18p-PA1-6

水中メチルレッドの UV/Vis 吸収の TDDFT による解析

Density Functional Study on Structures and Ultraviolet/Visible Spectra of Methyl Red in Water

室工大 ○木下絵梨、布田幸誠、北 健二、矢野篤子、矢野隆治

Muroran Inst. of Tech. Eri Kinoshita、Yoshinobu Fuda, Kenji Kita, Atsuko Yano, Ryuzi Yano

E-mail: ryie1@mmm.muroran-it.ac.jp

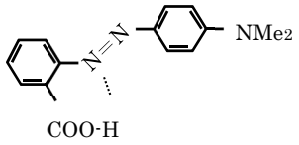

図 1．　MR の構造

中性形メチルレッド（MR:図 1）の水中における UV/Vis スペクトルには、有機溶媒中では見られない肩(~550nm)がある（図 2）。溶媒の誘電率が異なれば、COO^-基と N=N 基との相互作用の大きさが変化する。この吸収の肩は、COO^-基と N=N 基の塩基性の大小関係が有機溶媒中と水中で逆転するため生じると考えられている[1,2]。即ち、有機溶媒中の中性形MRは COOH と N=N を持つのに対し、水中のMRは COO^-と NH－N を持つ。この構造の違いのため吸収の形が異なると考えられてきた[1]。

この考えに基づき、C-PCM 法でシクロヘキサンと水の溶媒効果を加えて、DFT/B3LYP/6-31+G(d)でMRの塩基形、中性形、酸形の構造を最適化し、TDDFT 法で基底状態から励起状態への遷移エネルギーを計算したところ、他の構造の吸収は再現できたが、中性形 MR の肩の部分の吸収は再現できなかった。

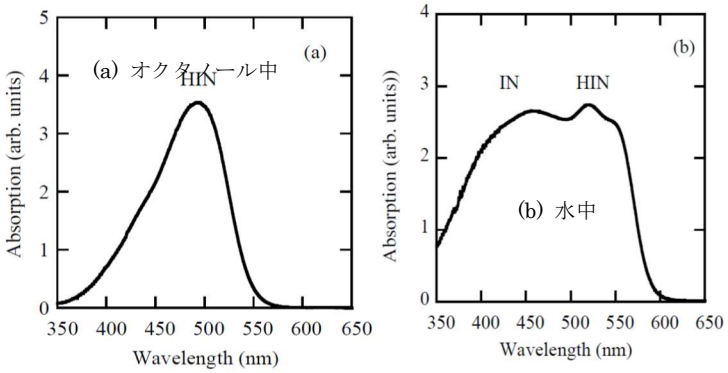

図 2.　MR の UV/Vis スペクトル

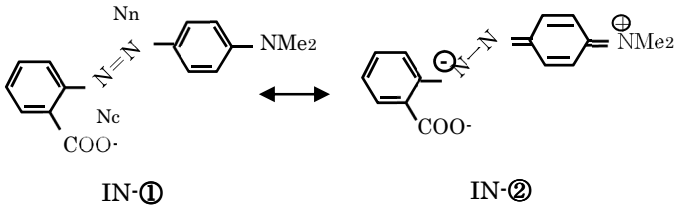

図 3.　MR の塩基形構造

従来、電子放出基の NMe2 基との共鳴により Nc は Nn より負になる（図３）と考えられてきた。ところが Mulliken, Löwdin の２つの方法を用いた原子電荷の計算結果では、Mulliken 法では Nn は Nc より大きな負電荷を持ち、Löwdin 法でも Nc は Nn とほぼ同じ負電荷を与えた。

これまで、水中MRの中性形は H が Nc に結合する形をとると考えられてきた。しかし原子電荷の計算結果は H が Nn と結合する可能性を示唆するため、構造.２のMR(図４)を最適化した。この構造では COO-を持つ環との共役が増え、肩にあたる部分の吸収波長（～550nm）が再現された。Hessian 解析により、構造.2 が水中で安定構造であることも確認した。さらに、分子間H結合がないため、構造.2 は電子エネルギー（基底状態のエネルギー）が 16.9kcal/mol だけ構造.1 より高いため、室温で存在する割合は構造.1 より小さい。水中ではこの 2 つの構造が共存するため、水中での吸収に肩が生じると考えられる。

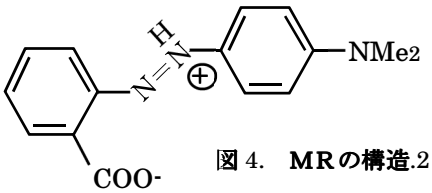

図 4.　MR の構造.2

[1] Drummond, C. J.; Grieser, F.; Healy, T. W, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*. **1989**; 1, 85(3): 561-578.

[2] Ross, W. C. J.; Warwick, G. P, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1719-1724.

© 2014 年　応用物理学会