

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

(本論文は東京大学大学院工学系研究科に博士論文として  
提出されたものである)

2004年6月

長崎県工業技術センター 工業材料科

研究員 重光保博

# 目次

## 第1章 研究の背景および目的 1

1-1 機能性色素の分子設計：合成化学と計算化学の融合	1
1-2 機能性色素の工学的用途：その活用例	4
1-3 機能性色素の分子設計における計算化学	13
1-4 ポリメチン色素とマレイミドについて	25
1-5 本論文の目的および構成	55

## 第2章 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 69

2-1 序論	69
2-2-1 <i>N,N</i> -ジアルキルアニリン類との反応および電子スペクトル測定	70
2-2-2 新規 <i>N,N</i> -ジアルキルアニリン誘導体の $S_1$ - $S_0$ 励起エネルギー計算	85
2-3-1 シクラジン類との反応および電子スペクトル測定	96
2-3-2 [2.2.3]シクラジンおよび新規シクラジン誘導体の量子化学的考察	103
2-4-1 ジヒドロピリジン類との反応および電子スペクトル測定	116
2-4-2 ジヒドロピリジン誘導体の $S_1$ - $S_0$ 励起エネルギー計算	120
2-5 第2章のまとめ	128
2-6 実験の部	136

## 第3章 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）： 合成と発光スペクトル特性予測に向けた計算化学的解析 167

3-1 合成および電子・蛍光スペクトル測定	168
3-2 3-アリアル-4-メチルチオマレイミドおよび3-アリアル-4-メチルチオ-5-ヒドロキシイミノマレイミドの亜鉛による立体選択的還元	169
3-3 蛍光スペクトルの発光波長予測に関する分子軌道計算	172
3-4 第3章のまとめ	180
3-5 実験の部	181

第4章 開環型スピロオキサジンの $S_1$ - $S_0$ 励起エネルギー予測	203
4-1 序論	203
4-2 開環型スピロピラン・スピロオキサジン (モデルI, II) の分子構造、電子状態およびNRT解析(1)	206
4-3 開環型スピロピラン・スピロオキサジン (モデルIII, IV) の分子構造、電子状態およびNRT解析(2)	212
4-4 開環型スピロオキサジンの $S_1$ - $S_0$ 励起エネルギー計算	216
4-5 第4章のまとめ	225
第5章 まとめ、今後の展望と課題	229
5-1 各章の概要	230
5-2 今後の展望および課題	233
第6章 付録	237
6-1 量子化学の理論および各手法の概要について	237
6-2 分極伝播演算子法について	247
6-3 CS-INDO-CIPSI法について	261
6-4 時間依存密度汎関数法(TD-DFT法)について	270
6-5 Natural Resonance Theory解析について	282
6-6 [2. 2. 3]シクラジンおよびスピロオキサジンモデル分子のCASPT2計算	287
本論文中で使用した略語の説明	307
発表論文	309
謝辞	312

# 第1章 研究の背景および目的

## 1-1 機能性色素の分子設計：合成化学と計算化学の融合

分野	外部エネルギー	色素の機能	応用例
情報記録分野	光 光 光 熱 熱 圧力	光伝導性 近赤外吸収性 紫外可視吸収性 酸発色性 熱拡散性 酸発色性	電子写真感光体 CD-R, DVD-R フォトクロミック色素 感熱記録紙 (Fax用紙) 熱転写感熱記録紙 感圧記録 (ノンカーボン紙)
情報表示分野	光 光 電気 熱	光選択吸収性 二色性 蛍光、燐光性 平衡反応	液晶カラーフィルター ホスト-ゲスト液晶表示素子 有機EL素子 示温材料
エネルギー変換分野	光 光 光	光電変換性 蛍光性 非線形性	太陽電池 色素レーザー 波長変換素子
医療診断分野	光 光	生体染色性 活性酸素発生	臨床検査試薬 レーザー治療

図 1.1 機能性色素の代表例[1]

W. H. Perkin によるモーベイン合成(1856年)や G. Graebe と C. Leiber mann によるアリザリン合成(1868年)に端を発した近代染料合成化学の幕開け以来、色素の一義的用途は一貫して染色であった。しかし、20世紀後半から今世紀にかけての色素化学の潮流は、膨大な色素化学の蓄積の単純な延長線上ではなく、その工学的用途の質的変化の途上にあるといえる。それを象徴する言葉が、1970年代にわが国の色素化学者によって提唱された機能性色素(functional dyes)である[2-5]。このキーワードは、当時表面化した環境問題やエネルギー大量消費社会の行き詰まりといったグローバルな社会状況や、来るべき高度情報化社会での色素化学の新しい工学的展開の過渡期的状況を反映しつつ、情報記憶、情報表示、エネルギー変換、医療診断分野等における基盤材料として新たな市場を開拓し、同時に伝統的な染料化学の範疇を包含しながら、広く浸透しつつある。特に、将来の光通信社会における光機能デバイス(非線形光学材料、発光

ダイオード、エレクトロルミネッセンス、フォトクロミズム等)として今後の飛躍的發展が期待されている[1, 6-9]。

今世紀に入っても、新規機能性色素の開発を目指して、合成化学および理論化学の両面から活発な取り組みが続いている。機能性色素の光物性の根本は分子内に存在する $\pi$ 電子の共役構造であり、多様なモルフォロジーが提供する場の量子力学的相互作用に基づいて最終的に決定される。そのため、量子力学に立脚した理論的アプローチによって色素の分子構造と光物性の間に一義的対応をつけることが原理上可能である。この分野には、膨大な理論的研究蓄積が存在する[10-13]。近年のコンピューターの飛躍的性能向上は、色素化学のみならず、触媒・高分子・ドラッグデザイン分野での計算化学の有用性を大きく広げ、産学官一体となった計算化学の積極的導入がわが国でも進んでいる[14]。過去の量子化学計算は、電子スペクトルを定性的に解釈する上で重要な役割を果たし、今後もその有用性の持続的發展が期待される[15]。一方で、実用的観点の現状から見ると、色彩や発光波長の予測精度は現時点で市場化されている機能性色素の分子設計に対して信頼性に足るレベルに至ったとは言いがたい状況にある。この困難は量子化学の中心的課題である電子相関問題に根ざしている[16]。平衡核間距離での分子構造などの電子相関の影響の小さい物性は、現代の高性能ワークステーションを用いた非経験的分子軌道計算によって分光学的精度に伍する高精度予測が可能になっている。一方、化合物の色彩を決定する可視部の励起エネルギーの予測は、電子相関を考慮するために必要な膨大な計算コストの限界に阻まれており、計算コストは小さいものの信頼性に難がある半経験的分子軌道法に頼る現状にある。このため実際の機能性色素設計では、半経験的分子軌道計算による「経験」を積むことによって各種パラメータを調節し未知色素のスペクトル予測に用いるという皮肉な状況もみられる。このような試みは、分子構造と色彩の関連を明らかにして第一原理的分子設計へ至ることを目標とする色彩化学の健全な発展というよりも、むしろ特異的職人芸に過度に埋没した袋小路的に陥る側面もある。実際、このような行き過ぎた傾向に対して、学術論文への掲載に際して計算結果が科学的かつ検証可能であるために一定の歯止めをかける動きも見られる[17]。本来の計算化学の役割である「経験的知識を可能な限り必要としない第一原理から導かれる普遍的な予測」

を色素の分子設計分野で実現することは、今後の色彩化学における重要な課題の一つであるといえる。

機能性色素の諸物性発現に重要な役割を果たしている中間体や励起状態分子は、実験的な捕捉が困難なために発現機構が不明のものも多い。フォトクロミック色素の着色型分子構造などはその典型例であり、熱力学的準安定状態のために結晶化が難しく X 線構造解析が行われているものはごく一部に過ぎない。このような短寿命分子や不安定分子の構造や電子状態の解明には量子化学計算が大いに力を発揮しうる分野である。

伝統的な合成化学の知識による帰納的探索と量子化学による演繹的探索を融合しつつ新たな機能性色素に至るアプローチは、今後ますます重要になると考えられ、そのアプローチは単純な孤立分子モデルから溶液中の溶質や分子集合体などといった現実に近い複雑系に広がっていくと期待される。

本研究では色素化学における上記のような潮流を念頭に置き、機能性色素の代表的な基本骨格の一つであるポリメチン色素に着目した。このうち、メロシアニン発色系を有する新規機能性色素の開発を企図し、未だ系統的報告が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剤との反応に着目した。この反応によって得られる新規色素および有機フォトクロミック分子（スピロオキサジン類）のフォトメロシアニン発色系に関して、機能性色素としての応用的見地から実験化学的・計算化学的に解析した。これらを通じて、機能性色素の分子設計に対して計算コストと予測精度のバランスの取れた実用性の高い計算化学手法を比較検討し、近年発展が著しい各種電子状態計算手法の有効性を検討した。

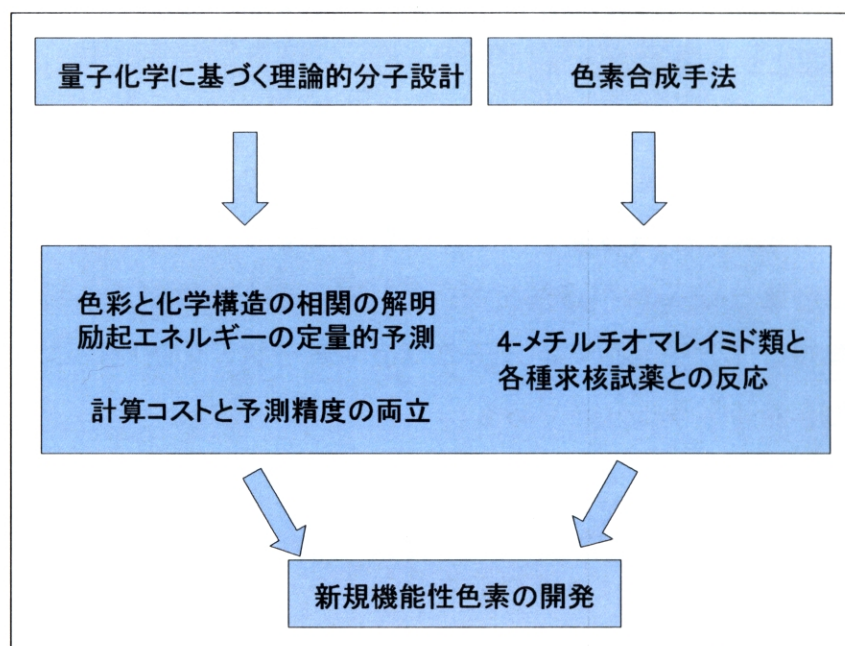


図 1.2 機能性色素開発における合成化学と計算化学の協力

## 1-2 機能性色素の工学的用途：その活用例

機能性色素は近年その重要性・応用範囲が飛躍的に増大している。本節ではその代表例として有機エレクトロルミネッセンス色素, 光ディスク用色素, 有機フォトクロミック色素を取り上げ、機能性色素の工学的用途について概観する。

### 有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)色素

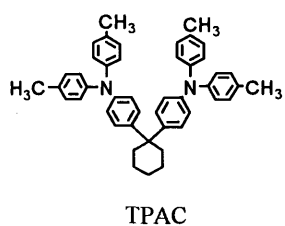
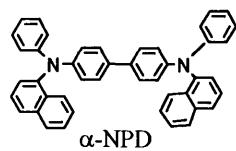
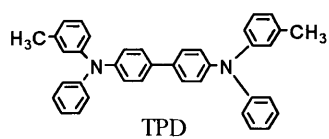
現在、有機EL色素は、有機ディスプレイ材料として液晶と市場を競う重要な発光デバイスである。注入電荷の再結合エネルギーを利用した自発光であるため、非自発光である液晶と比較して高画質、視野角の広さ、応答速度の速さ、画像の鮮明さ、薄型軽量化（100 nm程度の厚み）、低電力駆動（バックライト不要）など様々な利点を有している。現在の有機ELは真空蒸着により作成される低分子積層薄膜（100 nm程度）を用いるデバイスと、 $\pi$ 共役系高分子材料をスピコートした高分子膜を用いるデバイスに大別される。1987年にEastman Kodak社のTangらが、真空蒸着法を用いて低電圧高輝度（10V以下、1,000cd/cm<sup>2</sup>）の

2層型（電子輸送層+発光層：Alq<sub>3</sub>(Aluminum tris(8-hydroxyquinoline)), /正孔輸送層：TAPC(1,1-bis[4-(di-p-tolyl)amino phenyl]cyclohexane)) 有機EL素子を報告し、実用化に向けた研究が本格的に加速された[18, 19]。

有機ELの発光原理はキャリア注入型であり、無機ELのように正孔と電子の結合による直接遷移発光（真性EL）とは異なっている。発光層に両極（陽極としてITO電極、陰極としてMgAgやAlLi電極が一般的）から正孔と電子を注入し、このペア（励起子）が結合する際に放出されるエネルギーが蛍光分子に伝播して励起状態が生成され、分子が基底状態に戻る際に発光としてエネルギーを放出する。発光には蛍光と燐光があり、スピン統計の理論から前者の内部発光効率上限は25パーセント、後者では100パーセントが原理的には可能である。最近まで前者が主流であり、外部発光のトータルの効率向上を目指して改良が行われてきたが、理論限界の上限に近づくにつれて、イリジウム錯体（緑色燐光）[20]や白金錯体（赤色燐光）[21]のドーピングを用いた後者の研究が近年活発になっている。イリジウム錯体((Ir)(ppy)<sub>3</sub>: fac tris(2-phenylpyridine) iridium)は、従来の蛍光型有機ELの外部量子効率限界5%を上回る7.5%を記録し、有力な燐光型EL材料として注目されている。



### 正孔輸送材料



### 電子輸送材料

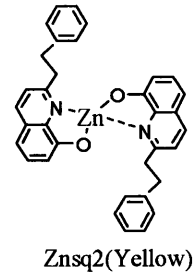
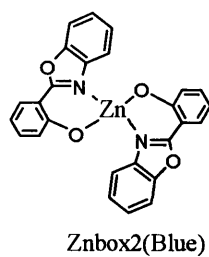
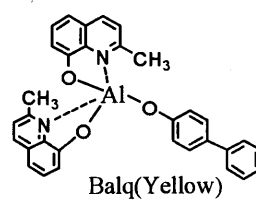
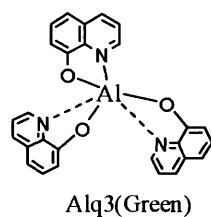
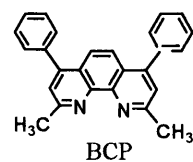
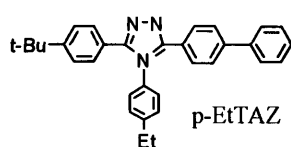
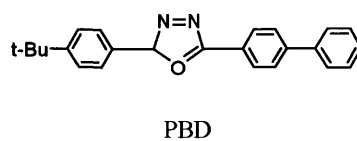
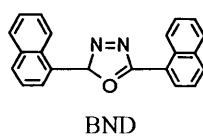


図 1.3 有機 EL の正孔および電子輸送材料

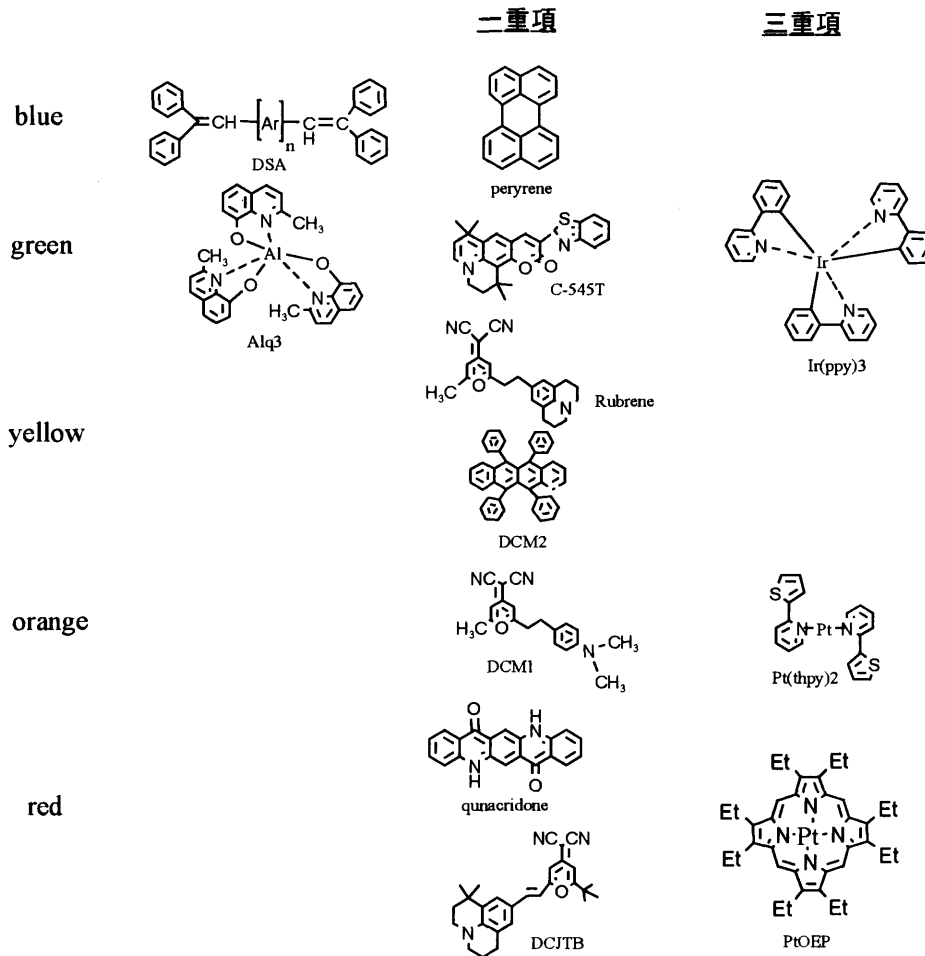


図 1.4 主な有機 EL 発光材料

光ディスク用色素

1970 年代に 780 nm 発振の AlGaAs 半導体レーザーが実用普及化し、この技術  
 を大容量かつ高速なデジタル記録メディアとして利用する研究が進み、1979 年  
 に (株) パイオニアによって業務用レーザーディスクが市販された。1986 年に  
 はシアニン色素 (インドレニン系ヘプタメチンシアニン) を利用した最初の追  
 記型データファイルディスク (WORM) が (株) リコーと (株) パイオニアによっ  
 て共同開発されたが、色素膜の反射率が 30% と低かったため、従来の CD-ROM と  
 の互換性がなく普及には至らなかった。1988 年にシアニン色素を記録層に用い  
 た CD-ROM との互換性を有する追加記録型コンパクトディスク (CD-R) が (株) 太  
 陽誘電により開発され、以後、音楽用、公文書個人ファイル保存用、放送用マ

スターディスク等、それ以前のマイクロフィルムや磁気テープに置き換わる大容量、コンパクトさ、軽快な読み書き速度を有する記録メディアとして普及した。当初、近赤外領域に吸収を有する色素は不安定なため長期保存には不適で、しかも乳化剤等の溶液中でしか使えないと考えられていたが、一重項酸素クエンチャーを添加することで大幅な耐久性向上が見出され、短期間に市場を獲得した。CD-R 用色素は機能性色素の工学的応用の画期的成功例といえる。DVD に関しては、1996 年に DVD の統一規格の設定および最初の製品が市場化し(記憶容量 3.95GB)、1997 年には(株)パイオニアと(株)三菱化学から DVD-R が発売された(記憶容量 4.7GB)。DVD-RAM, DVD-RW 等後続製品が次々に市場化され、現時点(2004 年)では乱立状態となっている。

CD-R に用いられる有機色素は、近赤外 AlGaAs 半導体レーザーの波長 780 nm で溶融による反射率の適度な低下(色素自体は高い屈折率を有し、溶融によって屈折率の大きな低下が起きる)を示すことが必要となる。780 nm の吸収が強すぎると、読み出し光の照射の際に反射率が低下しすぎて、読み出しが困難になるため、適度な吸収強度が求められる。一般に有機色素薄膜の極大吸収波長と反射率最大波長は一致せず、前者は後者より 20-30 nm 短波長側に現れる[7]。従って、CD-R 用色素として望ましい吸収特性は、780 nm より少し短波長に極大吸収波長を有し、そこからシャープに吸収が低下し、780 nm では屈折率が最大になるような特性が望まれる。一方、DVD-R に用いられる有機色素は、InGaAlP 系赤色半導体レーザー(波長 650 nm)に対応して、吸収ピークが 550-600 nm 付近にくるように分子設計されている。

実用化されている CD-R, DVD-R 色素は(1)シアニン系色素(2)フタロシアニン系色素(3)アゾ系金属錯体 が主である。

近い将来、青色半導体レーザーの実用化と量産化により、次世代 DVD ではさらに高密度記憶に対応可能な 405 nm が用いられると考えられている。405 nm 付近に優れた吸収・屈折率特性を有する機能性色素として、ポルフィリン系、メチン系等が探索されており、今後これらの色素群が注目されると考えられている。

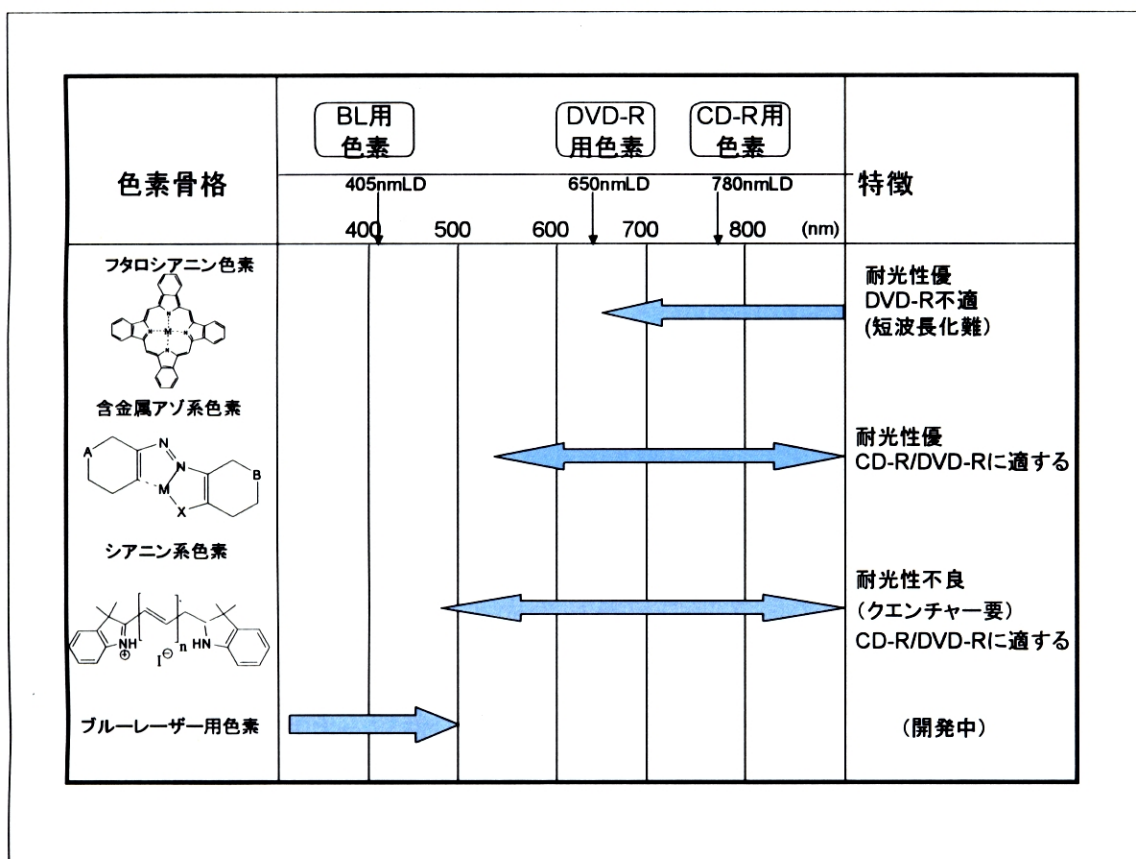


図 1.5 CD-R/DVD 用色素の光吸収特性

### 有機フォトクロミック色素

フォトクロミズムとは、単一の化合物が異なる吸収スペクトルを持つ二つの化学種間を可逆的に遷移し、そのうち少なくとも一方が光によって誘起される現象と定義されている。その工学的用途として、吸収特性の変化をそのまま利用した調光材料、紫外線センサー、インテリア/デザイン用染料の他、超高密度光メモリーとしての応用可能性が古くから活発に研究されている。

光照射によって構造変化を起こした後、再び元の構造にもどる際、光照射によって駆動されるものを P(Photochemical) 型、熱によって戻るものは T(Thermal) 型と呼ばれる。T 型の代表的例として、スピロピラン、チオインジゴ、アゾベンゼン、クロメンなどがあり、P 型にはジアリールエテン、フルギド、スチルベンなどがある。光構造変化のメカニズムについては、アゾベンゼンやチオインジゴのように二重結合のシス-トランス異性化に基づくものと、スピロピ

ランのように、Hoodward-Hoffmann 則に従う  $6\pi$  電子系の光開閉環機構とに大別される。

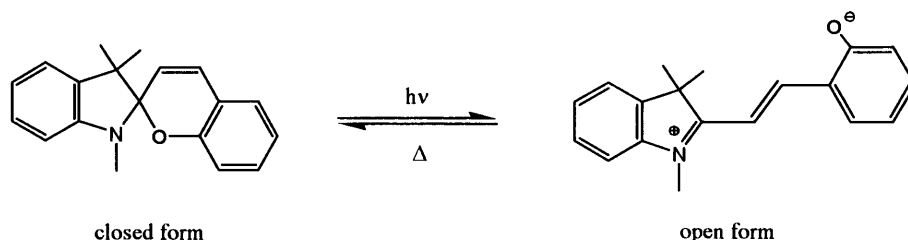


図 1.6 スピロピランのフォトクロミズム

興味深い研究として、スピロピランの光多重記憶材料としての応用可能性が検討されている[23, 24]。メロシアニン色素は溶媒中で鋭い吸収ピークを持つ J-会合体を形成することが知られており、この性質を利用して、長鎖アルキル基 2 本を有するスピロピラン誘導体 (SP1822) をオクタデカン中で LB 膜を形成させ、これに一定時間紫外線照射することで、フォトメロシアニン J-会合体を実現させている。異なったスピロピラン誘導体の J-会合体を積層することで、最大 10 層の光記憶デバイスが作成されている。

一方、P-型フォトクロミック化合物は、個々のフォトクロミック分子が on/off のビット情報を有する究極的な分子メモリへの応用の観点から注目されている。現在の CD, DVD 等の情報記憶デバイスはレーザー照射による熱融解ピット形成を原理とするヒートモード記憶であるが、集光性やレーザーの短波長化の将来的限界が指摘されており、光の持つ潜在的な情報（偏光、位相）等も生かしきっていない。これに対して光そのものを情報とするフォトクロミック分子を用いたフォトンモード記憶では飛躍的な情報集積度向上が期待できる。入江らによって系統的な合成が行われた P 型フォトクロミック化合物ジアリールエテン類は、フォトンモード分子メモリの観点から活発な研究が行われ、繰り返し耐久性にも非常に優れているため、多くの P 型フォトクロミック化合物の中でも最も実用化に近いと期待されている。[25-28]。

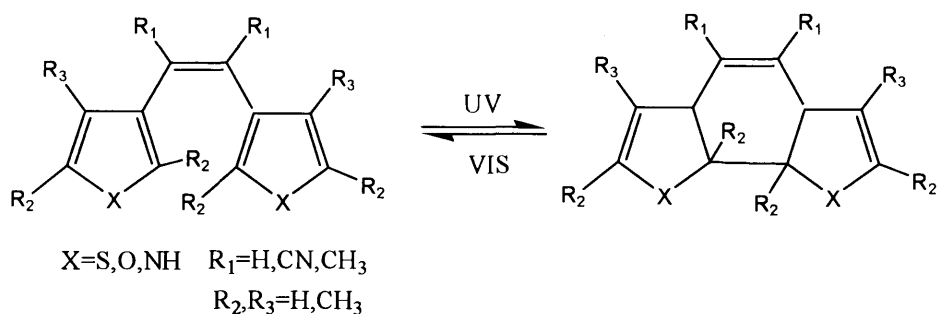


図 1.7 ジアリールエテンのフォトクロミズム

ジアリールエテン類は、その分子設計において合成化学と計算化学の協調が成功した典型例としても興味深い。分子構造と熱戻り速度の相関の解明とフォトクロミック分子メモリとしての分子設計指針を得ることを目的として、中村らによる分子軌道計算が行われている[29]。閉環反応は、ヘキサトリエン-シクロヘキサジエン間の変換反応であり、Woodward-Hoffman の軌道対称則によると、熱反応では末端炭素が同旋、光反応では逆旋によって反応が進行する。つまり、熱反応によって戻り反応が進行しうると考えられる。

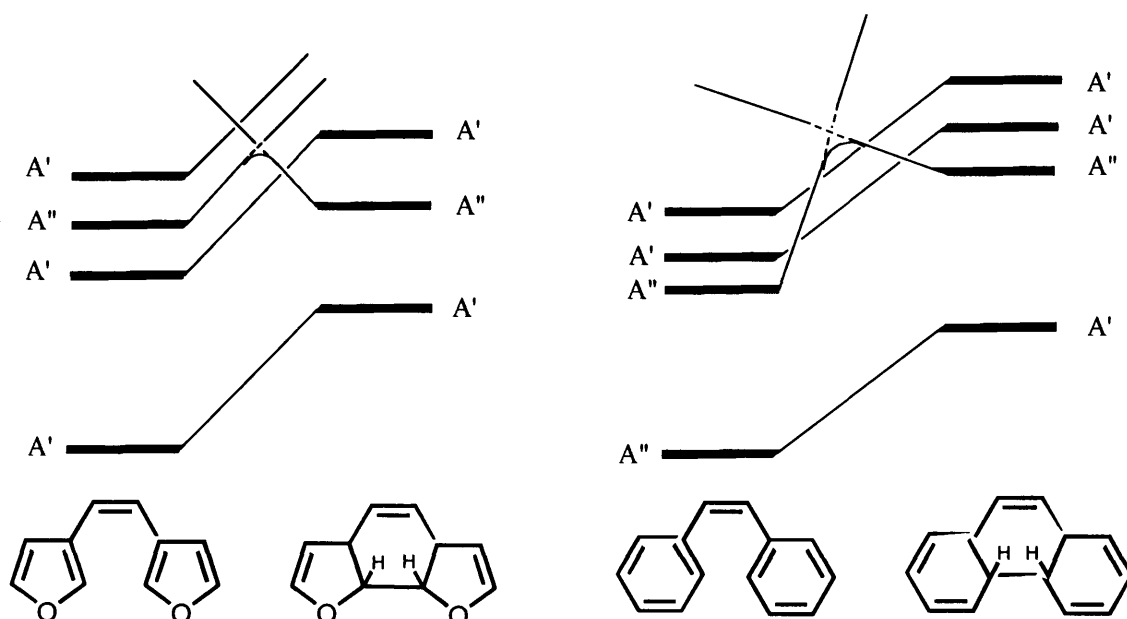


図 1.8 1,2-ジフリル-エテンと 1,2-ジフェニルエテンの逆旋的光閉環反応の状態相関図

[30]

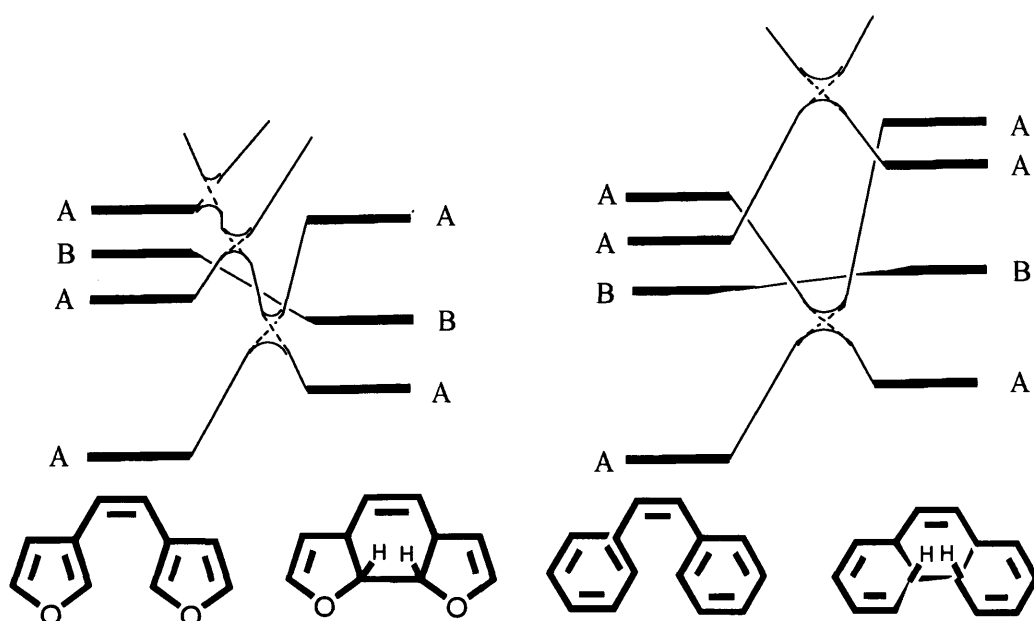


図 1.9 1,2-ジフリル-エテンと 1,2-ジフェニルエテンの同旋的電環化反応の状態相関図 [30]

熱的に許容な同旋反応では、開環型、閉環型どちらも基底状態の電子状態は同じであるが、閉環型のエネルギーは開環型より著しく高いため、閉環反応は事実上起こらない。これに対して逆旋では、開環型と閉環型の基底状態の電子配置は異なり、交差回避(avoided-crossing)を起こした結果、両者の間に活性化障壁が存在する。この障壁が高いと熱戻り反応がおきにくく、低いとおきやすいと推定される。この山の高さは、開環型と閉環型のエネルギー差が小さいほど大きくなると考えられる。計算によると両者のエネルギー差は、フェニル基の場合に最も大きく、フラン環、チオフェン環になるにつれて小さくなる。つまり、後者にいくにつれて、山が高くなり、熱戻り反応がおきにくくなる。さらに彼らは、開環型と閉環型のエネルギー差が両者の共鳴安定化エネルギーと良い相関があることを計算で示し、「熱戻り反応が起こらないジアリールエテンの分子設計指針として、二重結合端の芳香環の共鳴安定化が小さいものを選べばよい」という結論を導いた。また、閉環型ジアリールエテン各種誘導体の極大吸収波長を半経験的 MO 法である INDO/S を用いて予測し、実験値と非常に良い一致を得ている [31]。こういった例は、実験化学と計算化学の協力の好例といえる。

## 1-3 機能性色素の分子設計における計算化学

### 1-3-1 分子の光吸収と放出の原理

光吸収や光放出の過程は、系に外的刺激（電磁場）がかかった時の状態遷移として表現される。基底状態と励起状態のエネルギー差に相当する光子を吸収/放出することで、電子遷移が起こる。人間が色として知覚できる波長領域は約400~800 nm程度の狭い範囲に過ぎない。電子遷移確率を主として決定するのは、状態の対称性（原子核の振動波動関数の重なり、電子の空間波動関数の遷移モーメント積分、電子スピン関数の重なり）である。電子状態遷移に要する時間は $10^{-15}$ (sec)であるのに対して、分子内の原子核振動に要する時間は $10^{-12}$ (sec)程度である。このため、電子状態遷移は原子核が固定された位置で瞬時に起こるという仮定（ボルン-オッペンハイマー 近似）の下で、電子波動関数の重なり（遷移モーメント積分）と原子核波動関数の重なり（フランクコンドン因子）を分離した両者の積表現が一般的に良い近似となる。

$$\mathbf{M}_{0 \rightarrow f} = -e \left\langle \Psi_f^e \left| \sum_j \mathbf{r}_j \right| \Psi_0^e \right\rangle \left\langle \chi_{v'}^f \left| \chi_v^0 \right\rangle \right.$$

$\mathbf{M}_{0 \rightarrow f}$  : 遷移モーメントベクトル

$\Psi_f^e$  : 原子核座標  $Q$  での遷移後の電子波動関数

$\Psi_0^e$  : 原子核座標  $Q$  での遷移前の電子波動関数

$\chi_{v'}^f$  : 振動準位  $v'$  での遷移後の核波動関数

$\chi_v^0$  : 振動準位  $v$  での遷移後の核波動関数



波長/nm	吸収光の色	観察される色 (吸収光の補色)
400-435	紫	緑黄
435-480	青	黄
480-490	緑青	橙
490-500	青緑	赤
500-560	緑	赤紫
560-580	黄緑	紫
580-595	黄	青
595-610	橙	緑青
610-750	赤	青緑
750-800	紫赤	緑

図 1.10 光の波長と色彩（補色）の関係[32]

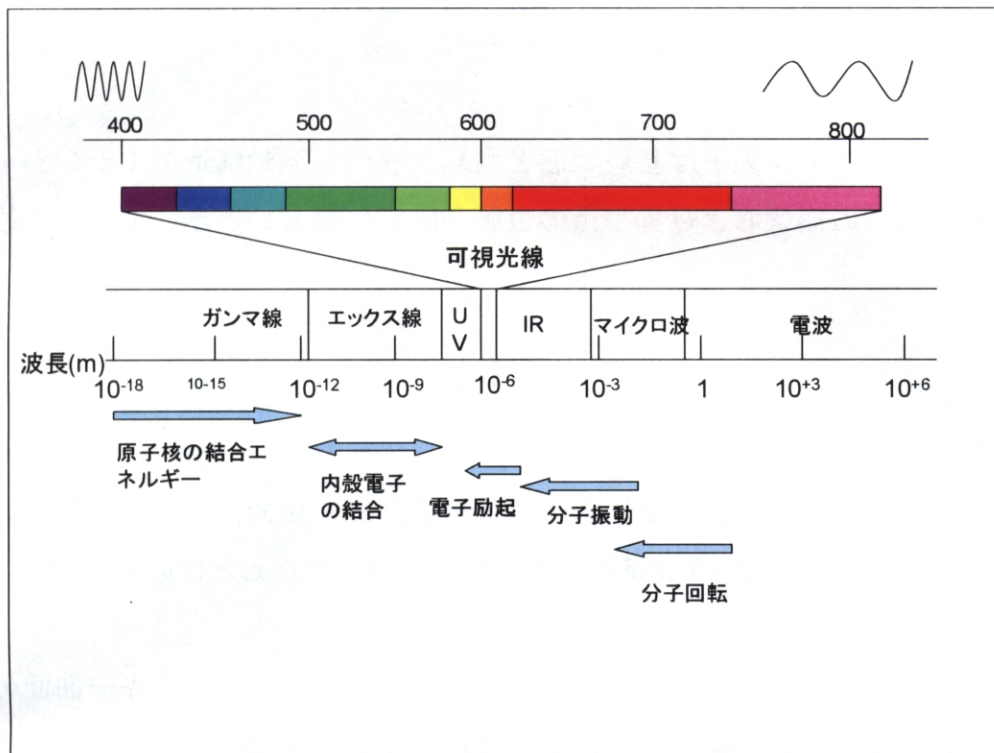


図 1.11 微視的現象のタイムスケール[32]

要素	厳密性
スピン対称性	厳密 (ただしスピン軌道相互作用によって一部許容)
波動関数の空間対称性	厳密 (振電相互作用によって一部許容)
波動関数のパリティ	比較的緩やか
局所的な分子軌道対称性、軌道のoverlap	緩やか

図 1.12 電子遷移確率の選択規則[33]

## 0-0 遷移エネルギーと垂直遷移エネルギーの関係

フランクコンドン因子は基底状態と励起状態の各振動構造のポテンシャルエネルギー曲面の形状および極小点の位置が厳密に等しいとき、お互いに規格直交する。

$$\langle \chi_{v'}^f | \chi_v^0 \rangle = \delta_{v',v}$$

実際は、基底状態と励起状態の形状や極小点は一般的には異なるため、両方の最低振動準位間遷移（0-0 遷移）の重なりが最大になるとは限らない。二つの極限状況を考える。

1) 基底状態と励起状態の各振動構造のポテンシャルエネルギー曲面の形状および極小点の位置が似ている場合、基底状態の両端（存在確率が最も高い）を含む基底状態の任意の位置から 0-0 遷移が可能なので 0-0 遷移のフランクコンドン因子が最も大きく、上位の振動構造への励起確率は単調に減少する。従って、吸収ピークは鋭くなる。この典型例はシアニン色素で、基底状態と最低一重項励起状態ともに正電荷が両端のいずれかの窒素に局在した共鳴構造を等しい重みで有する。基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の形状は似ており、垂直遷移エネルギーと 0-0 遷移エネルギーは良く一致する。

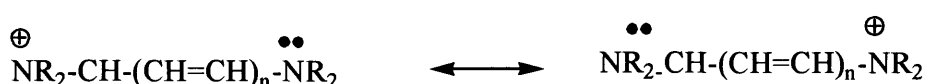


図 1.13 直鎖シアニン発色系の共鳴構造

2) 基底状態と励起状態の各振動構造のポテンシャルエネルギー曲面の形状および極小点の位置が大きく異なる場合、基底状態の両端（存在確率が最も高い）からの 0-0 遷移確率は小さくなる。従って、両端から垂直遷移する最低振動構造への遷移確率と、基底状態のより低い存在確率（中央付近）からの遷移確率が同程度になる。フランクコンドン因子の大きさは基底状態の位置に依存するため、吸収ピークは広がる。この典型例はメロシアニン色素で、基底状態では電荷中性構造、励起状態は双性イオン構造をとるため、両者のポテンシ

ルエネルギー曲面は大きく異なっている。従って垂直遷移エネルギーは 0-0 遷移エネルギーよりも大きい値をとることになる。



図 1.14 直鎖メロシアニン発色系の共鳴構造

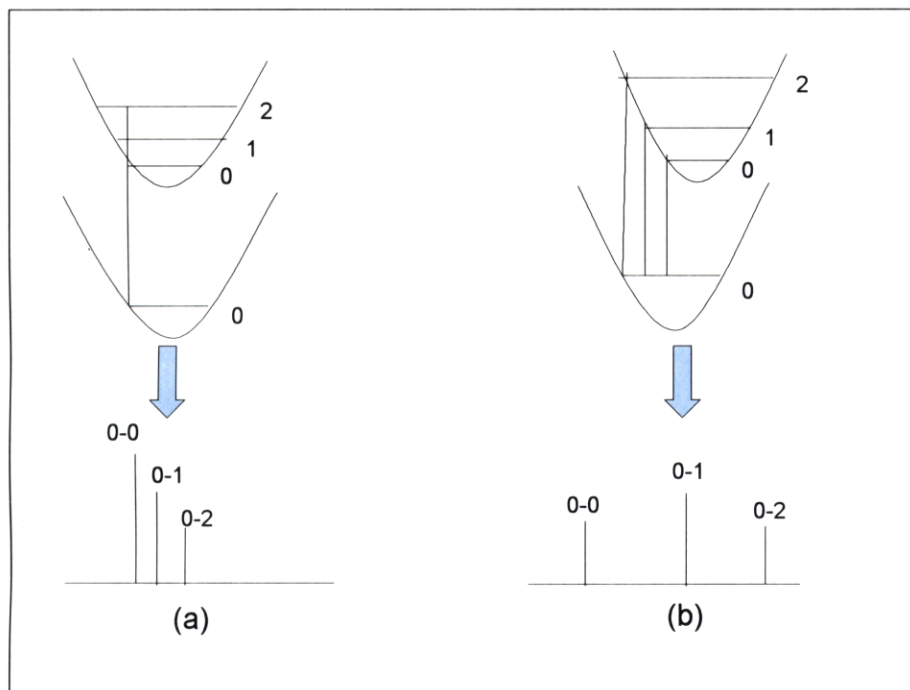


図 1.15 スペクトル形状と基底状態、励起状態のエネルギー曲面との関連

さらに、一般的な多原子分子の場合、分子振動や回転準位、周辺分子や溶媒との相互作用の結果、電子スペクトルは特異的な広がりを示す。

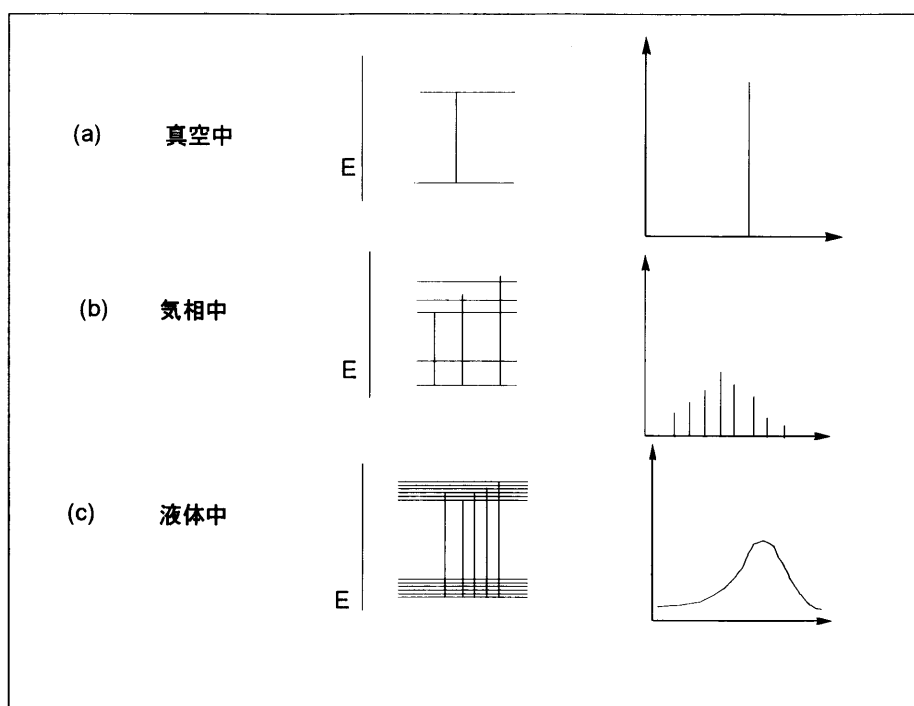


図 1.16 周辺媒体による電子スペクトルの変化

### 発光過程

発光過程に関しては、励起状態を経由した分子は複雑な経路をとる。励起直後の状態は、一般的には振動励起準位や高励起状態にあるが、分子内振動準位の熱的緩和や周辺媒体へのエネルギー分配を通じて速やかに最低励起一重項の振動基底状態 ( $S_1$ ) へ移行する (Kasha の法則)。通常の蛍光はこの  $S_1$  状態から  $S_0$  へ戻る光放出過程である。ただし、分子間衝突頻度が高振動励起状態よりも長寿命になるような高真空環境のナフタレンやアントラセンでは、内部変換以外の失活パスとして高励起状態からの発光が観測されている。また、 $S_1$  状態の一部は発光を伴わず、他の励起状態の高振動励起状態との結合 (振電相互作用) を通じて熱的に基底状態へ戻り、一部はスピン軌道相互作用によるスピン変換 (項間交差) を経て  $T_1$  状態へ至り、ここから  $S_0$  へ戻る際に寿命の長い発光を伴う (りん光)。

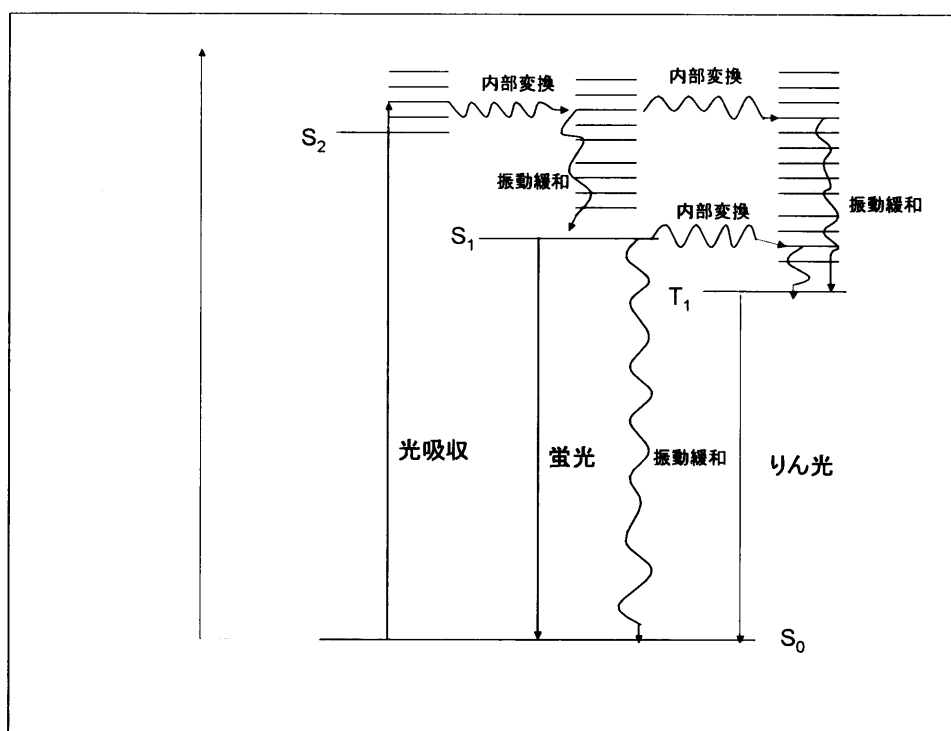


図 1.17 ヤブロンスキーダイヤグラム

定性的には、吸収スペクトルと発光スペクトルは、0-0 遷移を中心とした鏡像関係を持つスペクトル構造を有している。ただし、基底状態と励起状態の双極子モーメントの違いに由来する溶媒安定化の違いにより、非対称となることがしばしば起こる。

吸収波長と発光波長の差であるストークスシフトは、溶質分子と周辺溶媒との相互作用、特に双極子-双極子相互作用に強く影響される。光を吸収して励起状態へ垂直遷移した分子は、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の極小値へ緩和する。この極小点への緩和時間は溶媒の配向分極に十分な時間のため、基底状態同様に励起状態でも溶媒分極の平衡状態が達成されている。溶媒分子の双極子モーメントが基底状態よりも励起状態のほうが大きい（小さい）場合には、ストークスシフトは大きく（小さく）なる。典型的な例として、共有結合性格を有する極限構造式で表現される電子配置間の電子励起（covalent  $\pi-\pi^*$ 遷移）では、励起前後の電荷分布変化は小さいためにストークスシフトは小さいが、電荷分離した極限構造式で表現される電子配置間の電子励起（ionic  $\pi-\pi^*$ 遷移）やアルカンの  $\sigma-\sigma^*$ 遷移では、電荷分布変化が大きいためストークスシフトは大きい。

クスシフトは大きくなる。ただし、剛性溶媒や高分子マトリックス中では、周辺媒体の配向が励起分子の緩和時間よりも遅いため、溶媒分極の非平衡状態からの蛍光が観測される。

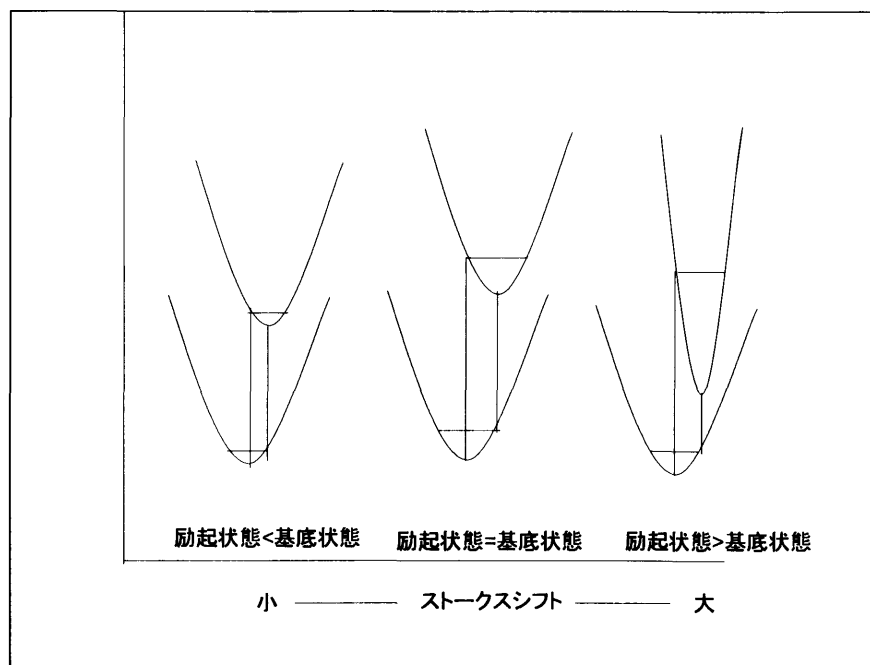


図 1.18 基底、励起状態エネルギー曲面とストークスシフトの関係

### 1-3-2 色素分子の理論的設計：電子スペクトル予測における計算化学

色彩と化学構造の相関について、アリザリンを合成した G. Graebe と C. Liebermann によって不飽和結合と可視吸収の関連についての簡単な言及[34]が早くも始まっており、当時から既に合成化学者の中心的関心であった。その後、O. N. Witt による発色団/助色団説は、不飽和結合に由来する  $\pi-\pi^*$  吸収に言及したさきがけとなり、以後、構造と色の関係について様々な経験則が発表された。代表的なものとして、共役二重結合連鎖長と長波長シフトの関係に言及した Hewitt 則[35]、助色団の置換位置と発色の関係を述べた Kauffmann の助色団分布則[36]などがある。これらの経験則は、後年量子化学計算によって理論的裏づけがなされている。化学の重要な概念である共鳴 (resonance) については、Bury [37] が分子内核振動と電子状態とを区別して後者に共鳴という言葉を与え、最終的に L. Pauling が共鳴構造を原子価結合法の複数の配置と一対一

の対応で表し共鳴概念を提出することで、有機電子論と量子化学の明確な橋渡しを行った。

機能性色素の光物性の主役は $\pi$ 電子共役系が演じている。HMO法は $\sigma$ 電子に遮蔽された有効ポテンシャル中を $\pi$ 電子が動くという色素分子の電子構造についての定性的描像を確立し、量子化学の $\pi$ 電子系への適用はこの描像を出発点としている。Daehneらは、 $\pi$ 共役系を分子構造のトポロジカルな側面から芳香族、ポリエチン、ポリメチンの3種類に分類している[38]。芳香族では共役系が環構造をなすことにより $\pi$ 軌道が縮退や擬縮退を起こし、環全体に非局在化する。ポリエチンでは、 $\pi$ 共役系が両端で開放されており、 $\sigma$ 電子に遮蔽された骨格上に $\pi$ 電子が交替結合で分布している。ポリメチンでは、ポリエチン同様 $\sigma$ 電子の遮蔽効果に由来する $\pi$ 電子の結合交替が生じるが、同時に末端のヘテロ原子による終端効果にも強く影響される。つまり二重結合のトポロジーと終端効果の両方の微妙なバランスの上に $\pi$ 電子の状態が決定されている。

#### 経験的、半経験的分子軌道計算

電子スペクトル予測は実験と量子化学の融合が古くから精力的に行われた分野であり、現在も精力的な研究が続いている。計算機の演算処理能力が貧弱であった時代には、Hückel近似に立脚した摂動MO法(PMO法)が広く用いられ、色素の分子構造と色彩の相関についての広範な定性的解釈に成功した[39]。その後、大部分の色素の可視吸収は $\pi$ 共役系の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital:HOMO)から最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital:LUMO)への遷移によって定性的に記述される事情を利用し、シグマ電子に遮蔽された原子核周辺の有効ポテンシャル内を運動する $\pi$ 電子近似を基にして電子間相互作用項を巧みにパラメータ化したPPP(Pariser-Parr-Pople)/PPP-CI(Configuration Interaction)法が広く活躍した[40-43]。PPPは、二電子積分近似の中に巧妙な形で電子相関を取り込むことに成功し、平面 $\pi$ 電子系については実験値を定性的精度で予測できるため、現在でも実用的に用いられている。PPP-CIの初期の成果の代表例として、ナフタレンの3つの吸収バンド( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\rho$ )の順序の予測が挙げられる[44]。PPP-CI



では励起エネルギーへの寄与が最も大きい一電子励起配置のみを考慮しており [45] (SECI 計算)、計算負担も小さい。西本は PPP を更に発展させ、自らの PPP variable gamma 法を改良した new-gamma 法により各種  $\pi$  平面分子のスペクトル位置の高精度予測に成功している [46, 47]。Hartree-Fock 近似の限界は、電子相関の本質であるクーロン孔 (Coulomb hole) が考慮されていないために電子間の異常接近が許容され原子間距離が短めに算出された結果、2 電子積分が過大に評価されることに起因している。new-gamma 法では、 $\pi$  共役系の電子の動き易さをパラメータ  $k$  で調整することによって  $\pi$  電子系の化学的柔らかさ (chemical softness) を反映したスペクトル予測が可能となっている。  $k=1$  では variable gamma 法に帰着し、シアニン系のように正電荷 ( $\pi$  電子) が共役系の中を容易に動く「ソフトな系」に対しては  $k>1$  が、ポリエンのように顕著な結合交替の中で  $\pi$  電子の動きが強く束縛されている「ハードな系」に対しては  $k<1$  が最適なパラメータとなる [48]。

$$\gamma_{rs} = \frac{e^2}{\frac{2e^2}{\gamma_{rr} + \gamma_{ss}} + R_{rs}} \quad (\text{original Nishimoto-Mataga approximation})$$

$$\gamma_{rs} = \frac{e^2}{\frac{2e^2}{\gamma_{rr} + \gamma_{ss}} + (A_0 + A_1 P_{rs})} \quad (\text{variable } \gamma)$$

$$\gamma_{rs} = \frac{e^2}{k \frac{2e^2}{\gamma_{rr} + \gamma_{ss}} + (A_0 + A_1 P_{rs})} \quad (\text{new } \gamma)$$

new-gamma 法は、ナフタレン、アズレン、アントラキノン等の多様な芳香族炭化水素の電子スペクトル予測にも適用され、多体摂動法や TDDFT 法と同レベルの予測精度を示している [49]。  $\pi$  電子近似を越えて、 $\sigma$  電子まで考慮した半経験的分子軌道法も電子スペクトル計算に積極的に用いられる。オリジナルの半経験的分子軌道法は、生成熱やエネルギーが主眼におかれたパラメタリゼーションがなされているため、電子スペクトル予測には向いておらず、シンプルな PPP よりも、かえって劣る予測結果を与える。しかし、電子スペクトルを再現するためのパラメータ調整が行われた CNDO/S [50, 51] や INDO/S [52-54] 法は、

種々の色素の吸収スペクトル位置の予測に広く用いられた。INDO/S は Zener らによって電子スペクトル予測を目的とした改良がなされ ZINDO 法[55, 56]として確立している。ただしこれらの手法は、 $\pi$  共役系が広がるにつれて実験値より短波長側に予測する系統的欠点がある。

### 非経験的分子軌道計算

二電子積分をパラメーター化せずに厳密に計算する *ab-initio* Hartree-Fock (HF) 法は、電子スペクトル計算に関しては定量的精度が低く、むしろ半経験的方法よりも悪化する。この点、分子構造や赤外振動数といった物性は *ab-initio* HF 法のレベルでも定量的精度が期待でき、近年のコンピュータの高速化の恩恵を受けているのとは対照的である。このため *ab-initio* HF 法は励起エネルギー計算の一般的手法としては用いられない。励起エネルギーの定量的予測には HF 近似を超えた電子相関に対する配慮が不可欠である。基底状態と励起状態の差エネルギーとして定義される励起エネルギーの性格から、両者を同程度に高精度に求める配慮が必要である[57]。計算遂行上の実用的問題として、特に励起状態の計算の困難がある。励起状態は本質的に単一電子配置での記述が不十分なため多電子配置を必要とし、計算に用いられる基底関数系が基底状態用に最適化されており、励起状態には必ずしも最適化されていない。そのため、励起状態のエネルギーレベルが基底状態と比較して高めに算出される結果、励起エネルギー（基底状態との差エネルギー）も過大に評価される。 $\pi$  共役系の価電子励起エネルギー予測の困難の理由は、以下に要約される[58]。第一に、励起状態の適切な記述のために大規模な基底関数が必要とされること、第二に  $\pi$ - $\pi^*$  励起に伴う  $\sigma$  電子の再配置効果を考慮する必要性、第三に価電子励起状態と Rydberg 励起状態の異常混合の対処である。さらに、各励起状態の性格(価電子励起, ionic 励起, Rydberg 励起)に従って性質の異なる電子相関を適切に取り込む必要が出てくる。このような複雑な事情のため、励起エネルギー予測は、ルーチン化されつつある今日の量子化学計算においても対象分子の電子状態に留意した注意深い計算テクニックや専門的知識が要求される。

計算コストの観点から、簡便かつ高速な CI 法として CIS(CI-singles) 法があ

る。CIS法は、HF参照配置から一電子励起配置のみを考慮してCI空間を生成して行うもので、励起状態の電子分布、分子構造等を求めるための第一近似として広く用いられているが、励起エネルギーを大きく過大評価する傾向があり、実用性は低い。CISを摂動論的に改良したCIS(D)法も開発されている[59, 60]。CI展開の単純拡張(2, ..., n電子励起配置)は計算コストの爆発的増大をもたらすため、分子軌道やCI係数を打ち切ったCI展開内で改善することにより、CI展開の収束を加速する手法が考案されている。これがMC(Multi-Configuration)-SCF法であり、Roosらによって開発されたCASSCF(Complete Active Space Self Consistent Field)法がその代表例である。CASSCF法では、電子占有状態によって分子軌道空間を3つ(常に2電子が占有しているinactive空間、電子が部分的に占有しているCAS空間、常に空軌道となっているsecondary空間)に分割する。CASSCF法は、CAS空間内のユニタリー変換に対して全波動関数が不変という扱いやすい性質から広く用いられている。CASSCF法で欠落している電子の動的相関を考慮する高精度計算法として、CASPT法やMRMP法[61-64]が開発され、小分子の励起エネルギーに対しては現時点で最も正確な計算結果を期待できる。CI係数のみの改善法として、Iterative NO-CIやCIPSI法がある。

前述したINDO法のパラメーターに改善を施したCS-INDO法とCIPSI法を組み合わせたCS-INDO-CIPSI法が開発されており[65]、INDO法の計算の簡便さとCIPSI法の精密さがうまく融合され、幾つかの有機分子のスペクトル計算で優れたパフォーマンスを示している。CS-INDO-CIPSIによる計算は、4章でフォトクロミック分子に適用される。詳細なアルゴリズムについては、付録に記載する。

これ以外の手法として、系に対する外部摂動に対する応答を計算する伝播演算子法(プロパゲーター法)がある。この手法は、波動関数を計算することなく、系の物理量変化(励起エネルギー、イオン化ポテンシャル等)が直接計算できるため、電子スペクトルの計算にも有用である。この手法を用いたフォトクロミック分子の計算は4章で述べる。その理論的詳細は付録で詳述する。

また、シュレディンガー方程式の変分パラメーターとして波動関数ではなく電子密度を用いたHohenberg-Kohnの定理に基づき、最近急速に発展した密度汎関数法(DFT)がある。実際、DFT法は多くの有機分子の諸物性(分子構造、エ

エネルギー等) について信頼性の高い計算精度を有することが報告されており、近年非常に多くの系で用いられている。交換相関ポテンシャル項に最もポピュラーな B3LYP 交換相関ポテンシャルを用いた DFT の具体的なパフォーマンス特性をまとめる。

(1) 多くの典型元素化合物について MP2(second order Moeller-Presset) と同等以上の計算精度を与える。

(2) HF 法とのアルゴリズム類似性に基づく計算高速性

(3) 6-31+G(d, p) 以上の基底関数を用いた水素結合力の再現は MP2 と同等レベル

開殻系分子の構造誤差は MP2 より小さい。スピン多重項の小さい状態をより安定に見積もる傾向がある。

(4) 転移反応の活性化エネルギーは、MP2 とほぼ同等の数値を与える。SN<sub>2</sub> 求核置換反応では、実験値より過小評価する。

DFT を時間依存系に拡張した時間依存型 DFT (TD-TFT) は、小分子の低い価電子励起に対しては、信頼性の高い多配置参照法(CASPT, MRMP, MRCI, MRCC 等) と同等な価電子励起エネルギー予測精度があり、ほぼ 0.5eV 以内の精度で励起エネルギーの予測が可能である。高励起状態や Rydberg 状態の励起エネルギー予測に対しても交換相関ポテンシャルの改良に基づく予測精度向上が報告されている[66]。

## 1-4 ポリメチン色素とマレイミドについて

本節では、機能性色素の基本電子骨格であるポリメチン発色系について、その分類および光物理化学的性質を概観する。次に、親電子試薬 4-メチルチオマレイミドと各種求核剤との反応からポリメチン発色系に属する新規メロシアニン色素が誘導できることを示し、その部分骨格であるマレイミドの反応性および電子状態についてまとめる。

### 1-4-1 ポリメチン色素の光化学と電子状態

## ポリメチン色素の概要

メチン鎖の両端に含ヘテロ原子複素環を有するポリメチン色素は、写真用感光・増感色素としての応用に始まり、情報記憶素子や薬理作用など多様な工学・医薬的用途を有する代表的な機能性色素である[67]。

	構造式	n=1	n=2	n=3	n=4
シアニン系		423	557	650	758
メロシアニン系		542	613	714	
オキソノール系		432	528	605	635

図 1.19 代表的なポリメチン色素と吸収極大 (nm) [67]

多様なポリメチン色素は、分子構造から代表的な3種(シアニン、メロシアニン、オキソノール)に大別できる。シアニンは二重結合が交替して現れる長鎖ポリエンの両端に発色団としてアルキルアミノ基を有する $\pi$ 共役カチオン発色系で、通常窒素原子上に正電荷が局在した形で書かれるが、実際は分子全体に正電荷が非局在化している。このためメチン鎖の炭素-炭素間は各々概ね1.4オングストローム程度で、顕著な結合交替は見られない。シアニンは、近赤外 AlGaAs 半導体レーザー発信波長である 780 nm において優れた吸収特性(大きなモル吸光定数、スペクトルシャープネス、多彩な骨格バリエーション)を示すことから CD-R や赤外吸収剤として広く用いられている。メロシアニンはポリメチン鎖両端の一方にカルボニル酸素、もう一方に含窒素複素環を有する非対称発色系で、窒素から酸素への分子内電

子移動型色素であり、有機太陽電池[68-70]や膜電位感受性色素[71, 72]などに応用されている。オキソノールは、メチン鎖両端に含カルボニル複素環を有する発色系で、シアニンと反対にアニオンであり、負電荷が酸素原子上に局在化している極限構造式として表現されるが、実際は全体に非局在化している。

その工学的重要性から、ポリメチン色素の量子化学的研究に関して膨大な蓄積が存在する[73-76]。 $\pi$ 電子近似による簡単な量子化学的描像から、メチン鎖が長くなるにつれて最大吸収波長が長波長シフトする傾向が理解される。例えば、ベンゾチアゾール骨格を有するシアニン色素では、 $n=1, 2, 3$ と伸びるにつれて、423, 557, 650, 748 nmへと長波長シフトするとともに、吸収スペクトルの形が鋭くなる。つまり色純度が向上する。色純度が高いのはシアニン色素の一般的特徴で、基底状態と励起状態のフランクコンドン遷移が狭い範囲でおこる、つまり、基底状態と励起状態の振動準位の重なりが大きいことを示唆している。メチン鎖を3以上(炭素数7個以上)に伸ばすと不安定化するため、環構造を中間に導入してメチン鎖の更なる伸延を行い、吸収波長を近赤外領域まで長波長シフトさせることが可能になる。ただしメチン鎖の伸張によってスペクトルのシャープネスは減少する。これは、電荷の分散局在がおこるためと考えられている。また、シアニン色素の一部は蛍光を有し、剛直な環構造を挟むことで無輻射遷移経路を減らした結果、蛍光量子収率が向上することが知られており(loose-bolt theory) [77, 78]、これに関連してポリメチン色素の励起状態での円錐交差(Conical Intersection)に関する理論計算と蛍光強度の相関についての解析も報告されている [79]。

ポリメチン色素の吸収極大に対する置換基効果については、Dewar則と呼ばれる経験則があり、その量子化学的な解釈も行われている [39]。シアニン色素を例にとると、窒素から数えて偶数番目の炭素に星印をつけ、ここに電子供与基を導入するか、非星組炭素に電子吸引基を導入すると長波長シフトし、その逆を行うと短波長シフトする。Dewar則の量子化学的根拠は次のとおりである。シアニン色素のHOMOの広がり星組炭素で大きく、逆にLUMOの広がり非星組炭素で大きい。よって、星組炭素に電子供与基を導入するとHOMO電子との斥力からHOMOが不安定化してHOMOレベルが上がり、HOMO-LUMOギャップが小さくなって長波長シフトする。星組炭素に電子吸引基を導入するとHOMO電子の非局在化によってHOMOが安定化し、短波長シフトする。非星組炭素に電子供与基を導入すると、LUMOが安定化して長波長シ

フト、非星組炭素に電子吸引基を導入するとLUMOレベルが不安定化して短波長シフトすることになる[80]。

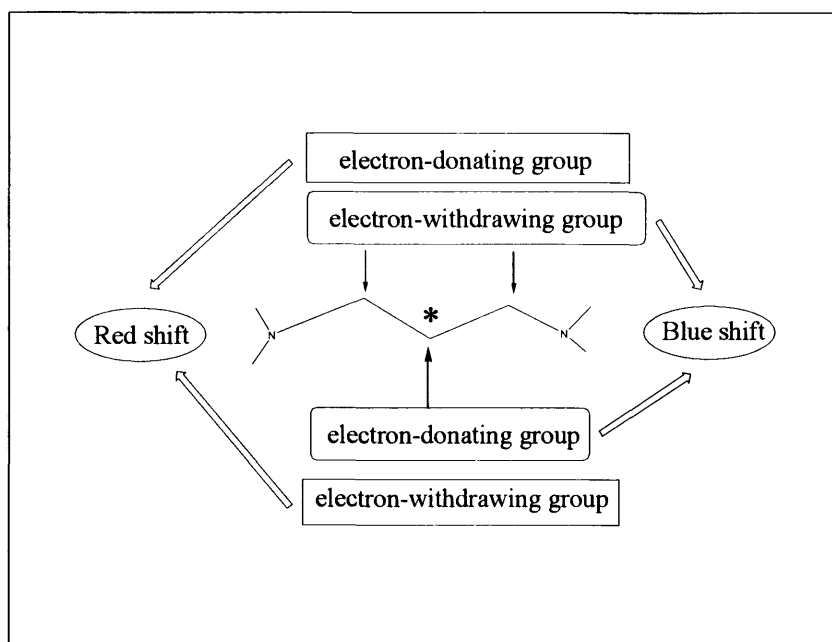


図 1.20 Dewar 則 (シアニン色素の場合)

またメチン鎖の両端に異なる複素環核を導入した非対称ポリメチン色素の吸収極大には、Brooker 偏差と呼ばれる経験則が知られている[81, 82]。A-B タイプの色素の最大吸収波長は、A-A と B-B の平均よりやや短波長側に出現する。シアニン色素の場合には、パラジメチルアミノベンゼンを複素環核の基準として、各種芳香環の塩基性（電子供与性）を反映した偏差値が求められている。両端の酸性（電子吸引性）と塩基性（電子供与性）の差が大きいほど、偏差値は大きくなる。

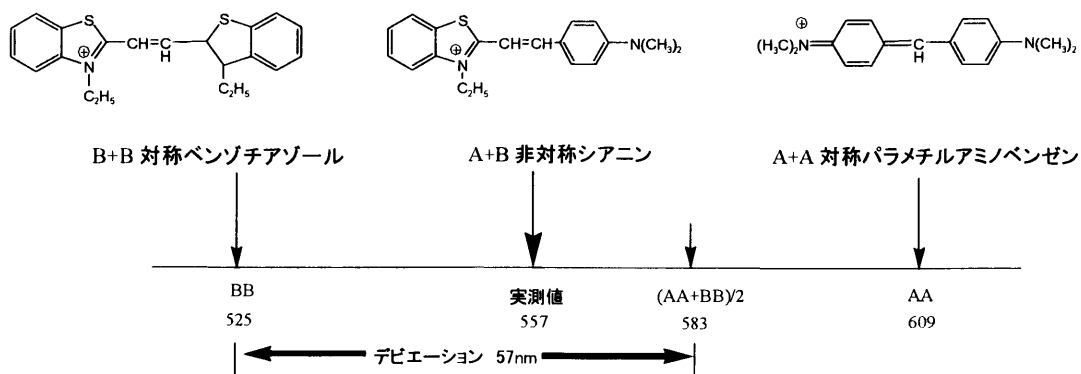


図 1.21 ベンゾチアゾール環の Brooker 偏差[67]

ポリエンでは、 $\pi$  共役系が両端で開放されており、 $\sigma$  電子に遮蔽された骨格上に  $\pi$  電子が交替結合で分布している。一方ポリメチンでは、ポリエン同様  $\sigma$  電子の遮蔽効果に由来する  $\pi$  電子の結合交替が生じるが、同時に末端のヘテロ原子による終端効果にも強く影響される。つまり二重結合のトポロジーと末端原子の電子的効果の両方の微妙なバランスの上に  $\pi$  電子の状態が決定されている。このような電子状態の微妙な違いのため、ポリエンとポリメチンでは吸収スペクトルの特性にいくつかの違いが見られる。例えば、ヘキサトリエンの可視紫外領域の主吸収波長は 340 nm で透明であるが、同じ鎖長のシアニン色素は 520 nm に吸収極大を持ち紫色となる。共役系が伸張する極限においても両者は異なった挙動を持つ。ポリエンの極大吸収波長は 600 nm 付近に収束してゆくが、シアニン色素ではメチン鎖が一つ伸びる度に約 100 nm の長波長シフトが生じる。シアニン色素はカチオンであり、両端の窒素原子に正電荷が存在する 2 つの共鳴混成体となっており、 $\pi$  電子の非局在化が大きく中性ポリエンのような剛直な結合交替系に比べて  $\pi$  電子の動的分極が起こりやすい。メロシアニンは、ポリエンとシアニンの中間の依存性を示す。



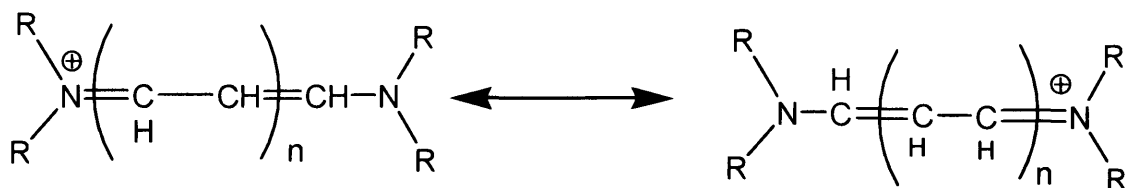


図 1.22 対称 streptocyanine の共鳴構造

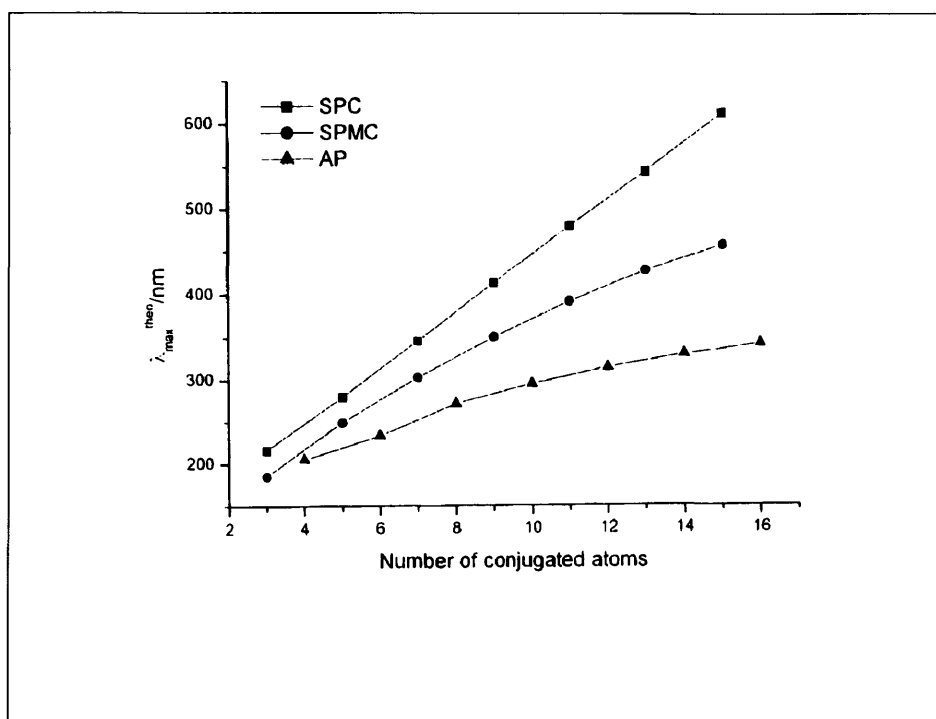


図 1.23 各種ポリメチン発色系の吸収波長の実験値と計算値の相関[83]

### ポリエチン、シアニン、メロシアニンの電子状態

Baraldi らは、半経験的分子軌道法の一つである CS-INDO-CI 法を用いて、ポリ

エン、シアニン、メロシアニンの基底状態および励起状態についてメチン鎖の捻れ角をパラメーターとしたエネルギー曲面計算を行い、3種類の光学的性質の違いをそれぞれの電子状態に基づいて議論している[83]。3者の化学的性質の違いに関する包括的な量子化学的議論が展開されているので、以下その概略を述べる。

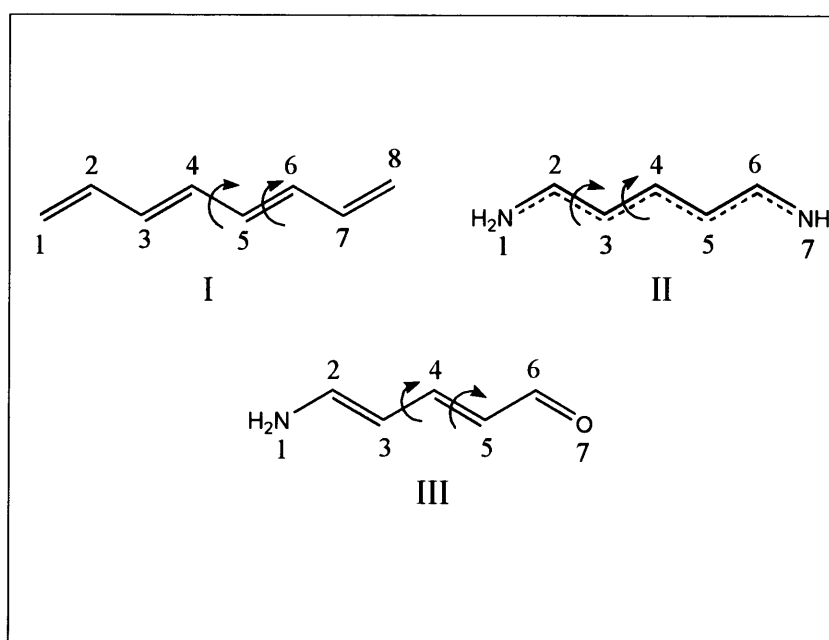


図 1.24 ポリエン(I), シアニン(II), メロシアニン(III)

ポリエン I (偶数結合交替系) とポリメチン II, III (奇数結合交替系) では、二重結合の結合交替の度合いと、どの結合周りの回転異性化によって、ポテンシャルエネルギー曲面が大きく異なる。明確な結合交替系であるポリエン I では、C4-C5 周り (単結合) の回転では、 $\pi$  結合の組替えが起きないため、 $S_0((\text{HOMO})^2)$  と  $S_1((\text{HOMO})(\text{LUMO}))$  は、その電子配置を保持したまま、ねじれた構造において小さなエネルギー極大値を持つだけである。これに対して、 $\pi$  結合の切断を伴う C5-C6 周りの回転では、 $S_0$  の回転障壁は非常に大きくなり (c. a. 2.3eV)、ねじれた構造において顕著な電子配置変化が生じる。 $\theta=90$  では、 $S_0((\text{HOMO})^2)$  は  $((\text{HOMO})^2) + ((\text{LUMO})^2)$ 、 $S_1((\text{HOMO})(\text{LUMO}))$  は  $((\text{HOMO})^2 - (\text{LUMO})^2)$  と、それぞれの線形結合で表され、小さなエネルギー極小値を有する。さらに  $\theta=90$  では、 $S_0$  と  $T_1$  が擬縮退になっている。

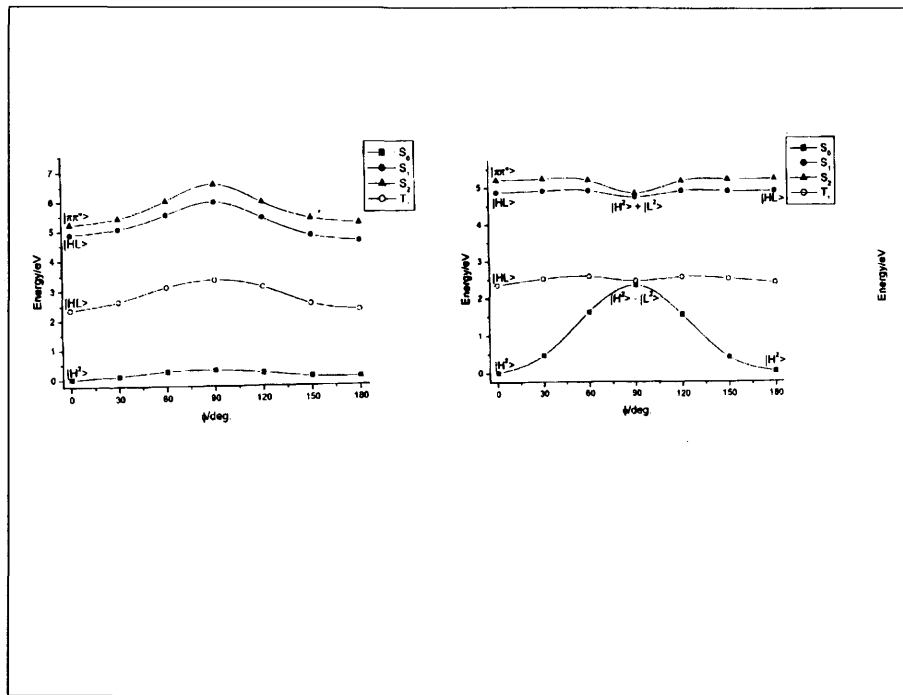


図 1.25 ポリエンの単結合周りのエネルギー図 (C4-C5: 左) と二重結合周りのエネルギー図 (C5-C6: 右) [83]

シアニン II は、二重結合が全体に非局在化しているために C2-C3 と C3-C4 周りのポテンシャルエネルギー曲面に顕著な違いは見られない。ポリエン I との違いは以下のとおりである。

- (1)  $S_1$  (HOMO) (LUMO) がねじれ構造に極小値を有する
- (2)  $S_1-T_1$  のエネルギーギャップがねじれ構造でゼロになる (HOMO と LUMO が空間的に大きく分離した結果、両者間の共鳴積分がゼロになるため)

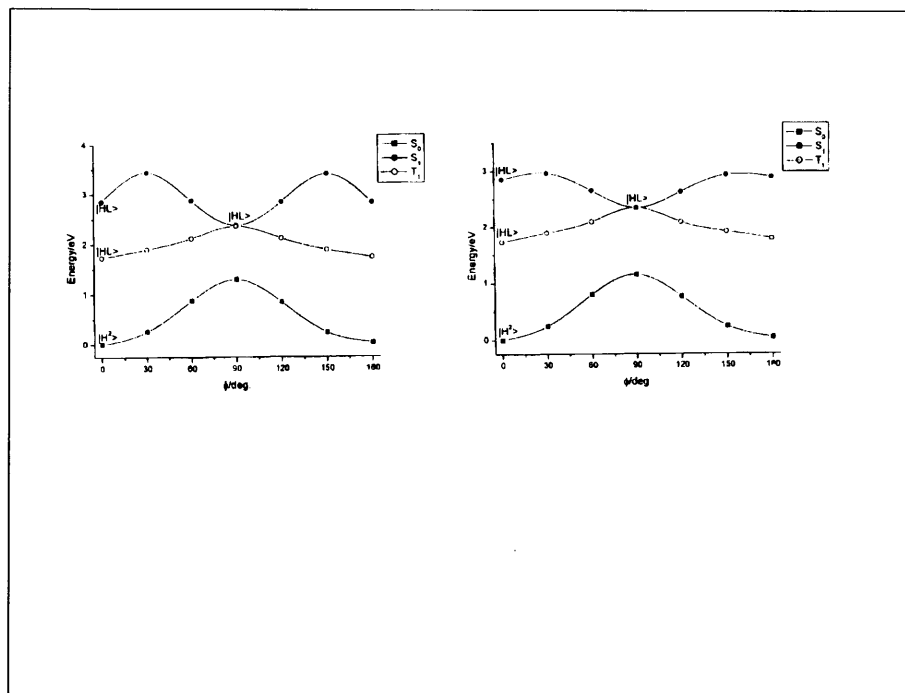


図 1.26 シアニン II の単結合周りのエネルギー図 (C2-C3 : 左) と二重結合周りのエネルギー図 (C3-C4 : 右) [83]

メロシアニン III のポテンシャルエネルギー曲面では、 $n-\pi^*$ 励起状態が新たに現れるのが特徴的である。結合交替が或る程度存在するため、ポリエン I 同様に C3-C4 (単結合) と C4-C5 (二重結合) 周りの  $S_0$  の回転障壁の大きさは大きく異なっている。まず C3-C4 (単結合) 周りの回転では、 $S_1(n-\pi^*)$  と  $S_2((\text{HOMO})(\text{LUMO}))$  とは交差せず、 $S_1$  は  $\theta=90$  で 1eV 程度の比較的大きな障壁を有するため、 $S_1$  状態での異性化は起こりにくいと考えられる (この点はポリエン I と同じ)。次に、C4-C5 (二重結合) 周りの回転では、 $\theta=0$  で  $S_1$  は  $(n-\pi^*)$  と  $S_2$  は  $((\text{HOMO})(\text{LUMO}))$  となっているが、両者は途中で交差回避 (avoided crossing) を生じて、 $\theta=90$  では  $((\text{HOMO})(\text{LUMO}))$  が  $S_1$  となっている。メロシアニン III はシアニン II 同様奇数交替結合系なため、メロシアニン III の HOMO と LUMO の分布は前述の Dewar 則に定性的に従う。従ってねじれ構造での  $S_1((\text{HOMO})(\text{LUMO}))$  は、ポリエン I の二重結合周りの回転で見られたようなねじれ構造での  $(\text{HOMO})^2 \rightarrow (\text{LUMO})^2$  電子配置の混入に由来するビラジカルな性格は持たず、シアニン II 同様に、 $(\text{HOMO}) \rightarrow (\text{LUMO})$  電子励起に由来するいわゆる TICT (Twisted Intermolecular CT) 状態となっている。

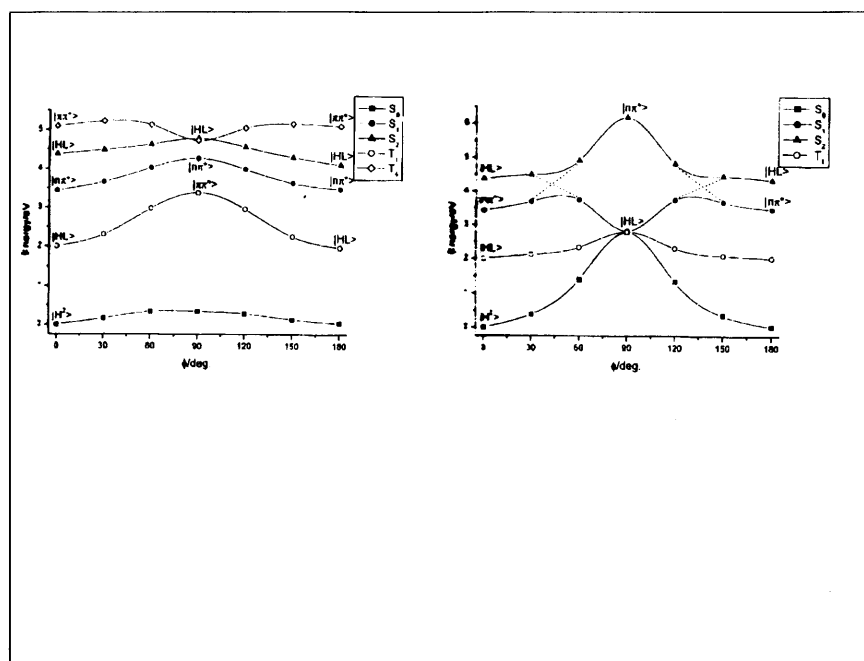


図 1.27 メロシアニン III (真空中) の単結合周りのエネルギー図 (C2-C3 : 左) と二重結合周りのエネルギー図 (C3-C4 : 右) [83]

このメロシアニン III に溶媒効果を考慮してエネルギープロファイルを計算すると、C3-C4 (単結合) と C4-C5 (二重結合) 両回転に共通な傾向として、 $\pi-\pi^*$  ((HOMO) (LUMO), TICT) 励起状態は  $n-\pi^*$  励起状態よりも双極子モーメントが大きいため溶媒安定化を強く受けた結果、両者はエネルギー的に接近するが見られる。特に Trans 構造 ( $\theta=0$ ) において両者は擬縮退状態になる。C3-C4 (単結合) 周りの回転については、 $n-\pi^*$  励起状態のポテンシャルエネルギー曲面に大きな変化が見られないのに対して、 $\pi-\pi^*$  ((HOMO) (LUMO), TICT) 励起状態は真空中での凸形からねじれ構造に極小値を持つ凹形に変化した結果、ねじれ構造において  $\pi-\pi^*$  励起状態が  $S_1$  となる。従って、真空中では生起しにくい  $S_1$  での異性化反応が溶液中では起きる可能性がある。C4-C5 (二重結合) 周りの回転では、C3-C4 (単結合) 周りの回転同様、 $\pi-\pi^*$  ((HOMO) (LUMO), TICT) 励起状態が大きく安定化されるが、お互いのエネルギー相対順位に変化はなく、両者の交差回避点が trans ( $\theta=0$ ) / cis ( $\theta=180$ ) に近い位置に移動するだけである。このため、真空中で起きていたねじれ構造での  $S_0/S_1/T_1$  の3状態の縮退が解ける (ただし、 $S_1$  と  $T_1$  の縮退は残る)。

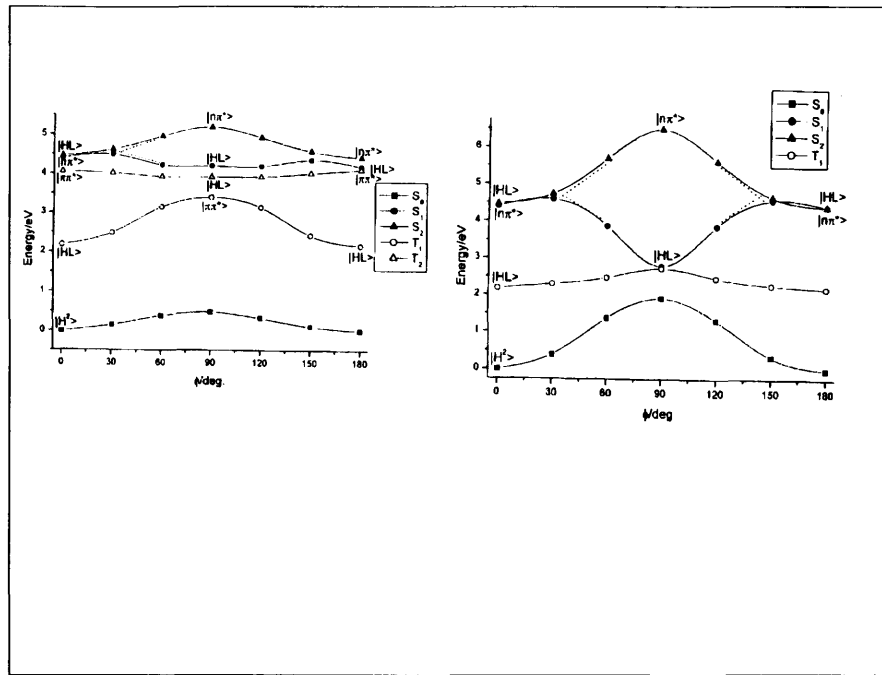


図 1.28 メロシアン III (極性溶媒中 $\epsilon=40$ ) の単結合周りのエネルギー図 (C2-C3 : 左) と二重結合周りのエネルギー図 (C3-C4 : 右) [83]