UV-Vis計算とその解析

2020年10月9日

UV-Vis計算

インディゴ及びインディゴ誘導体(図1)について、Winmostarで計算入力ファイルを作成して、 PCM法でクロロホルムの溶媒効果を加えたB3LYP/6-311G**レベルで構造最適化、TDDFT法で励起状態の計算を行いました。その結果をWinmostarで読み込み、UV-Visスペクトル図を作成しました(図2)。

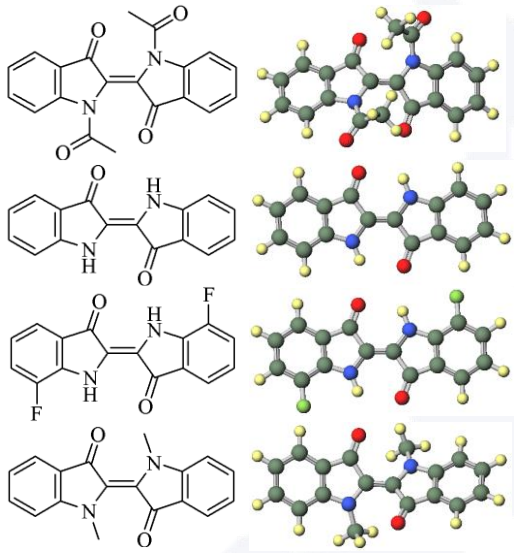

図1 分子図 (a) *N,N'* -Diacetylindigo、(b) Indigo、(c) 7,7' -Difluoroindigo、(d) *N,N'* -Dimethylindigo

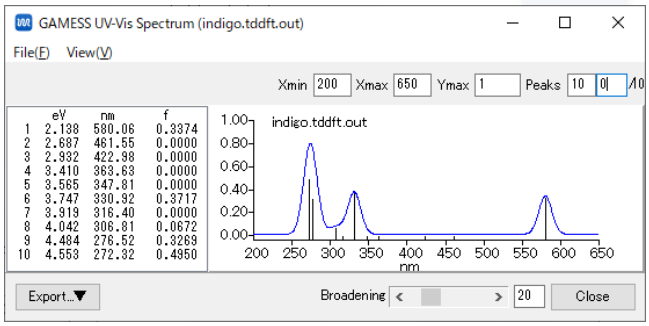

図2 計算によるIndigo分子のUV-Visスペクトル

Winmostarでの解析

計算から得られた第一吸収ピークの波長とクロロホルム溶媒の実験値との比較、HOMO-LUMOギャップを表1にまとめました。一連の分子で、実験値と計算値の傾向は一致しています。第一吸収はHOMOからLUMOへの励起であり、表1の通りHOMO-LUMOギャップが小さくなるほど長波長になっています。

表1インディゴ誘導体の第一吸収波長とHOMO-LUMOギャップ

	第一吸収波長 (nm)		HOMO-LUMO
	実験値	計算値	ギャップ (eV)
(a) *N,N'* -Diacetylindigo	559[1]	554.6	2.87
(b) Indigo	604[1]	580.0	2.45
(c) 7,7' -Difluoroindigo	619[1]	589.4	2.41
(d) *N,N'* -Dimethylindigo	653[2]	607.7	2.37

Winmostarで軌道図を作成して、HOMO、LUMOの変化を図3にまとめました。基準となる(b) Indigoと比べて、(a)は、Indigo骨格のHOMOとアセチル基のπ*軌道が相互作用して、HOMOが大幅に安定化しています。(c)は電子吸引基のフッ素が付くことにより、HOMO、LUMO共に安定化し、この分子ではLUMOがより安定化しています。(d)は、骨格が平面ではなくなり、折れ曲がる部分が結合性のHOMOがより不安定化しています。

このように軌道図とそのエネルギーの解析から、置換基を変えることでなぜ吸収スペクトルが変化するかを理解できます。電子の広がりとそのエネルギー、立体的な影響を計算から解析して、希望する吸収波長や色を持つ新たな分子設計の指針を立てることができます。

Winmostarバージョン: 10.2.4

対応ソルバ: GAMESS、Gaussian、NWChem

引用:

[1] JACS, 1956, 78, 2387. [2] JACS, 1956, 78, 4007.

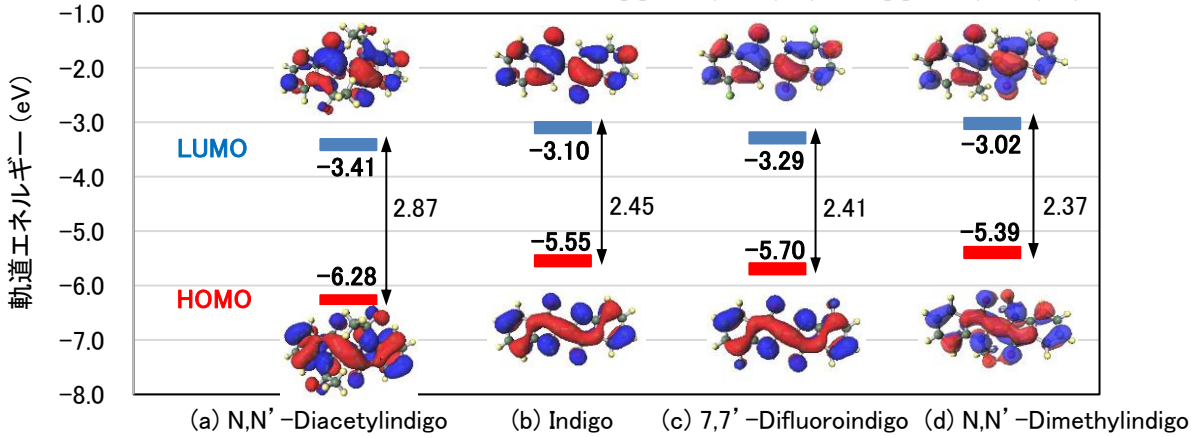

図3 HOMO、LUMOエネルギー及び軌道図解析

Copyright 2008-2025 X-Ability Co., Ltd.