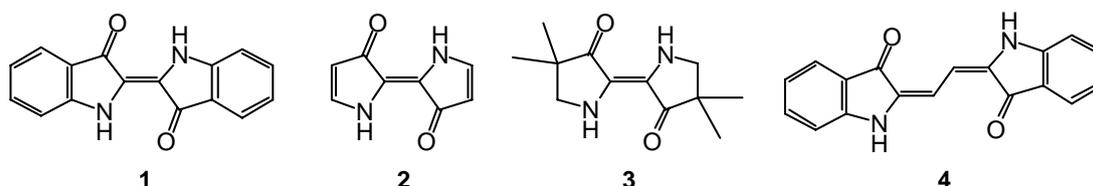


インジゴの発色作用の量子化学的計算

太刀川達也¹、時田澄男¹、蛭田公広²、西本吉助³¹ 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 日清紡績株式会社 (〒103 - 8650 東京都中央区日本橋人形町 2-31-11)³ 大阪市立大 (〒590-0138 大阪府堺市鴨谷台 1-37-10)

【緒言】 機能性色素の構造からその励起エネルギーを正確に予測することは、分子設計の効率化につながる。われわれは、機能性色素の励起エネルギーをより精度よく予測するため、PPP 分子軌道法において実測値をよく再現した新しい 2 中心電子反発積分 new- γ を導入した INDO/S 計算を検討している。今回は、インジゴを対象化合物として new- γ を適用した INDO/S 計算を行い、実測値の再現性を検討した。



【方法】 New- γ のパラメータ k の値は、AM1 計算により求めた HOMO-LUMO 間のエネルギー差に関する定数である Absolute hardness (η) と、ベンゼンからヘキサセンまでのアセン類の p-吸収帯の実測値をよく再現する k の値との相関より求めた回帰式: $k = 6.97\eta - 0.06$ に従って算出した。INDO/S 計算に用いたインジゴとその類縁体の入力座標には、AM1 分子軌道法により構造最適化したものを用いた。

【結果】 インジゴ類の計算値と実測値の相関を表に示す。INDO/S 計算より得られた値は、PPP 計算と異なり、計算値が実測値より高エネルギー側に離れて得られることがわかった。今後、計算に用いる入力構造の最適化の精度を高めるなどして、実測値をよく再現する方法をさらに検討する予定である。

Table 1 Observed and calculated excitation energies of absorption maximum of indigo and related Compounds.

| | Obs. | | NM- γ | | | new- γ | | | |
|----------|------|-----|--------------|-----|-------|---------------|-----|-------|------|
| | eV | nm | eV | nm | f | eV | nm | f | k |
| 1 | 2.05 | 605 | 2.86 | 434 | 0.441 | 2.59 | 478 | 0.366 | 2.01 |
| 2 | 2.34 | 529 | 2.98 | 417 | 0.361 | 2.79 | 444 | 0.328 | 1.87 |
| 3 | 2.55 | 487 | 3.14 | 395 | 0.364 | 3.31 | 375 | 0.353 | 1.74 |
| 4 | 2.16 | 573 | 3.26 | 380 | 0.935 | 2.94 | 422 | 0.839 | 1.91 |

