

## 4P071 スチルバゾリウムベタインの電子スペクトルと量子化学計算 (2)

(東農工大院BASE<sup>1</sup>・東農工大連合院<sup>2</sup>・東農工大院共生科学技術<sup>3</sup>)

山本いづみ<sup>1</sup>, 増子栄一<sup>2</sup>, 高柳正夫<sup>3</sup>

**【序】** スチルバゾリウムベタイン (SB, Fig. 1) は, 可視吸収スペクトルに大きな溶媒効果が観測される色素である。その原因として, 溶媒との相互作用による色素の共役系電子状態の共鳴状態や電子励起による電荷分離の変化が考えられる。しかし溶液中での複雑な分子間相互作用のために, そのメカニズムは未だ十分に解明されていない。そこで, SB 単量体及び溶媒分子との会合体の量子化学計算を行い, 会合体形成が SB の共役系の状態や電荷分布に与える効果を検討した。また, 超音速分子線を用いた LIF 励起スペクトルの測定を試みた。

さらに, 非水溶液中の系をモデル化する手法である自己無撞着反応場 (SCRf) 理論により, SB の溶媒中での量子化学計算を行い, 単量体及び会合体の計算結果と比較検討した。

**【計算方法】** Gaussian 03 を用い, 単量体及び会合体 (水又はメタノールとの 1:1 会合体) の  $S_0$  状態での最適化構造を密度汎関数法 (B3LYP/6-31G\*\*法) で求めた。その際に, 共役系中央の C-C 結合距離を共役系の共鳴の程度を代表する値と考えて種々の値に固定し, その他の原子は自由に動ける条件で構造の最適化を行うことでポテンシャルを求めた。さらに, 各 C-C 結合距離での  $S_0$  における最適化構造に時間依存の密度汎関数法 (TD-B3LYP/6-31G\*\*法) を適用することにより,  $S_1$  状態でのポテンシャルを求めた。また, 溶媒 (水, メタノール) 中での計算を, SCRf 理論の自己無撞着等密度分極連続体モデル (SCIPCM) と密度汎関数法によって行った。計算レベルは, SCIPCM/B3LYP/6-31G\* である。

**【実験】** ノズルの先端, 噴出口のすぐ内側に置いた試料を 200 °C に加熱して蒸発させ, 2 atm の He で希釈して超音速分子線を生成させた。Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーにより, LIF 励起スペクトルの測定を試みた。

**【結果・考察】** Fig. 2 に SB 単量体及び水会合体, メタノール会合体の最適化構造を示す。SB に 1 つの水あるいはメタノール分子が会合したときには, いくつかの安定な異性体が存在する。図示したのは, それらの中でエネルギー的に最も安定な構造である。

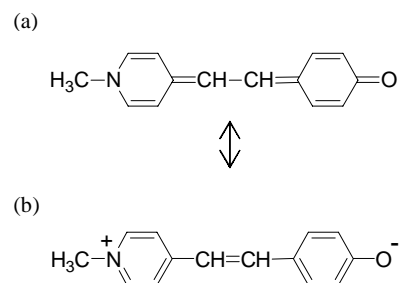


Fig.1 SB

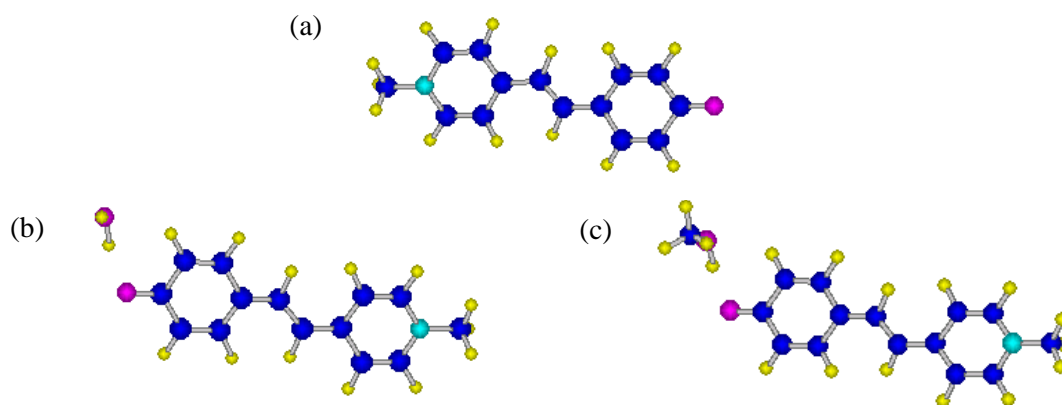


Fig. 2 (a) SB 単量体, (b) SB 水会合体, (c) SB メタノール会合体

Fig. 3 に、SB単量体のポテンシャルの計算結果を示す。横軸は共役系中央のC-C結合距離を、縦軸はエネルギーを示す。四角で囲んである数値はエネルギー的に最も安定な構造のC-C結合長である。C-C結合距離は $S_1$ の方が $S_0$ よりも0.034 短くなり、 $S_1$ の方が共役系中央のC-C結合が2重結合性を帯びていると考えられる〔(エチレンのC-C二重結合：1.33 , ベンゼンC-C1.5重結合：1.40 , エタンの単結合：1.54 ) , Fig. 1(b) 〕。水会合体及びメタノール会合体について同様の計算を行うと、単量体同様C-C結合長は $S_1$ の方が短くなり、より二重結合性を帯びることがわかった。Table 1 にSB単量体、水

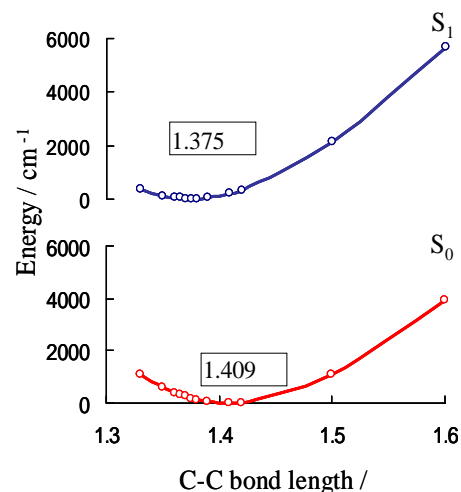


Fig. 3 SB のポテンシャル

会合体、メタノール会合体における $S_0$ 、 $S_1$ での共役系中央のC-C結合距離を示す。溶媒の極性が大きい水会合体では $S_0$ と $S_1$ の結合長の変化率が最も高くなり、単量体やメタノール会合体に比べて構造の変化が大きくなることが考えられる。このことは、SBの蛍光のストークスシフトが、溶媒極性とともになくなるという実験結果<sup>1)</sup>とも一致している。

Table 2 にSB単量体、水会合体及びメタノール会合体の吸収極大波数（垂直電子励起エネルギー）の計算値を、各溶液中での実測値と比較して示した。ここで単量体の実測値としては、無極性溶媒のシクロヘキサン中での値を用いている。計算からも、単量体と会合体の電子励起エネルギーには千  $\text{cm}^{-1}$ 以上の差があることが示された。また、会合体同士で比較すると、極性が強い水との会合体ほうが電子励起に大きなエネルギーが必要であることが計算により定性的に再現された。しかし、測定結果を定量的に再現することはできなかった。そこでSCRF理論も併用して、溶液中のSBの量子化学計算を行った。単量体と溶液中のSBの最適化構造を比較すると、どちらも平面構造をしており大きな変化は見られなかった。溶液中でのSBのポテンシャルエネルギー及び電荷分布に関しては現在検討中である。

一方、単量体及び溶媒との会合体の計算結果を裏付けるために、超音速分子線中の SB 単量体及びSB：溶媒分子の1：1会合体のLIFスペクトル測定を試みている。

Table 1 SB 単量体、水会合体、メタノール会合体の共役系中央 C-C 結合距離( / )

	$S_0$	$S_1$	$S_0-S_1$
SB	1.409	1.375	0.034
SB-CH <sub>3</sub> OH	1.405	1.370	0.035
SB-H <sub>2</sub> O	1.406	1.370	0.036

Table 2 SB 単量体、水会合体、メタノール会合体の吸収極大波数

	calc. / $\text{cm}^{-1}$	obs.* / $\text{cm}^{-1}$
SB	20270	16890±80 <sup>a</sup>
SB-CH <sub>3</sub> OH	21937	20704
SB-H <sub>2</sub> O	22040	22624

\*P.Jacques *The Journal of Physical Chemistry*,**90**,5535(1986)

<sup>a</sup>シクロヘキサン中の吸収極大波数