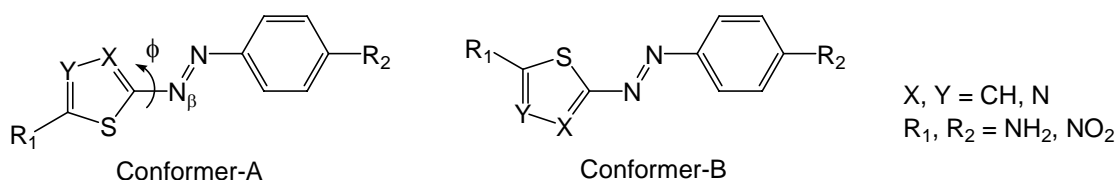


## チアゾールアゾ色素の吸収スペクトルに関する分子軌道計算

○古後義也<sup>1</sup>、時田澄男<sup>1</sup>、西本吉助<sup>2</sup><sup>1</sup>埼玉大学工学部、<sup>2</sup>岡山理科大学理学部

## 【緒言】

チアゾールアゾ系色素は対応するアゾベンゼン系色素に比べ深色的であり工業的にも重要な位置を占める。この深色性は硫黄原子の 3d 軌道が関与しているためであると考えられていたが、われわれは CNDO/S 計算結果から  $\pi \rightarrow \pi^*$  第一励起エネルギー ( $\Delta E_1$ ) に対する硫黄原子の 3d-AO の寄与は無視する程度であると結論した<sup>1)</sup>。しかしながら、この CNDO/S 計算においては分子の構造データは標準的な結合距離、結合角を用いており、特にコンホメーションについては Conformer-A を仮定した。また、3d-AO の  $\Delta E_1$  に対する寄与についても定性的な評価であり、定量的に評価したものではない。



今回は、まず安定構造を半経験的 MO 法 (AM1, PM3) および密度関数法 (B3LYP/6-31G\*) によって検討した。ついで、3d-AO を含めた場合と含めない場合の CNDO/S、CIS および TD-DFT 計算を行い、 $\Delta E_1$  の値に対する 3d-AO の寄与をより定量的に求めたので報告する。

## 【計算方法】

代表的な化合物 1~9 について、C-N<sub>β</sub>結合軸回りでチオフェンまたはチアゾール環を 10° きざみで回転させて配座エネルギーを求めた。このとき、回転角φを除く構造パラメーターはすべて最適化した。他の化合物においては Conformer-A および B に対応する構造について構造最適化計算を行った。計算法は AM1、PM3、B3LYP/6-31G\*である。

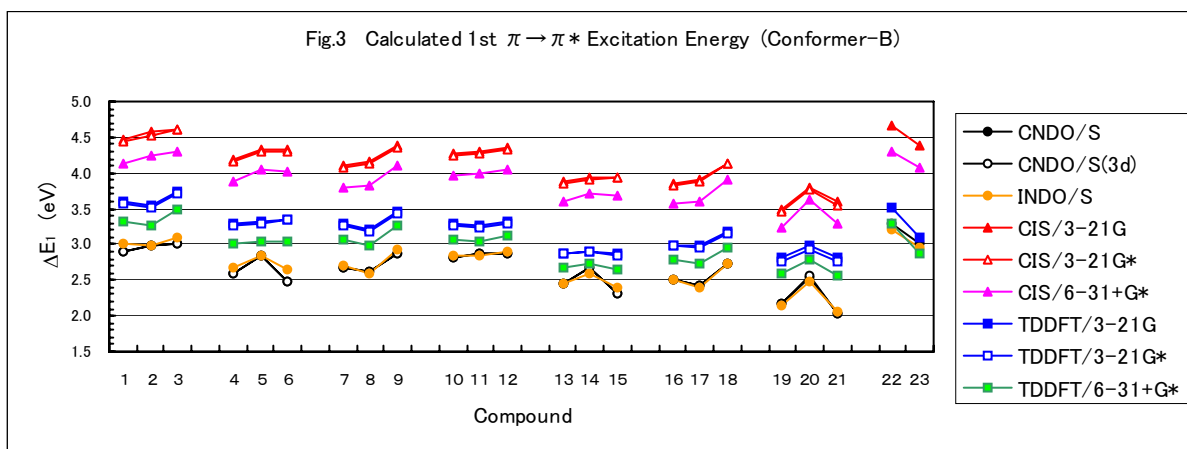
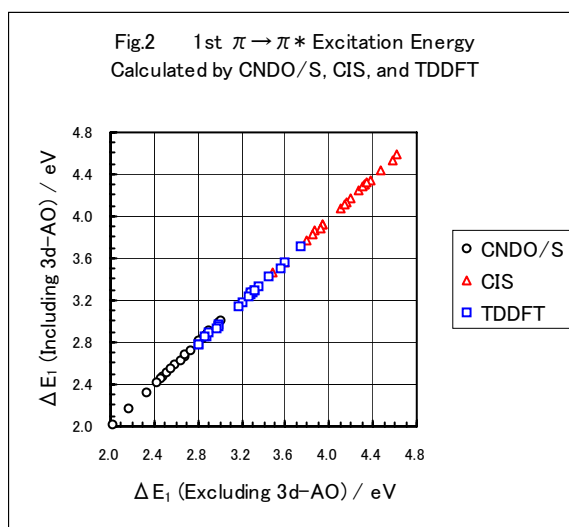
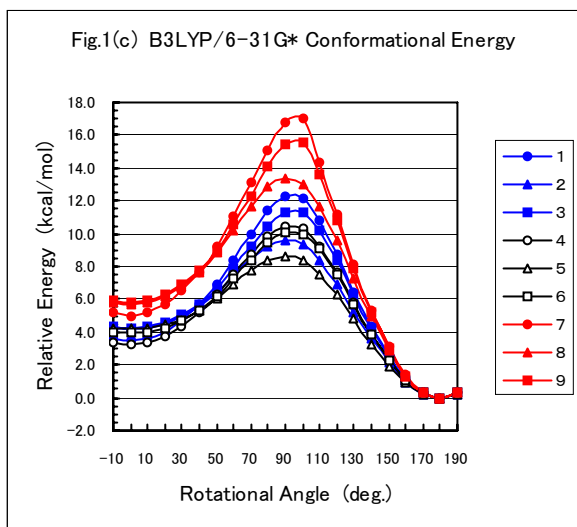
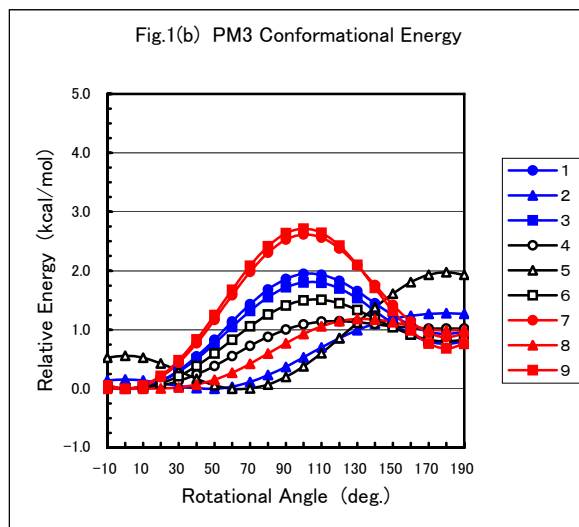
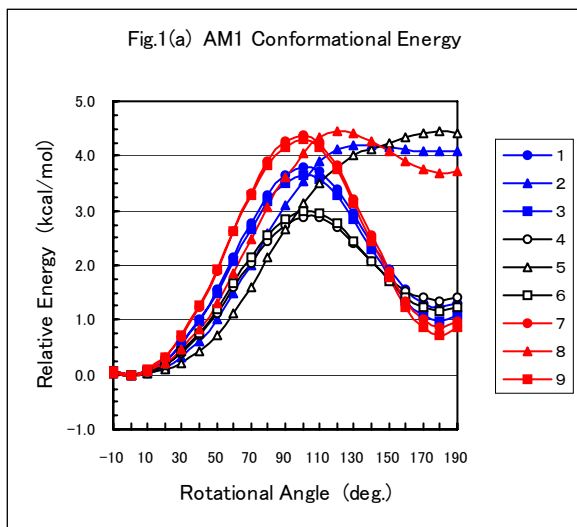
励起エネルギー計算は、B3LYP/6-31G\*によって求めた2つの安定構造 Conformer-A および B についておこなった。CNDO/S 計算は硫黄原子の 3d-AO を含めた場合と含めない場合とで行い、CI 計算にはすべての 1 電子励起配置を考慮した。DFT および TD-DFT 計算における汎関数は B3LYP であり、構造最適化計算における基底関数は 6-31G\*、CIS および TD-DFT 計算における基底関数は 3-21G、3-21G\*、6-31+G\*である。

## 【結果と考察】

図 1 に 1~9 の配座エネルギーを示す。最安定構造は AM1 計算結果では Conformer-A であり、PM3 計算結果でも少なくとも Conformer-B ではない。他方、B3LYP/6-31G\*計算結果では 9 種の化合物すべてにおいて Conformer-B となっている。4-(2'-thiazolylazo)pyrocatechol は X 線結晶構造解析結果<sup>2)</sup>によると Conformer-B であることから B3LYP/6-31G\*計算結果の方が妥当であると判断される。

図 2 にチオフェンおよびチアゾールアゾ色素 21 種の化合物の Conformer-B における CNDO/S、CIS、TD-DFT による  $\Delta E_1$  計算値を示す。CNDO/S 計算値は 3d-AO を含めない場合の値を横軸に、含めた場合の値を縦軸にプロットした。CIS および TD-DFT 計算値は基底関数 3-21G を用いた場合の値を横軸、3-21G\* を用いた場合の値を縦軸にプロットした。いずれの計算法による計算結果においても  $\Delta E_1$  計算値に対す

る 3d-AO の寄与は無視しうるほど小さいことは明らかである。図 3 には各化合物ごとに  $\Delta E_1$  計算値を示した。22、23 は 11、14 に対応する置換アゾベンゼンである。詳細については当日発表する。



### 【文献】

- 1) Y. Kogo, Dyes & Pigments, **6**, 31 (1985)
- 2) S. K. Apinitis, Zh.Strukt. Khim., **19**, 177 (1978)