

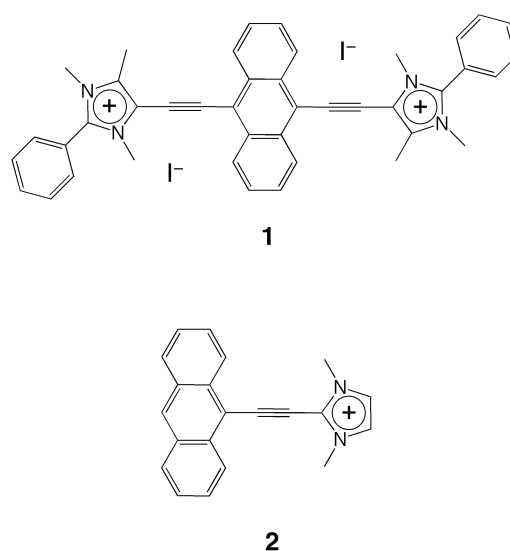
2P034

イミダゾリルエチニル基を有する アントラセン誘導体の DFT 計算

(産総研・ナノテク) ○下位幸弘

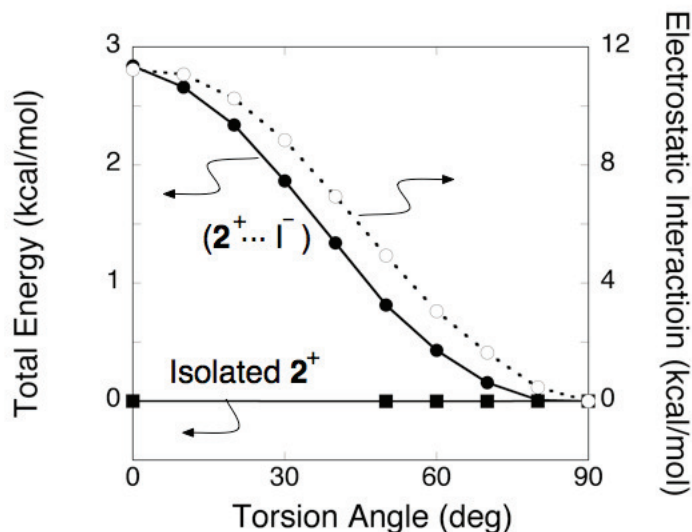
【序】 イミダゾール基とアントラセンが、エチニル基を介して結合した新規 π 共役分子 **1** が、寺島らにより合成され、電荷状態により分子構造ならびに発光特性を制御可能なことが報告されている[1]。特に、カチオン状態で、イミダゾリウム基とアントラセンが共平面ではなく、ねじれた構造をとることが示唆されている。これは、フェニレンエチニレンにおいて共平面構造が安定なことと対照的である。

本研究では、このような構造ならびに光学的性質の変化の機構を理論的に明らかにするために、構造を簡略化した仮想的な分子 **2** に対し、密度汎関数法を用い計算を行った。

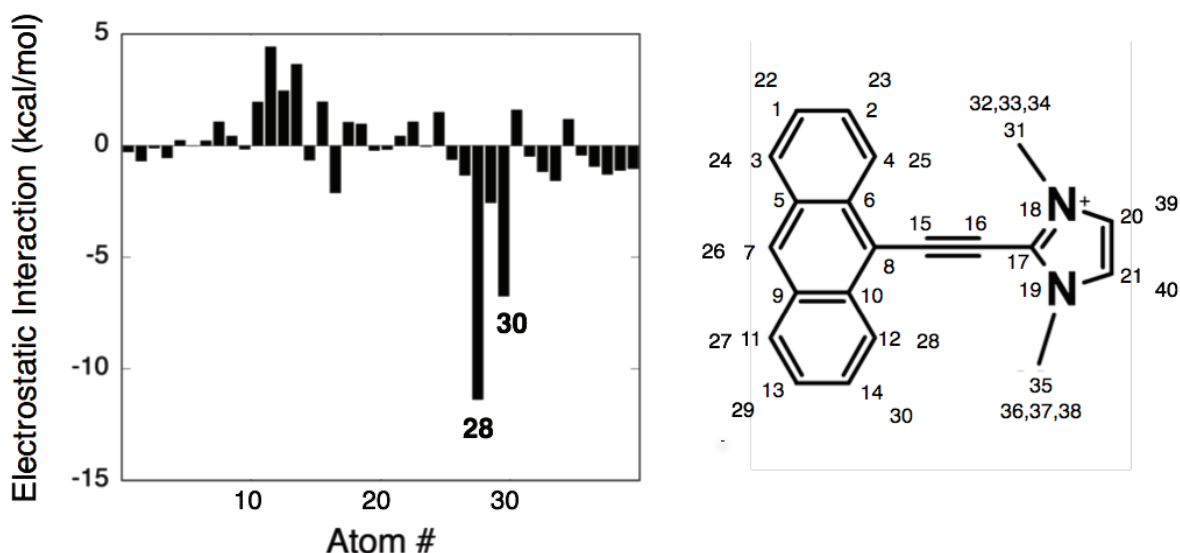


【結果と考察】 分子 **2** において三重結合のまわりの回転に対するポテンシャル曲線を図 1 に実線で示す。ヨウ素を対イオンにした場合ならびに孤立カチオンの場合の 2 通りを考え、B3LYP 汎関数ならびに基底関数 cc-pVDZ を用いて計算を行った。(ヨウ素については cc-pVDZ-PP)。ヨウ素を対イオンとした場合には、アントラセンとイミダゾリウム基が直交した構造が安定になり、寺島らの結果とコンシステントである。一方、孤立カチオン分子の場合

は、三重結合の周りの回転に対して、ほとんどエネルギーが変化しない。このことは、直交した構造の安定化に対イオンとの相互作用が大きくかかわっていることを示している。



【図 1】 実線：三重結合周りの回転に対するポテンシャル曲線。破線：分子 **2** と対イオン I^- 間の静電相互作用。



【図2】 カチオン分子2の各原子と対イオン I⁻間の静電相互作用。縦軸は、直交構造と共平面構造の2つの構造での相互作用の差。原子の番号付けは、右図を参照。

NPA 電荷を用いて、カチオン分子2とヨウ素イオンとの静電相互作用を計算し、三重結合まわりの回転に対してプロットしたのが、図1の破線である。直交した構造をとると、静電相互作用の利得があり、このために、この構造が安定化していることが分かる。より詳しく見ると、図2の分子構造図で28ならびに30と番号付けされた水素とヨウ素イオンとの間で、静電相互作用の利得が大きいことが分かる（図2左図参照）。直交構造をとると、イミダゾリウム基の上に位置しているヨウ素イオンとこれらの水素原子の距離が近くなるためである。

【まとめ】 イミダゾリルエチニル基を有するアントラセン誘導体で示唆されたイミダゾリウム基とアントラセンがねじれた構造の安定化には、対カチオンとの静電相互作用が重要な役割を果たしていることが、DFT 計算により示された。当日は、励起状態ならびに光学的性質についても発表する予定である。

[1] T. Terashima, T. Nakashima, and T. Kawai, *Org. Lett.*, **9**, 4195 (2007).