

分子・物質合成プラットフォームにおける利用成果

縮環 π 電子系化合物の励起状態構造およびエネルギー計算^a名古屋工業大学高木幸治^a

【目的】

これまでに申請者は、電子ドナー性やアクセプター性の置換基を有する縮環 π 電子系イミダゾリウム化合物について、蛍光スペクトルが置換基によって異なる溶媒依存性を示すことを実験的に明らかにしている。本課題では、理論計算を用いて、特に励起状態における最安定構造やフロンティア分子軌道、また双極子モーメントを算出することを目的とする。

【成果】

縮環 π 電子系イミダゾリウム化合物のカチオン骨格 (Fig.1) に対し、SAC-CI法による高精度な量子化学計算を気相中および有機溶媒中 (1,4-ジオキサンとアセトニトリル、PCM SAC-CI法による) で行った。基底状態において、イミダゾリウム化合物 (3'-CIと5'-CI) では、1A状態がより低いエネルギーとなった一方、ベンズイミダゾリウム化合物 (6-CIと7-CI) では、1B状態が安定化されることが分かった。基底状態と励起状態の双極子モーメントの差を計算した結果、6-CIは強い電子求引基をもつ5'-CIや7-CIと同等の値を与え、同化合物が大きな電荷移動 (CT) 性を有していることが示唆された。さらに、6-CIについては、気相中では1A状態が低エネルギーであるが、溶媒極性の増加につれ1B状態が低エネルギーシフトを起こすという興味深い結果を得た (Fig.2)。これらの理論計算結果は、実験事実を良く反映するものであり、SAC-CI法がイオン性 π 電子系化合物の励起状態を予測する有力な手段であることが証明された。本成果は、2014光化学討論会にて口頭発表し、欧文学術雑誌に掲載¹された。

1, K. Takagi, K. Kusafuka, Y. Ito, K. Yamauchi, K. Ito, R. Fukuda, M. Ehara, *J. Org. Chem.* 80, 7172-7183 (2015)

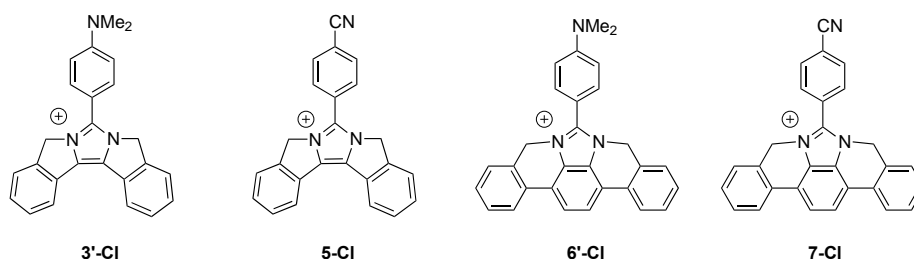
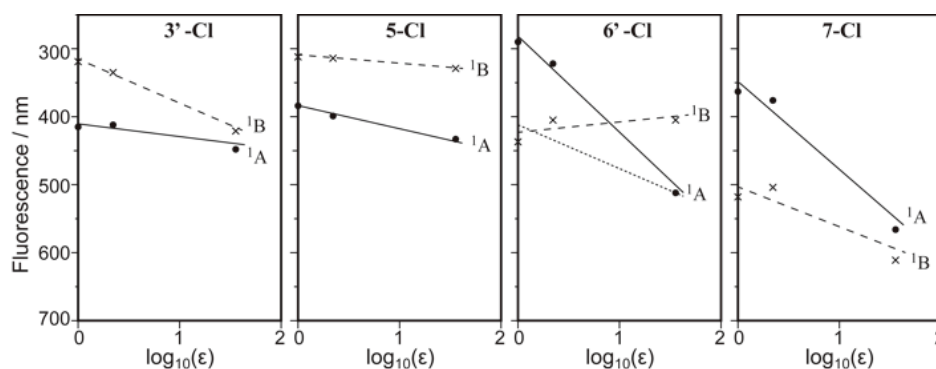


Fig.1 Structure of compounds for calculation

Fig.2 Solvent dependence of fluorescence wavelengths with respect to the logarithm of the dielectric constant of solvent (ϵ).