

4P005

量子化学計算と半古典動力学によるインドリルマレイミドの光物理過程の研究

(¹中国科学技術大,²九大院理,³上智大理工,⁴九大院薬) 鄭子龍¹, 齊田謙一郎^{2,3}, 〇村上龍大³, 中園学⁴, 財津潔⁴, 関谷博², 南部伸孝³

【序】インドリルマレイミド (図1) の光吸収・発光特性について量子化学計算と半古典動力学計算により検討した. いくつかのインドリルマレイミド誘導体は著しいストークスシフトを伴う蛍光を示し, 発光分析試薬や赤色 LED などへの利用が有用視されている. また分子内に電子ドナーであるインドール基と電子アクセプターであるマレイミド基を有するため, 分子内電荷移動 (ICT) 反応に対する興味も持たれている. 我々は最近, 2つのインドール環がマレイミドによって架橋されたビスインドリルマレイミド誘導体 (BIM) において ICT 反応が生じているとの結論を報告した[1]. BIM では, 脱プロトン化したインドール基のねじれ運動が励起状態ダイナミクスに大きな影響をもたらすこと, さらに2つのインドール基の片方のみで ICT 状態の電子構造の描写が十分であることが明らかとなった. それ故インドリルマレイミド分子は BIM の基本骨格として考えられる. 一方 BIM と異なり, ねじれ運動が他方のインドール環による空間的制約を受けないので, 励起状態ダイナミクスに違いが見られる可能性がある. このように ICT とねじれ運動, 励起状態ダイナミクスの関係を詳細に検討するのに適した系である.

【手法】インドリルマレイミド分子の電子基底状態および最低電子励起状態に対して2次の多配置参照摂動展開法 (CAS-PT2 法) による分子構造最適化計算を実施し, 吸収および発光を与えている化学種の帰属を行った. 自然軌道の決定には3状態平均の多配置参照 SCF 計算を行った. 最適化構造を得た後, 分子内ねじれ運動の影響を検討するため, インドール環とマレイミド環の間のねじれ角のみを変化させ (他のパラメーターは固定し) ねじれポテンシャルを求めた. 全ての計算において基底関数には Dunning らの cc-pVDZ 関数を用いた.

【結果と考察】表1にアセトニトリル, メタノール, エタノール溶液で観測された吸収スペクト

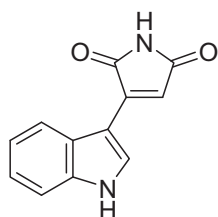


図1. インドリルマレイミド分子.

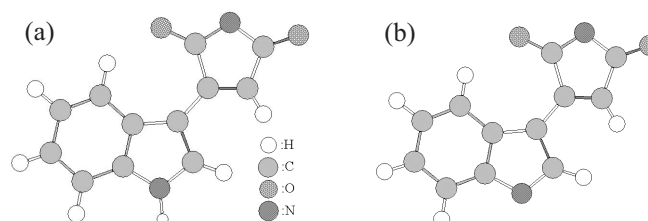


図2. インドリルマレイミドアニオンの最適化構造. (a) 一価アニオン種 IM^- , (b) 二価アニオン種 IM^{2-} .

ルの帰属を示す。我々はインドリルマレイミドの中性種 (IM)、インドール基から脱プロトン化した一価アニオン種 (IM^-)、マレイミド基から脱プロトン化した一価アニオン種 (IM'')、両方脱プロトン化した二価アニオン種 (IM^{2-}) を考慮した。図2に IM'' および IM^{2-} の最適化された構造を示す。各化学種の S_1 - S_0 遷移エネルギーはほぼ同じだったため低エネルギー側のバンドからは明確な帰属ができなかったが、 S_2 - S_0 遷移に違いが見られたので、高エネルギー側のバンドを基に帰属を行った。メタノールおよびエタノール溶液での 220, 272 nm に極大をもつ吸収バンドはそれぞれ IM'' および IM^{2-} の S_2 - S_0 遷移に帰属され、 IM'' と IM^{2-} が共存していることが示唆される。一方アセトニトリル溶液では、高エネルギー側には 294 nm に極大を持つバンドのみが観測され、 IM^{2-} が優先的に存在することが示唆される。図3に IM'' のねじれ角に対するポテンシャル曲線を示す。手前の面、奥の面がそれぞれ S_0 状態、 S_1 状態における最適化構造に対するポテンシャルである。これより IM'' には2つのパスがあることが示唆される。1つは光励起した後に S_1 状態の極小点から発光を経て S_0 状態へ戻る経路であり、もう1つは S_1 , S_0 状態間に存在する擬交差 (奥の面, $\theta \sim 10^\circ$) を経由する非断熱遷移の経路である。詳細は当日のポスターにて報告する。

表1. 求められた垂直遷移エネルギーと吸収スペクトルの帰属

| 溶媒 | 実測値 /nm | 理論値 /nm | 化学種 |
|-----------------------------------|---------------|---|----------------------------------|
| CH_3CN | 270, 396 | 294 ^b , 388 ^b | IM^{2-} |
| CH_3OH | 219, 271, 406 | 222 ^a , 294 ^b , 381 ^a , 388 ^b | IM^{2-} , IM'' |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 220, 272, 407 | 222 ^a , 294 ^b , 381 ^a , 388 ^b | IM^{2-} , IM'' |

^a IM'' 種に対する遷移エネルギー ^b IM^{2-} 種に対する遷移エネルギー

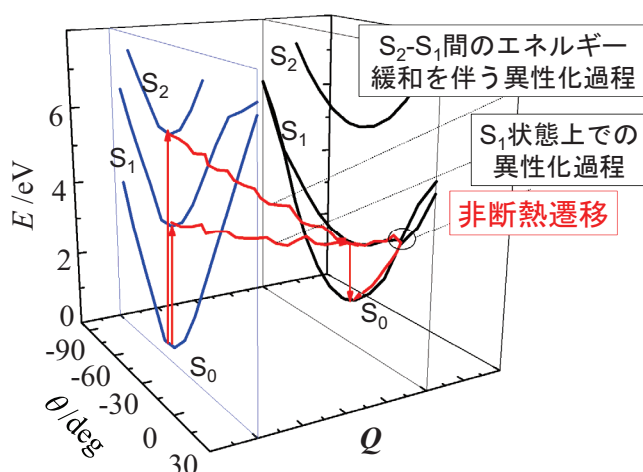


図3. IM'' のねじれ角に対するポテンシャル曲線 但し, Q 座標はねじれ角以外の分子座標をまとめて示す。青い線は S_0 状態上で構造最適化を実施し, 黒い線は S_1 状態上で構造最適化を実施している。従って, 最小エネルギー値を示すねじれ角が異なる。また, $\theta \sim 10^\circ$ 付近に擬交差が現れる。

【参考文献】

- [1]. K. Saita, M. Nakazono, K. Zaitso, S. Nanbu, H. Sekiya, *J. Phys. Chem.*, **A113**, 8213-8220(2009).