明らかにされたように、フォトメロシアニンで観測される  $\pi$  共役伸張に伴う  $\pi$ - $\pi^*$  吸収波長の長波長シフトといった基本的現象でさえも、内殻  $\sigma$  電子の再配置効果のような高度な電子相関を考慮することなしでは定量的に再現できないという知見は、より大きな実用的分子サイズの色素の理論的分子設計についての楽観的見通しに疑問を投げかける。多参照多体摂動法の計算アルゴリズム上、CAS 空間の拡張に対して計算量が爆発的に増加することが背景にあるためである。このことから、生体高分子を始めとしたより大きな計算対象の光化学反応に対して電子相関を適切に考慮した量子化学的アプローチを行うためには、幾つかの理論的ブレークスルーが今後必要であろう。たとえば、本研究で用いた二次分極伝播演算子法 (SOPPA) は、基底状態と励起状態を別々に最適化する必要がないという優れた特徴を有しており、より高次の 3 次以上の摂動展開 (Third Order PPA : TOPPA) や多電子配置を参照とする手法 (Multi-Configurational PPA : MCPA) の開発によって、今後の発展が期待される。また、本研究で頻繁に用いた TD-DFT 法は、計算のコンパクト性と高い予測信頼性をある程度両立させており、交換相関ポテンシャルの系統的改善により中規模~大規模分子系について電子スペクトル予測の中心的存在になると期待される性能を示している。分極伝播演算子法同様、基底状態と励起状態の別々の最適化を必要としない利点、correlation cusp 条件を満たすため多体摂動法や分極伝播演算子法のように大きな基底関数を必要としない利点 [2, 3] に加えて、電子相関の中身が詳細に解析されれば、従来の半経験的分子軌道法の曖昧なパラメーターに頼った理論的曖昧さを回避し、オーソドックスな高精度かつ大規模量子化学手法の計算コストの困難も解決して、分子設計への応用可能性に関する飛躍的進展が見込める。第4章で示したフォトメロシアニンの  $\pi$ - $\pi^*$  吸収の長波長シフトを TD-DFT が的確に予見したことは、 $\sigma$  電子再配置効果を TD-DFT で考慮できる可能性を示唆しており、この見通しに希望を与える。DFT で欠落している静的電子相関を考慮するため、多配置へ拡張した定式化も試みられている [4-6]。DFT ではあらかじめ動的電子相関が考慮されているため、Hartree-Fock 近似から出発する多配置計算のように、動的相関を考慮するための莫大な CI 展開を必要としない期待もあり、今後の発展が興味深い。

TD-DFT の励起状態への適用可能性にも興味を持たれる。第3章で示した TD-DFT による発光波長予測は現時点では定量的には不満足ではあるものの、励起状態の計算は現代の伝統的量子化学手法が苦手とする点を考慮すると、TD-DFT の今後の活躍が期待される。

半経験的分子軌道法の発展にも注目すべき点がある。第4章で用いた CS-INDO-CIPSI 法は、NDDO 近似の回転障壁問題に対して混成原子軌道をあらわに考慮することによって SCF レベルで明快な理論的根拠に基づく改善を行うと同時に、 $\sigma$  電子の再配置効果を含めた電子相関については多配置参照型 CIPSI 法により取り込んでおり、従来の半経験的手法では曖昧であった電子相関の中身を明確にしている点で注目に値する。この手法は、今後 TD-DFT と並んでもっと多様な問題に適用されるポテンシャルを有していると考えられる。励起状態の各種二電子積分についての理論的に明快なパラメーターフィッティングがなされれば、励起状態の計算に対しても有効であると期待される。

以上、合成化学として利用する価値のある計算化学、という視点から計算化学の現状と今後の課題を含めた展望をまとめた。目を見張るようなコンピューター資源の拡大は、従来では手の届かない計算化学をますます身近なものとし、さまざまな分野で計算化学との融合が急速に進んでゆく。その過程で重要なのは、計算化学の視点のみに限定されたアプローチではなく、それぞれの分野での実際の実用性という視点からのアプローチであろう。本論文は、本章の最初で述べたように、色素化学と計算化学との融合を目指して、実際的な機能性色素開発をこの視点から検証したものである。色素化学と計算化学のいっそうの融合を進めてゆく上で、実用性という視点からの絶えざる検証が今後とも不可欠であり、本論文がその一助となれば幸いである。

## 参考文献

1. Buss, V., Schneider, M. & Fuelscher, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 3189 (2003).
2. Kato, T. *Commun. Pure. Appl. Math.* **19**, 151 (1957).
3. Kutzelnigg, W. *Advances in Quantum Chemistry.* **36**, (Academic Press, 1999).
4. Takeda, R., Yamanaka, S. & Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett* **366**, 321 (2002).
5. Grimme, S. *Chem. Phys. Lett.* **259**, 128 (1996).
6. Grimme, S. & Maletzke, S. *J. Chem. Phys.* **111**, 5645 (1999).