

# 新規機能性色素の合成およびその光物性に関する計算化学的研究

長崎県工業技術センター 工業材料科 研究員 重光保博

【緒言】近年の電子計算機の高速度化とダウンサイジングにより、従来では手の届かなかった大規模かつ複雑な計算化学手法が着実に浸透しつつある。色素の分子設計と光物性予測においても、合成化学的知見に基づく帰納的アプローチと量子化学に基づく演繹的アプローチを有効に組み合わせる試みは、今後ますます重要になると考えられる。本研究では、新規に合成した一連の機能性色素を対象として、電子相関効果のために定量的予測が困難とされている可視部  $\pi$ - $\pi^*$  吸収波長および発光波長について、種々の計算手法の精度比較を試みた。計算コストと予測精度のバランスを意識した計算化学の実用性という視点から、最近著しく発展を遂げている TD-DFT 法をはじめとした各種量子化学的手法の有効性を検討した。

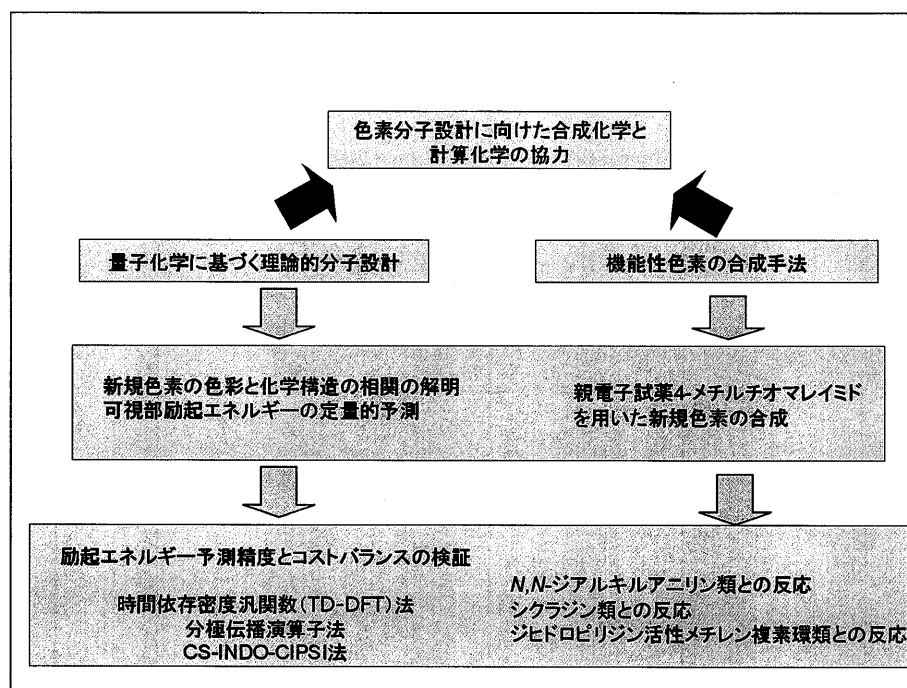


図 1. 本研究の目的

【4-メチルチオマレイミドと各種求核試薬から誘導される新規色素(1)：合成および色彩予測に向けた計算化学的解析】系統的な報告が未だなされていない親電子試薬 4-メチルチオマレイミドと各種求核試薬 (A) *N,N*-ジアルキルアニリン類、(B) [2.2.3]シクラジン

誘導体、(C) 各種メチレン系四級塩複素環化合物) との反応により、対応するメロシアン型新規色素の合成を行った (図 2)。さらに、これら新規色素の電子スペクトル測定を行い、可視部  $\pi-\pi^*$  吸収位置の制御について、有機光デバイスとしての応用の観点から、その長波長化を企図した分子設計を試みた。計算化学的アプローチとして、一連の新規色素に対して TD-DFT を適用して、色彩を決定している  $\pi-\pi^*$  可視部吸収極大を予測した。さらに、環状  $10\pi$  電子系として興味深い [2.2.3] シクラジン母核について、CASSCF/CASPT2 による高精度計算を行い、可視部吸収帯の定量的理論解釈をおこなった。

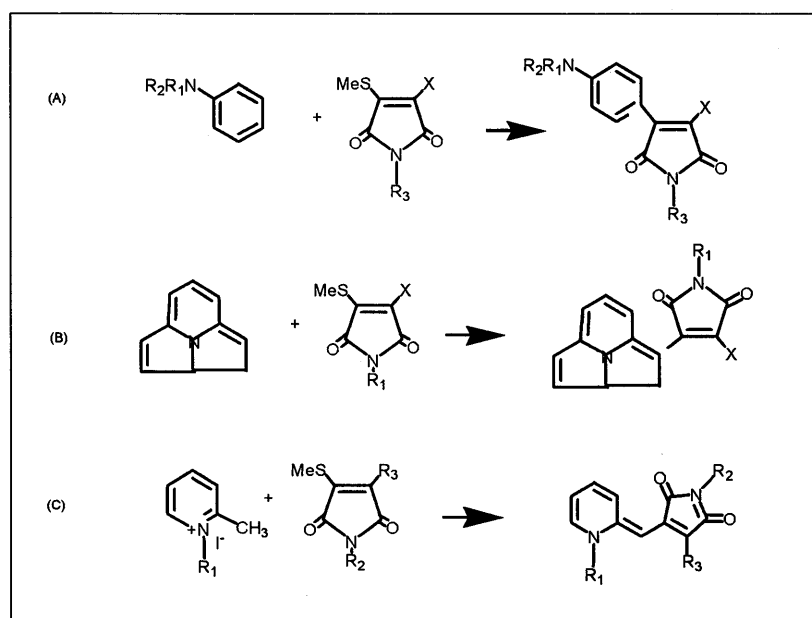


図 2. 本研究で合成および光吸収特性の解析を行った新規色素

【4-メチルチオマレイミドと各種求核試薬から誘導される新規色素 (2) : 合成および発光スペクトル予測に向けた計算化学的解析】 3 位にアリール基を有するマレイミド類の新規合成を行い、これらが溶液状態のみならず固体状態でも強い発光を有することを見出した。計算化学的アプローチとして、発光極大波長を TD-DFT 法を用いて予測し、実験値との相関を調べた (図 3)。半経験的分子軌道法 (AM1-SDCI) および非経験的分子軌道法 (CIS/4-31G\*) を用いて励起状態のポテンシャルエネルギー曲線を算出することにより、その発光機構について定性的解釈を行った。

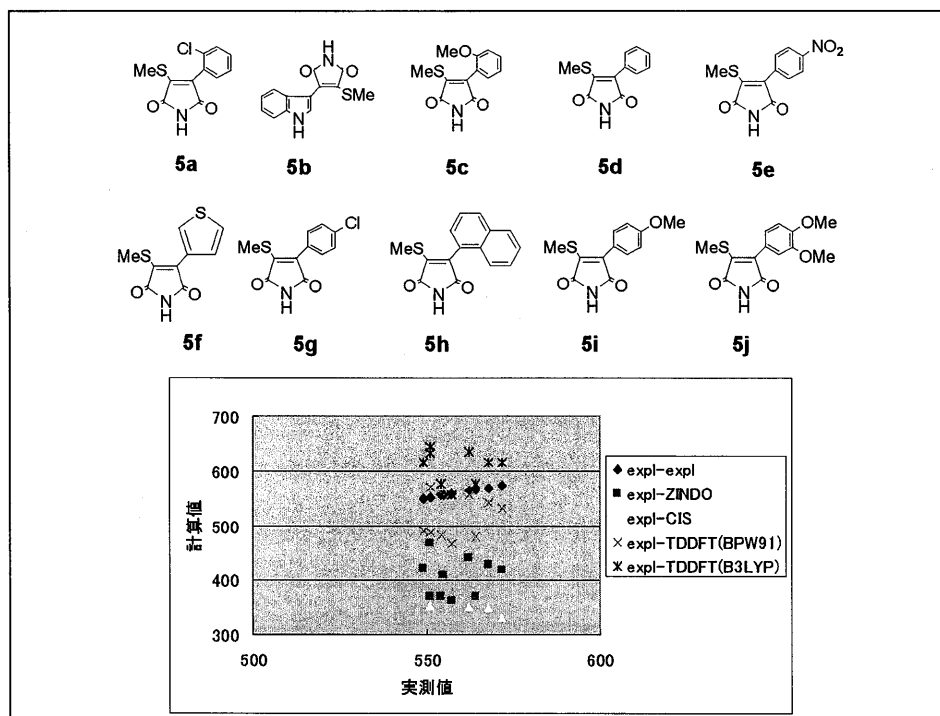


図 3. アリールマレイミド(5a-5j)の蛍光極大波長の実測値と計算値の相関

【開環型スピロオキサジンの  $S_1 \leftarrow S_0$  励起エネルギー予測】 着色型がメロシアンイン発色系を有するフォトクロミック色素であるスピロオキサジンに関して、半経験的分子軌道法 (CS-INDO-CIPSI) および非経験的分子軌道法 (TD-DFT, RPA, SOPPA, CCLR) 計算を行い、 $S_1 \leftarrow S_0$  励起エネルギーの定量的予測を試みた。計算コストと予測信頼性の観点から、TD-DFT および CS-INDO-CIPSI 法が有力であることを明らかにした (図 4)。

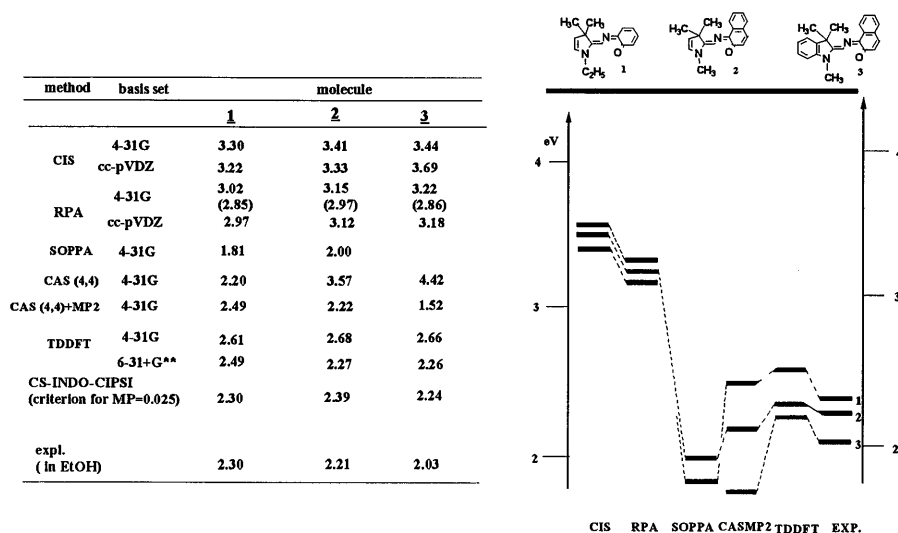


図 4. スピロオキサジン (1,2,3) の  $S_1 \leftarrow S_0$  垂直遷移エネルギー (計算値と実測値)

【結論】色素合成の中間体という視点からの系統的報告がなされていなかった 4-メチルチオマレイミドを用いて、各種求核試薬との反応により、一連の新規機能性色素の合成に成功した。反応条件は酢酸中で加熱攪拌するというシンプルなものであり、脱気、無水条件、加圧、温度制御等の特殊な条件を必要とせず、化学的にも安定で低毒性である点などは、合成化学的にみた親電子試薬として優れた性質である。今後、このような特色を生かして、広範な機能性色素合成への展開が期待される。計算化学的側面からは、色素の色彩を決定する可視部  $\pi-\pi^*$  吸収波長の予測に関して、従来の主手法である半経験的分子軌道法 ZINDO と比較しつつ、予測信頼性と計算コストのバランスの観点から、諸手法（TD-DFT 法、分極伝播演算子法、CI-INDO-CIPSI 法、TD-DFT 法）の有用性を明らかにした。電子相関の影響が大きいため信頼性の高い予測が困難な励起エネルギー予測において、コストバランスに優れた諸手法の特性を明らかにしたことは、機能性色素の理論的分子設計の観点から工学的にも有意義であると期待される。