

演 題	ジアリールメタン系色素ヘテロ元素類似体の PPP 分子軌道法計算	
発 表 者 ( 所 属 )	太刀川達也、時田澄男、蛭田公広*、西本吉助** ( 埼玉大学工学部、日清紡*、岡山理科大** )	
連 絡 先	〒338-8570 埼玉県さいたま市下大久保 255 埼玉大学工学部応用化学科 TEL 048-858-3516 FAX 048-858-9534	
キ ー ワ ー ド	PPP MO calculation, New- $\gamma$ , Absolute hardness, Diarylmethane analogs	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	PPP 分子軌道法は、色素化合物の吸収波長予測に対し有用な半経験的 MO 法である。吸収波長予測をより高精度に行うため、new- $\gamma$ における $k$ の値をより多種の化合物に適応できるよう検討してきた。置換基の導入に対する $k$ 値の変化を absolute hardness より見積もることとした。	
環 境	適 応 機 種 名	AT 互換機
	OS 名	MS-Windows 98/2000
	ソ ー ス 言 語	Inprise 社 Borland C++ Builder
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 ( 右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い )	・化学ソフトウェア学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他	具 体 的 方 法
	・未定	

## 1. 緒言

PPP 分子軌道法は平面  $\pi$  電子系のみを扱う半経験的分子軌道法計算で、色素化合物の吸収波長予測に優れ、パソコンで容易に計算できるため、色素化合物の分子設計に対し有用である。しかしながら、分子の共役が大きくなると計算値は実測値より短波長にずれるため、我々は、新しい二中心電子反発積分 new- $\gamma$  を用い従来法より高精度な吸収波長予測が可能であることを報告してきた。今回、分子の HOMO- LUMO 間のエネルギー差に関する absolute hardness を用いて、フルオランやシアニンなどのカチオン染料の最も基本的な発色構造となっているアリールメタン類縁色素について吸収波長予測を試みたので報告する。

## 2. 方法

PPP 分子軌道法計算は新しい windows 用プログラムを用いて行った。パラメータはプログラム内にプリセットされているものをそのまま用い、CI 計算は 25 個の一電子励起配置を考慮した。各化合物の  $k$  の値は、それぞれ PPP MO 法 (N·M- $\gamma$ ) から求めた absolute hardness ( $\eta_{PPP}$ ) を用い、それぞれ、関係式  $k_{PPP} = 6.19 / \eta_{PPP} - 0.55$  より算出した。また、カチオン性の窒素原子や炭素原子に置換したメチル基、エチル基については、炭素原子を  $I_r = 23.88$  eV,  $\gamma_{rr} = 11.13$  eV, Core Charge = 2 のパラメータをもつヘテロ原子と

して扱う超共役モデルの適用を試みた<sup>1)</sup>。

### 3. 結果と考察

炭化水素のみからなるジアリールメタン類 (1a-e) の最長吸収極大波長の計算結果を実測値とともに表 1 に示す。2-ナフチル基が置換した化合物 1c が大きくずれた他は、new- $\gamma$  を用いた計算値が実測値をより良く再現した。昨年度報告したパラ位にジメチルアミノ基が置換したジアリールメタン類 (2) より良い実測値の再現性がみられた。

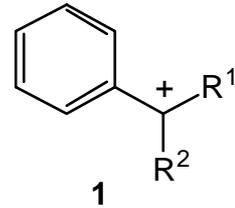


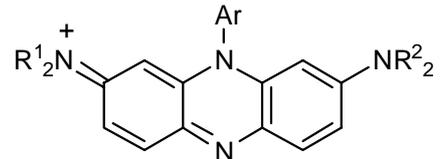
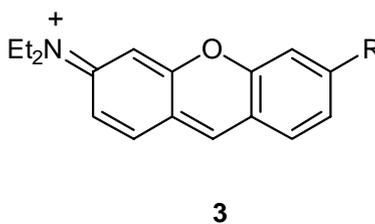
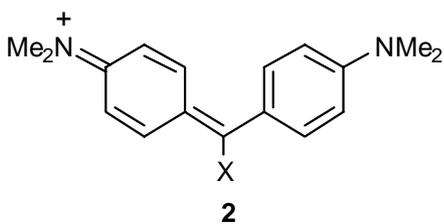
Table 1 Calculated and observed longest-wavelength absorption maxima of diphenyl methyl cations 1a-e.

	R1	R2	obs.		N•M- $\gamma$		new- $\gamma$		
			$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	f	$\lambda_{\max}$	f	$k(\eta_{\text{PPP}})$
<b>1a</b>	methyl	methyl	390	3.15	351	0.066	362	0.066	1.26
<b>1b</b>	1-naphthyl	H	572	4.37	530	0.732	591	0.697	1.96
<b>1c</b>	2-naphthyl	H	568	4.00	564	0.314	654	0.275	2.05
<b>1d</b>	3-phenanthryl	H	588	4.51	503	1.080	587	1.048	2.29
<b>1e</b>	1-pyrenyl	H	641	4.43	558	1.340	630	1.387	2.23

さらに分子骨格にヘテロ原子を含むフェナジン類 4 に関して同様の計算を試みた。ピロニン類 (3) はフルオランの発色部位とみなすことができ、ピロニンの計算値と相当するフルオランの実測値とに良い相関がみられたことから、フェナジン類についてもまずアリール部位を除いた計算を試みた。また、環に含まれる窒素原子や、ジエチルアミノ基の取扱いについても検討が必要である。環に含まれる窒素原子にアゾ基のパラメータを用い、valuable  $\beta$  の  $A_0$ ,  $A_1$  値をそれぞれ縮合環の員数が 3 の場合 ( $A_0 = -2.020$ ,  $A_1 = -1.517$ ) とし、置換基の窒素に置換したアルキル基に対して超共役 (HC) を用いる場合と用いない場合とで **4a**, **4b** について計算を行った (表 2)。その結果、超共役を  $R^1, R^2$  の両方に用いた場合 ( ) と片方だけに用いた場合 ( b ) とで、 $k$  値の増加に対する  $\lambda_{\max}$  の波長の増加分に差があることがわかった。現在、条件を種々検討している。

Table 2 Calculated and observed longest-wavelength absorption maxima of phenazine dyes 4a and 4b.

		obs.		N•M- $\gamma$		new- $\gamma$		
		$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	f	$\lambda_{\max}$	f	$k(\eta_{\text{PPP}})$
<b>4a</b>	with HC	571	4.37	526	0.593	582	0.517	2.03
<b>4a</b>	-	571	4.37	474	0.550	507	0.485	1.83
<b>4b</b>	with HC	555	4.37	553	0.342	637	0.267	2.08
<b>4b</b>	-	555	4.37	496	0.362	550	0.279	1.91



**4a**:  $R^1 = R^2 = \text{Me}$ , Ar = *p*-Toluyyl

**4b**:  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{Et}$ , Ar = *p*-Anisyl

1) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2000, **345**, 63.