

## ペリレンビスイミド誘導体の構造最適化と電子構造

○田中伸明、錦織広昌、藤井恒男

信州大学工学部環境機能工学科（〒380-8553 長野市若里 4-17-1）

[序] ペリレンビスイミド誘導体は高い蛍光収率と光安定性のため、各種フォトニック材の発光種およびエネルギードナーとしての利用が期待されるばかりではなく、光合成模倣型超分子の構成分子として多くの研究が行われている。また、エレクトロクロミズム材としても興味を持たれる。今回図1の3種の分子について計算を行った。以前報告した<sup>1</sup>レーザー照射によるエタノール中のPRの可視吸収スペクトルの変化を考察するためアニオン種とジアニオン種の計算も行った。

[計算方法] Gaussian03を用いて構造最適化、振動数計算を(B3LYP、PBE1PBE、MPW1PW91)/6-31G(d)レベルで行い、電子遷移エネルギーをTD-DFT計算により求めた。

[結果・考察] **PBI**: 平面構造。S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> 遷移は図2のHOMO → LUMOの係数がB3LYPで0.63でありπ → π\* 遷移に帰属された。遷移エネルギーはB3LYPが他の2つと比較し0.08 eV小さい2.46 eV (f = 0.63)であった。溶媒効果はアセトニトリルで3つの方法とも0.13 eVの長波長シフトを示しπ → π\* 遷移の特徴を再現した。

**PO**: ペリレンビスイミド骨格部分平面構造。S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> 遷移エネルギーはB3LYPで2.46 eV (3-21G\*), 2.41 eV (6-31G(d)), 2.33 eV (6-31+G(d))と基底関数の大きさに依存し小さくなった。また、HOMO → LUMOに加えジイソプロピルフェニル基からの遷移H - 2 → Lの寄与が増加した。

**PR**: フェノキシ基間の立体障害のため骨格部分はねじれ構造であり、S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> 遷移の円偏光二色性はΔε = 7 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>と計算された。

3つの分子ともS<sub>1</sub>状態の低エネルギー側の三重項状態はπ π\*状態のT<sub>1</sub>だけであり、また、S<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>エネルギー差が大きいため項間交差の速度が小さく高い蛍光収率を示すと考えられる。

<sup>1</sup>N. Tanaka, N. Barashkov, J. Heath, W. N. Sisk Applied Optics 45 (2006) 3846.

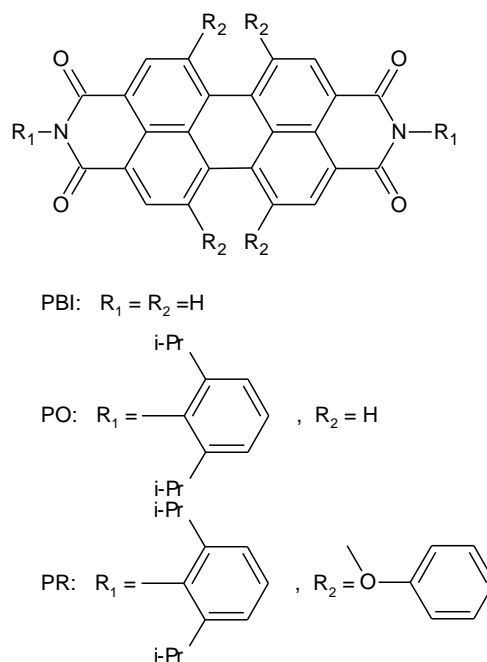


図1. ペリレンビスイミド誘導体の構造

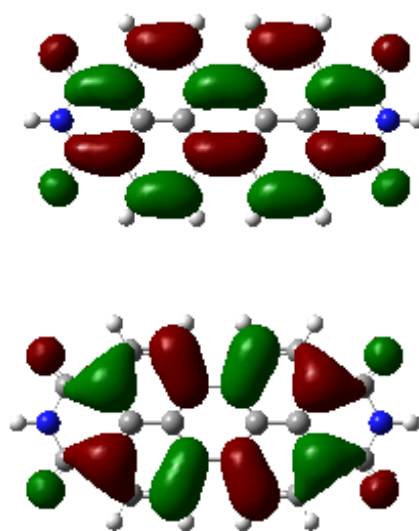


図2. PBIの(上) LUMO、(下) HOMO