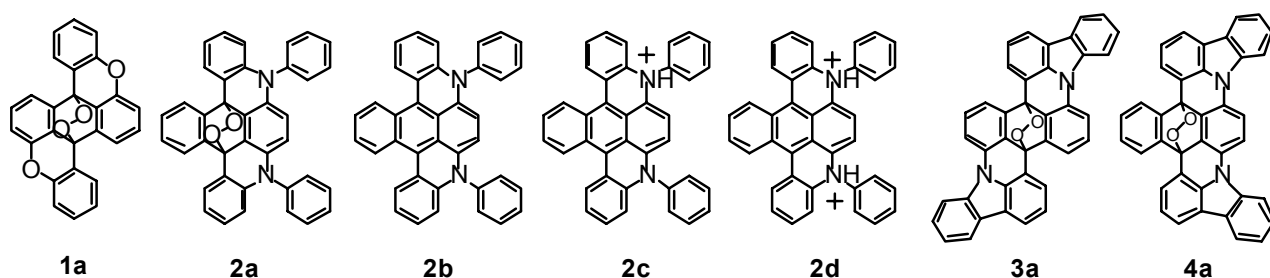


演 題	ベンゾジキサンテン類縁体とそのプロトン化体の ZINDO 計算	
発 表 者 (所 属)	○太刀川達也、時田澄男、蛭田公広*、西本吉助** (埼玉大学工学部、日清紡*、岡山理科大**)	
連 絡 先	〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255 埼玉大学工学部応用化学科 TEL/FAX 048-858-3516	
キーワード	ZINDO calculation, New- γ , Electronic spectra, Geometry optimization	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 など	機能性色素を設計する上で重要な色素化合物の吸収波長を分子軌道法で精密に予測することを目的としている。非経験的分子軌道法を用いた精度の高い構造最適化が、半経験的 ZINDO 計算による最長吸収極大波長の計算値の実測値の再現性に与える効果について検討した。	
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	・化学ソフトウェア学会の無償利用 ソフトとする	具 体 的 方 法
	・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 ・未定	

1. 緒言

ロイコ色素体であるベンゾジキサンテンエンドペルオキシド **1a** とその類縁体 **2a - 4a** は、酸の添加により着色体に変化する。我々は、その着色体の構造と吸収帯について酸添加実験及び INDO/S 分子軌道法により検討してきた。エンドペルオキシド体、及び、酸の添加により生成すると考えられるそれらの色素体、モノプロトン化体、ジプロトン化体に対し、電子スペクトル計算を行ったところ、エンドペルオキシド体、色素体、モノプロトン化体では実測値と計算値に良い相関が得られたが、ジプロトン化体では実測値と計算値の間に相関が見られなかった。酸による発色感度が高く、酸添加実験を多く行っている窒素類縁体 **2a**、およびその色素体 **2b**、モノプロトン化体 **2c**、ジプロトン化体 **2d** について、非経験



的分子軌道法を用いた構造最適化を行うことによる電子スペクトルの再現性の向上を検討した。

2. 方法

Chem 3D に搭載されている MM2 を用いて作成した初期座標を WinMOPAC 3.0 AM1 分子軌道法によって構造最適化した。その座標を元に、Gaussian 03W の Hartree-Fock (HF)法、密度汎関数法 (DFT/B3LYP) によりさらに構造最適化を行った。基底関数は 3-21G*を用いた。電子遷移の計算には、WinMOPAC 3.0 MOS-F INDO/S 法、及び、UNIX ワークステーション上で動作する2中心電子反発積分に new- γ を入れられるよう改良された Zindo 計算ソフトを用いた。各最適化構造の absolute hardness (η) ($\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$) の値を AM1 分子軌道法より求め、AM1 分子軌道法より求めた η の値より k を算出する式： $k = 6.97 / \eta - 0.06$ に代入し、各構造に対する new- γ の k の値を算出した。

3. 結果と考察

AM1 分子軌道法、及び HF 法、密度汎関数法により求めた各最適化構造に対する電子遷移を WinMOPAC 3.0 に搭載されている MOS-F INDO/S 法により計算した。**2a** については各最適化構造に対して得られた最長吸収極大波長の値に差が見られなかったが、**2b - 2d** ではその値に傾向が見られた(表1)。すなわち、DFT によって得られた最適化構造における最長吸収極大波長の値は、AM1 分子軌道法によって得られた値と 5 - 10 nm の範囲で一致したが、HF 法より得られた最適化構造における最長吸収極大波長の値は、それらより 30 - 40 nm 短波長に得られた。非経験的方法で構造最適化を行うことに期待されたジプロトン化体 **2d** の計算値の改善はみられなかった。New- γ の k の値は、HOMO-LUMO のエネルギー差に関する値であり、最長吸収極大波長の計算結果と類似の傾向がみられた。**2a** では最適化方法の違いによる k の値に差がみられなかったが、**2b - 2d** では HF 法で最適化された構造に対して求めた k の値は、AM1 分子軌道法や DFT で構造最適化した場合より 0.1 小さな値となった (表2)。構造最適化についてさらに検討すると共に、他の類縁体についても報告する予定である。

Table 1 Longest-wavelength absorption maxima of **2a-d** observed and calculated by INDO/S.

Method of geometry optimization	Longest-wavelength absorption maxima / nm			
	2a	2b	2c	2d
AM1	306	511	490	487
B3LYP / 3-21G*	303	479	457	445
HF / 3-21G*	307	516	482	477
Obs.	392	730	637	467

Table 2 k values calculated from η obtained by AM1 method for optimized geometries of **2a-d**.

Method of geometry optimization	k value			
	2a	2b	2c	2d
AM1	1.74	2.37	2.27	2.26
B3LYP / 3-21G*	1.72	2.27	2.19	2.15
HF / 3-21G*	1.75	2.38	2.26	2.25