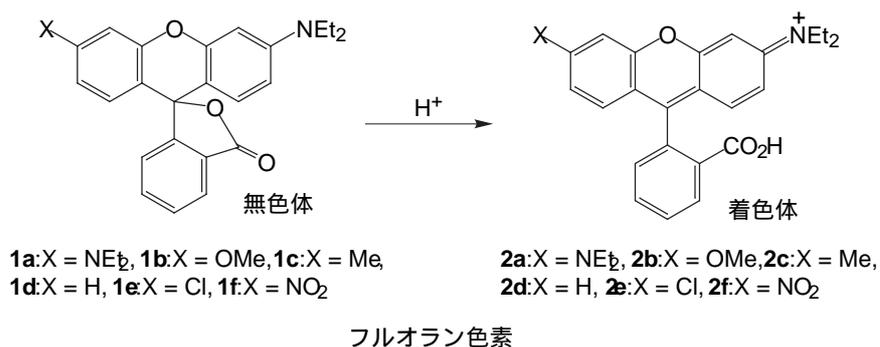


New- を用いたフルオラン色素の ZINDO 計算

太刀川達也¹、時田澄男¹、古後義也²、蛭田公広³、西本吉助⁴¹ 埼玉大学工学部応用化学科 (〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255)² 日本化薬株式会社 (〒102-8172 東京都千代田区富士見 1-11-2 東京富士見ビル)³ 日清紡績株式会社 (〒103 8650 東京都中央区日本橋人形町 2-31-11)⁴ 岡山理科大学 (〒700-0005 岡山県岡山市理大町 1-1)

【緒言】機能性色素の吸収極大波長のエネルギー計算が、実測値の再現性良くおこなえれば、機能性色素の分子設計に役立つ。ZINDO に new- γ を適用することにより、縮合多環芳香族化合物の電子スペクトルの計算値に、実測値の再現性の著しい向上が見られることがわかった。感圧感熱色素として一般に広く使用されているフルオラン色素 1a-f の着色体に、new- γ を適用した ZINDO 計算を行い、実測値の再現性を検討した。



【方法】カルボキシレートアニオンを有する Zwitter Ion 型を着色体の初期構造として構造最適化を行うと、ラクトン環が閉環した無色体 1a-f の構造が最適化構造として得られるため、カルボン酸基を有する 2a-f を着色体の構造として計算に用いた。New- γ のパラメータ k の値は、SP より求めると、式 $k = 0.23l + 1.12$ の $l = 5$ の場合に相当する。一方、AM1 分子軌道法によって求めた HOMO-LUMO のエネルギー差に関する数である absolute hardness (η) ($\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2$) より算出する方法では、式 $k = 6.97 / \eta - 0.06$ より k の値を算出できる。それらの方法より k の値を求め、ZINDO を用いた電子スペクトルの計算を行った。

【結果】着色体 2a-f の SP による k の値は、2.27 であり、 η より求めた k の値は、置換基の違いによって 2a-f で異なり、2.03 - 2.17 の値となった。2つの方法により求めた k の値を用いて ZINDO 計算を行ったが、 k の算出方法の違いによる電子スペクトルの最長吸収極大波長の計算値の違いは、数 nm の範囲であった。計算値は、実測値より 40 - 70 nm 短波長であったが、従来法より 30 nm 程度長波長に与え、new- γ を適用することで実測値の再現性は向上した。電子スペクトル計算の元となる着色体の構造最適化の精度を高めるなどして、さらに検討を加える予定である。