

量子化学計算によるチオフエンおよび五員環系アゾ色素の配座と吸収スペクトルに関する研究

古後 義也^{a*}, 時田 澄男^a, 西本 吉助^b

^a 埼玉大学工学部応用化学科, 〒 338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

^b 大阪市立大学理学部化学科, 〒 558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138

*e-mail: ykogo@apc.saitama-u.ac.jp

(Received: December 12, 2006; Accepted for publication: February 2, 2007; Published on Web: April 4, 2007)

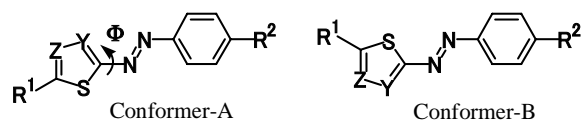
チオフエン系アゾ色素は対応する置換アゾベンゼンより長波長側に吸収を示す。この現象(深色性)を明らかにする目的でベンゼン、チオフエン、フラン、ピロール、シクロペンタジエンおよびこれらのアザ置換体からなるアゾ化合物について量子化学計算をおこなった。まず、AM1、PM3、DFT 計算によりそれぞれの安定配座を推定した。ついでチオフエン系アゾ化合物について硫黄原子の 3d-AO を含めた場合と含めない場合の CNDO/S 計算を行い、最長波長吸収帯に対する 3d-AO の寄与は無視し得ることが確認された。さらに、CNDO/S 法および TD-DFT 法によりスペクトル計算をおこなった。その結果、チオフエン系アゾ化合物が特異的に深色性を示すのではなく五員環系アゾ色素に共通した特性であることが示唆された。

キーワード: 五員環系アゾ色素, 深色性, 励起エネルギー, 配座解析, AM1, PM3, CNDO/S, TD-DFT

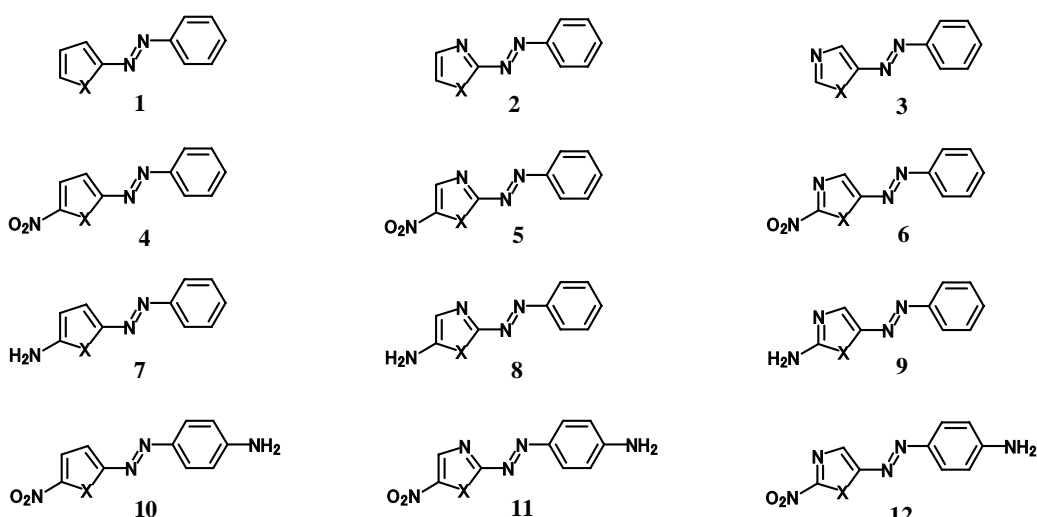
1 緒言

チオフエン系アゾ染料は古くからポリエステル繊維用染料として重要な位置を占めてきた。このタイプの色素は対応するアゾベンゼン類と比べ可視吸収スペクトルの最長波長吸収帯が約 100nm も長波長側にみられる例も知られている [1–3]。このような深色性に対して硫黄原子の 3d-AO が寄与している可能性が考えられていたが [4]、すでに、われわれはその可能性が低いことを指摘しておいた [5]。すなわち、チオフエンおよびチアゾールアゾ色素の π π^* 第一励起エネルギー (ΔE_1) に対する硫黄原子の 3d-AO の寄与について CNDO/S 計算によって検討したところ、 π π^* 第一励起においては HOMO から LUMO への 1 電子励起配置の寄与が圧倒的に大きく、HOMO および LUMO における 3d-AO の寄与が小さいことから、定性的に ΔE_1 に対する 3d-AO の寄与は無視しうる程度であると結論された。ただし、この CNDO/S 計算において

は分子の構造は完全に平面型とし、構造データは標準的な結合距離、結合角が用いられており、配座については Conformer-A が仮定されている。



今回は、ベンゼン、チオフエン、フラン、ピロール、シクロペンタジエンおよびこれらのアザ置換体からなるアゾ化合物について、AM1、PM3 および B3LYP/6-31G*等によって配座解析をおこない安定配座を検討した。ついで、チオフエン系アゾ化合物については 3d-AO を含めた場合と含めない場合の CNDO/S 計算を行い、 ΔE_1 の値そのものに対する 3d-AO の影響を求めた。さらに、すべての化合物について CNDO/S と TD-DFT による吸収スペクトルの計算を行い、チオフエン系アゾ色素の深色性について考察した。



X
Compound No. CH=CH CH₂ S O NH
B1~B12 C1~C12 S1~S12 O1~O12 N1~N12

2 計算方法

化合物1~9について、二面角 N-N-C-Y を 10 °きざみで変化させて配座エネルギーを求めた。この二面角を除く構造パラメータはすべて最適化した。計算法は AM1、PM3、B3LYP/6-31G* である。このうち、B3LYP/6-31G* レベルで得られた Conformer-A および B についてはさらに同じレベルで構造最適化計算を行った。チオフェン系アゾ色素の構造最適化計算はさらに B3LYP/6-311G** および B3LYP/6-311++G** レベルにてもおこなった。計算には Gaussian03W を用いた。

吸収スペクトルの計算は B3LYP/6-31G* によって得られた 2 つの安定構造 Conformer-A および B に対しておこなった。CNDO/S 計算は硫黄原子の 3d-AO を含めた場合と含めない場合とで行った。CNDO/S 計算における配置間相互作用 (CI) 計算にはすべての 1 電子励起配置を含めた。使用したプログラムは MOS-F である。TD-DFT 計算における汎関数は B3LYP、基底関数は 6-31+G* であり、Gaussian03W を使用した。

3 計算結果と考察

3.1 配座解析

チオフェン系アゾ化合物 S1~S9 にたいする AM1、PM3 および B3LYP/6-31G* による配座エネルギー計算結果を Figures 1-3 に示した。Figure 1 の AM1 計算結果から、S1~S9 の 9 個の化合物すべてにおいて

Conformer-A がエネルギー的に最安定であることになる。3'-アザ置換体 S2、S5、S8 の場合、Conformer-B は Conformer-A と比べ約 4 kcal/mol だけエネルギー的に高く、直交型と同程度に不安定である。これら以外の 6 化合物の Conformer-B は局所エネルギー極小構造であり、Conformer-A とのエネルギー差は高々 1.5 kcal/mol 程度である。

Figure 2 に示した PM3 計算結果は Figure 1 の AM1 計算結果と類似の傾向を示すが、3'-N 置換体、特に S5 は捻れ構造が最も安定となっている点が大きく異なる。

Figure 3 に示した DFT 計算結果は AM1 および PM3 の結果とは大きく異なり、9 個の化合物すべてにおいて Conformer-B が Conformer-A より安定であることを示している。さらに、Figure 4 に B3LYP/6-31G*、6-311G**、6-311++G** による Conformer-A と Conformer-B の最適化構造のエネルギー差を示す。エネルギー差における基底関数依存性は小さく、6-31G* でも特に問題ないと判断される。5'-ニトロ置換体 S4~S6 は無置換体 S1~S3 とほぼ同程度のエネルギー差であるが、5'-アミノ置換体 S7~S9 は無置換体より 1.5 倍ほどエネルギー差が大きくなっている。

以上のように Conformer-A と B のいずれが安定であるかについては AM1、PM3 および DFT により異なった結論を与えるが、チアゾールおよびチアジアゾールアゾ化合物 (X1、X2、X3) の X 線結晶構造解析結果 [6, 7] によると、いずれも Conformer-B であることから、以後の配座解析および構造最適化においては DFT

計算を採用することとする。

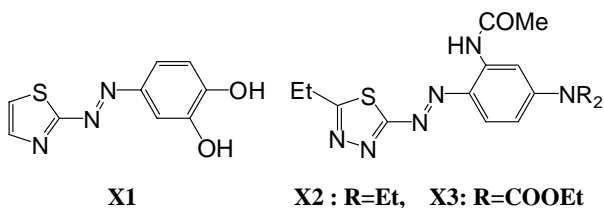


Figure 5 には Conformer-A と B のそれぞれにおいて 3'-および 4'-アザ置換体のエネルギー差を图示した。5'-無置換体 S2、S3 および 5'-ニトロ置換体 S5、S6 では Conformer-A および B とともに 3'-アザ置換体 S2、S5 が 4'-アザ置換体 S3、S6 よりエネルギー的にやや安定である。他方、5'-アミノ置換体 S8、S9 では逆に 4'-アザ置換体 S9 が 3'-アザ置換体 S8 より約 7kcal/mol も安定となっている。

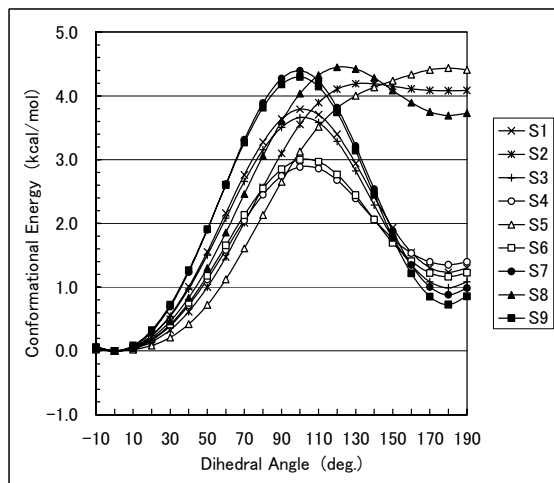


Figure 1. AM1 Conformational Energy of Thiophene Derivatives S1~S9

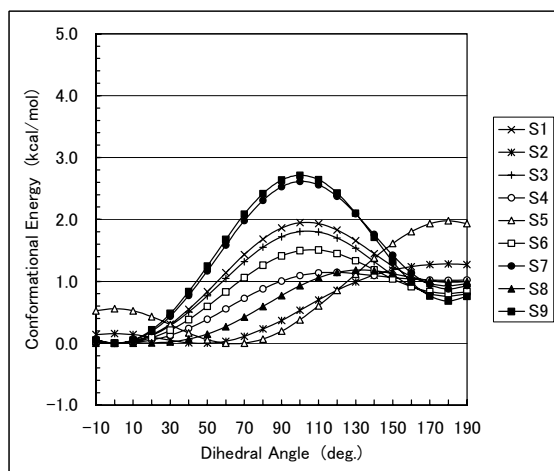


Figure 2. PM3 Conformational Energy of Thiophene Derivatives S1~S9

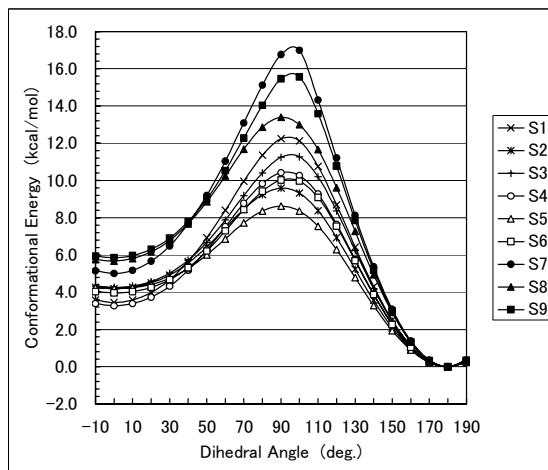


Figure 3. B3LYP/6-31G* Conformational Energy of Thiophene Derivatives S1~S9

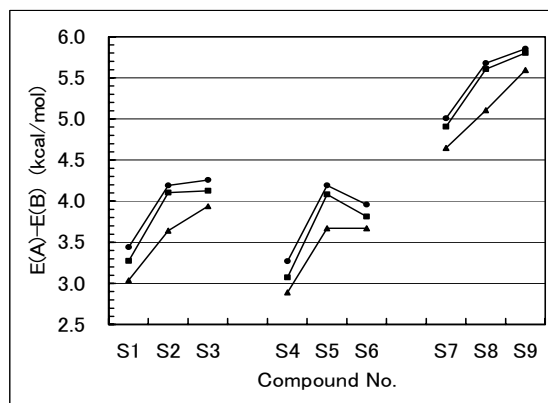


Figure 4. Energy Difference between Conformer-A and B. ●:B3LYP/6-31G*, ■:B3LYP/6-311G**, ▲:B3LYP/6-311++G**

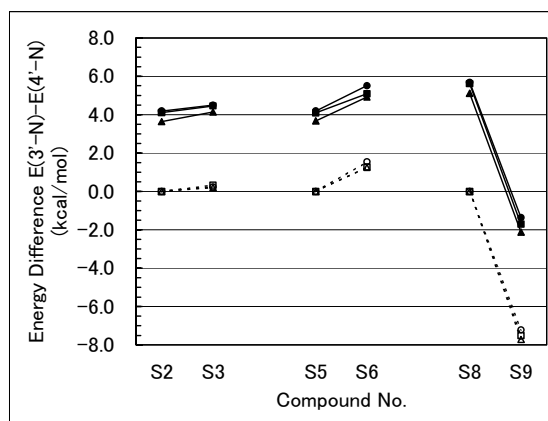


Figure 5. Energy Difference between 3'-N and 4'-N Isomers. Conformer-A ●:B3LYP/6-31G*, ■:B3LYP/6-311G**, ▲:B3LYP/6-311++G** Conformer-B ○:B3LYP/6-31G*, □:B3LYP/6-311G**, △:B3LYP/6-311++G**

Figures 6-9 にベンゼン、シクロペンタジエン、フラン、ピロールとこれらのアザ置換体からなるアゾ化合物の B3LYP/6-31G* レベルによる配座解析結果を示す。Figure 10 には化合物 1 ~ 9 に加え 10 ~ 12 の Conformer-A と B の最適化構造におけるエネルギー差を示している。なお、この図には零点エネルギー補正後のエネルギーもあわせて示しておいたが、補正前の値と大きな差は認めがたい。

以上のことからフラン誘導体の一部 (O1, O4, O10) はわずかに Conformer-A が安定であるが、これら以外の化合物においては Conformer-B が A より安定であると言える。とくに、チオフェン誘導体 S1 ~ S12 においては Conformer-B がより安定であると言える。

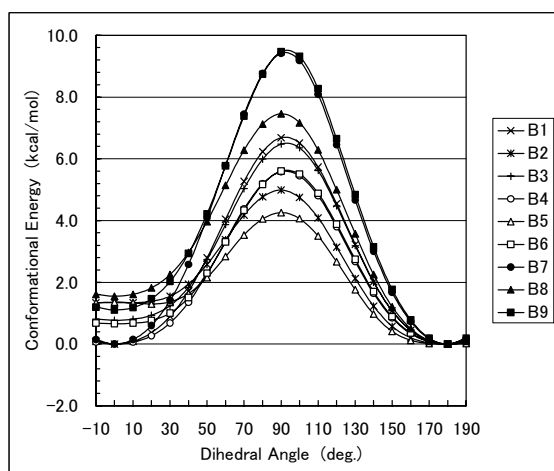


Figure 6. B3LYP/6-31G* Conformational Energy of Benzene Derivatives

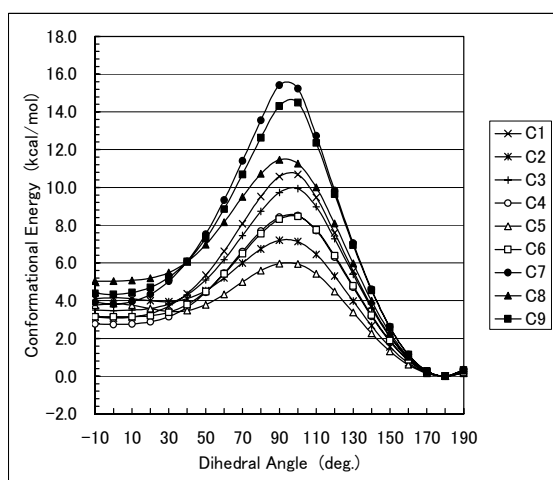


Figure 7. B3LYP/6-31G* Conformational Energy of cyclopentadiene Derivatives

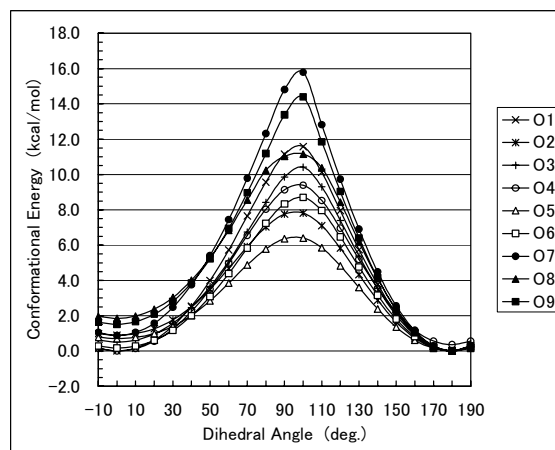


Figure 8. B3LYP/6-31G* Conformational Energy of Furan Derivatives

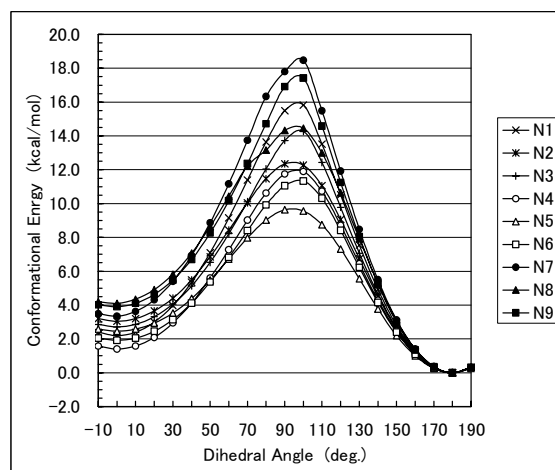


Figure 9. B3LYP/6-31G* Conformational Energy of Pyrrole Derivatives

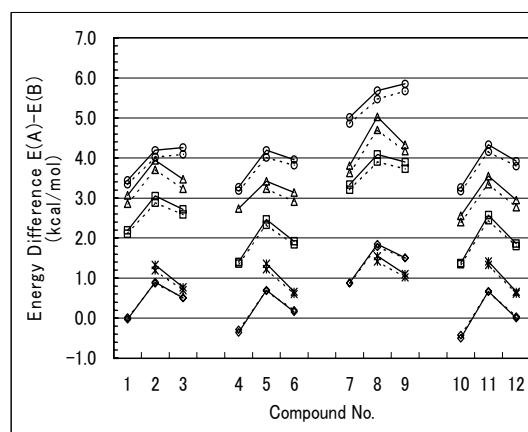


Figure 10. B3LYP/6-31G* Energy Difference between Conformer-A and B. *:benzene, \diamond :furan, \square :pyrrole, \triangle :cyclopentadiene, \circ :thiophene; solid line:SCF Energy, dotted line:Corrected by Zero Point Energy

3.2 スペクトル計算

3.1 で得られたチオフェン系アゾ化合物S1 ~ S12の Conformer-A および B の最適化構造において硫黄原子に 3d-AO を含めた場合と含めない場合とで CNDO/S によるスペクトル計算を行なった。その結果を Figure 11 に示す。図より明らかなように、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 第一励起エネルギー計算値 ΔE_1 に対する 3d-AO の寄与はわずか 0.02 eV 程度であり、しかも 3d-AO を含めた ΔE_1 の方

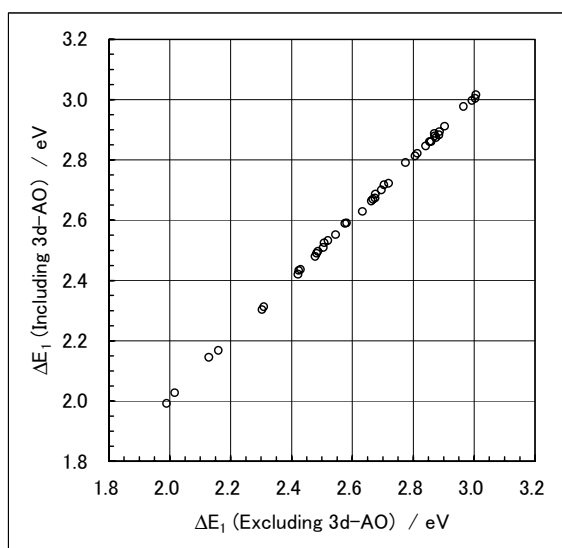


Figure 11. 1st $\pi \rightarrow \pi^*$ Excitation Energy ΔE_1 Calculated by CNDO/S Including 3d-AO and Excluding 3d-AO.

が大きくなっている。第一励起状態においては HOMO から LUMO への 1 電子励起配置が支配的であり、3d-AO を含めると HOMO はおよそ 0.026 eV 低下するのに対し、LUMO は 0.016 eV 低下する。このことが 3d-AO を含めた場合の ΔE_1 の方が大きくなる主たる要因の一つと解釈される。以上の結果からチオフェン系アゾ色素の深色性は硫黄原子の 3d-AO に起因するものではないと結論される。

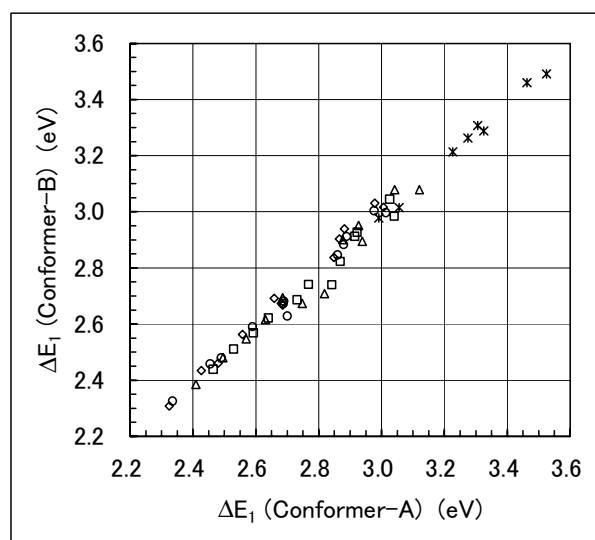


Figure 12. Comparison of CNDO/S Excitation Energy ΔE_1 of Conformer-A and B. *:benzene, \diamond :furan, \square :pyrrole, \triangle :cyclopentadiene, \circ :thiophen

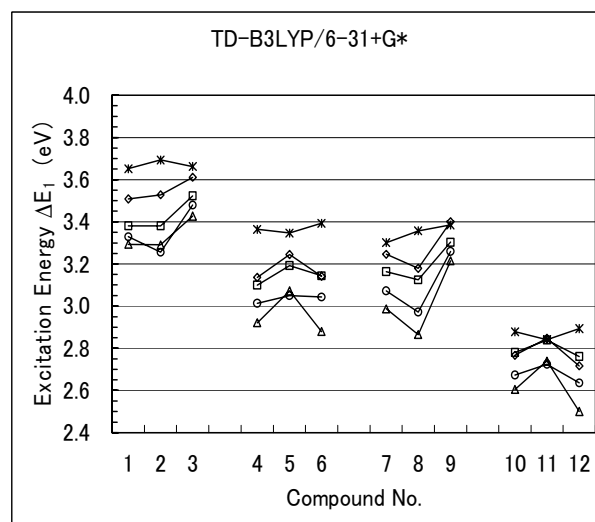
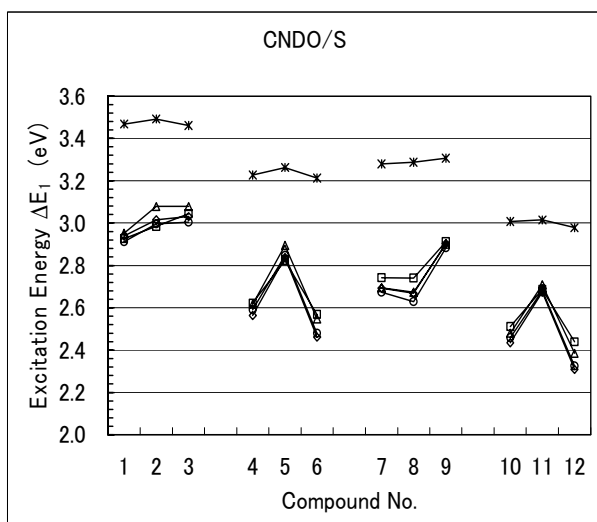


Figure 13. 1st $\pi \rightarrow \pi^*$ Excitation Energy ΔE_1 Calculated by CNDO/S (left) and TD-B3LYP/6-31+G*(right). *:benzene, \diamond :furan, \square :pyrrole, \circ :thiophene, \triangle :cyclopentadiene

つぎに、ベンゼン、チオフェン、フラン、ピロール、シクロペンタジエンおよびこれらのアザ置換体からなるアゾ化合物の Conformer-A と B に関する CNDO/S 計算結果を Figure 12 に示す。両者の ΔE_1 の差は最大 0.1 eV 程度であり、深色性の議論に影響を与える大きさではない。そこで、Figure 13 には Conformer-B についての CNDO/S および TD-DFT 計算値 ΔE_1 を示す。

CNDO/S 計算結果をみると、アゾベンゼン誘導体の ΔE_1 は他のすべての五員環系アゾ化合物のそれより約 0.3 ~ 0.4 eV も大きくなっている。五員環系アゾ化合物の間では ΔE_1 の差は小さく 0.2 eV をこえることはない。特に、チオフェン系アゾ化合物が他の五員環系アゾ化合物より ΔE_1 が小さいとは言えない。すなわち、チオフェン系アゾ色素が対応するアゾベンゼン系色素より深色的である事実は五員環系アゾ化合物に共通した特性であると結論される。

ΔE_1 に対するアザ置換の位置による効果の相違に注目すると、5'-ニトロ置換体4、5、6では3'-アザ置換体5の ΔE_1 が大きく、5'-アミノ置換体7、8、9では4'-アザ置換体9が大きくなっている。このようにアザ置換の効果は5'-置換基の種類によって逆転することは HOMO と LUMO のエネルギーレベルや LCAO の係数の大きさから説明可能である [5]。

TD-B3LYP/6-31+G*計算結果においては CNDO/S 計算結果と比べ、アゾベンゼン系化合物と他の五員環系アゾ化合物との ΔE_1 の差は小さい。また、五員環による ΔE_1 の差が大きくなっている。しかし、一般的傾向として五員環系アゾ化合物の方がアゾベンゼン誘導体より深色的であるといえることができる。

4 結論

チオフェン環を含む各種五員環系アゾ化合物について B3LYP/6-31G*計算に基づく配座解析をおこなった結果、ほとんどの化合物において Conformer-A より Conformer-B が安定であることが推定された。チオフェン系アゾ色素が対応するアゾベンゼン系色素に比べ深色性を示す事実は、硫黄原子の 3d-AO に起因するのではないことが CNDO/S 計算結果から示された。この深色性は五員環系アゾ化合物に共通した特性であることが CNDO/S および TD-B3LYP/6-31+G*スペクトル計算結果から示唆された。

参考文献

- [1] J. B. Dickey, E. B. Towne, M. S. Bloom, W. H. Moore, H. M. Hill, H. Heynemann, D. G. Hedberg, D. C. Sievers, M. V. Otis, *J. Org. Chem.*, **24**, 187 (1959).
- [2] J. B. Dickey, E. B. Towne, D. G. Hedberg, D. J. Wallace, M. A. Weaver, J. M. Straley, *Am. Dyestuff Rep.*, **1965**, 596.
- [3] A. D. Towns, *Dyes Pigments*, **42**, 3 (1999).
- [4] J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London (1976).
- [5] Y. Kogo, *Dyes Pigments*, **6**, 31 (1985).
- [6] S. K. Apinitis, *Zh. Strukt. Khim.*, **19**, 177 (1978).
- [7] K. Singh, A. Mahajan, W. T. Robinson, *Dyes Pigments*, **74**, 95 (2007).

Quantum Chemical Calculations on Conformations and Absorption Spectra of Azo Dyes Consisting of Thiophene and 5-Membered Rings

Yoshiya KOGO^{a*}, Sumio TOKITA^a and Kichisuke NISHIMOTO^b

^aDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University
225 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama, Saitama 338-8570, Japan

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan

**e-mail: ykogo@apc.saitama-u.ac.jp*

The bathochromicity of thiophene and thiazole azo dyes was studied by using quantum chemical calculations on azo compounds consisting of benzene, thiophene, furan, pyrrole, cyclopentadiene and their aza substituted rings. Conformational analyses at AM1, PM3 and B3LYP/6-31G* level of theory were performed to estimate the stable conformers of these compounds. The CNDO/S calculations including and excluding 3d-AOs on the sulfur atom confirmed that the 3d-AOs do not contribute to the bathochromicity of thiophene and thiazole azo dyes. The results of CNDO/S and TD-B3LYP/6-31+G* calculations on absorption spectra suggested that azo compounds with a 5-membered ring commonly absorb at longer wavelengths relative to the corresponding azobenzenes.

Keywords: Heterocyclic azo dye, Bathochromicity, Excitation energy, Conformational analysis, AM1, PM3, CNDO/S, TD-DFT

