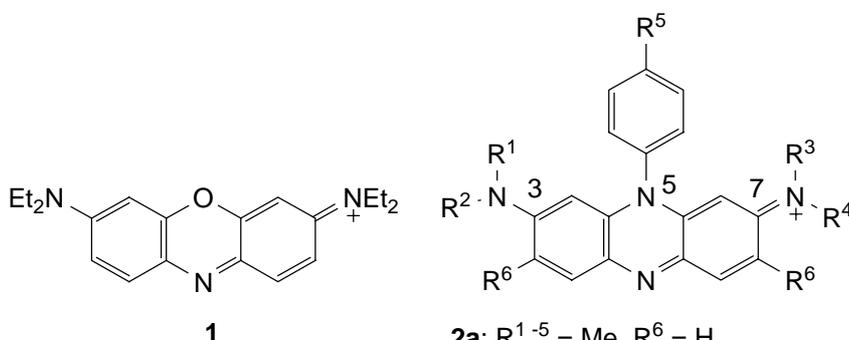


## フェナジン系・フェノキサジン系色素の分子軌道法計算

太刀川達也<sup>1</sup>、時田澄男<sup>1</sup>、蛭田公広<sup>2</sup>、西本吉助<sup>3</sup><sup>1</sup>埼玉大学工学部応用化学科 (〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255)<sup>2</sup>日清紡績株式会社 (〒103 8650 東京都中央区日本橋人形町 2-31-11)<sup>3</sup>大阪市立大学 (〒590-0138 大阪府堺市鴨谷台 1-37-10)

## 【緒言】

我々は、放射線検出色素として、ジヒドロフェナジン系機能性色素、フェノキサジン系機能性色素の研究を行っている。フェノキサジン系機能性色素は 線の照射により青色色素を与え、照射後の溶液の電子スペクトルはBasic Blue 3 として市販されているフェノキサジニウム塩(1・Cl)のものと類似している<sup>1)</sup>。一方で、ジヒドロフェナジン系機能性色素においては、色素部位の 3,7 位に異なる置換基を有するものが合成され、線の照射により黄色や赤色の溶液を与え、その発色体の構造はフェナジニウム色素(2a-e)であることが予想されている<sup>2)</sup>。発色体であるフェナジニウム色素の色を予測できれば、機能性色素の分子設計に有用である。New- $\gamma$  を適用したINDO/S半経験的分子軌道法により発色体の構造と推定されるフェノキサジニウム色素(1), フェナジニウム色素(2a-e)の最長吸収極大波長を求め、発色体の実測値との比較を検討したので報告する。



- 2a:  $R^{1-5} = \text{Me}, R^6 = \text{H}$   
 b:  $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3, R^2 = \text{H}, R^{3,4} = \text{Et}, R^{5,6} = \text{H}$   
 c:  $R^1 = \text{CO}_2\text{Ph}, R^2 = \text{H}, R^{3,4} = \text{Et}, R^{5,6} = \text{H}$   
 d:  $R^{1,3} = \text{COCH}_2\text{CCl}_3, R^{2,4,5} = \text{H}, R^6 = \text{Me}$   
 e:  $R^{1,3} = \text{CO}_2\text{Ph}, R^{2,4-6} = \text{H}$

## 【方法】

New- $\gamma$  のパラメータ $k$ の値は、Spectroactive Portion<sup>3)</sup>の概念に従い、3,7 位の窒素原子の間にある共役二重結合の数 $l = 5$ を用いて<sup>4)</sup>INDO/S計算での $k$ の値を算出する式： $k = 0.23l + 1.12$ より求め、 $k = 2.27$ を用いた。INDO/S計算での色素分子の入力座標はAM1 分子軌道法により構造最適化したものを用い、INDO/S計算はMopac3.9に同梱されているもので行った。

## 【結果】

AM1 構造最適化の結果、フェナジニウム色素の 5 位のフェニル基は他の共役系に対してほぼ垂直となり、5 位のフェニル基は共役系に影響を与えないことがわかる。フェノキサジニウム色素(1)、及び、フェナジニウム色素(2a-e)の最長吸収極大波長の計算値を、線照射後のスペクトルで得られた実測値とともに表 1 に示す。実測値は 0.25mM の機能性色素のアセトニトリル溶液に 700 Gy の線を照射した後のスペクトルから得られた最長吸収極大波長の値である。最長吸収極大波長の大小関係は実測値と計算値でほぼ一致している。また、New- $\gamma$ を用いることにより、吸収極大波長の計算値は NM- $\gamma$ の場合より 50 – 60 nm 長波長にシフトし、実測値の再現性は向上した。今回、2d, 2e について、計算値が実測値より長波長に得られる結果となった。フェナジニウム色素(2a, 2b, 2d)のモル吸光係数は、それぞれ約 118000、89600、66000 であり、フェナジニウム骨格の 3,7 位に電子求引基が入ると減少するが、計算から得られた振動子強度はあまり変化していない。今後、計算に用いる入力構造の最適化の精度を高めるなどして、実測値をよく再現する方法をさらに検討する予定である。

Table 1 Calculated and observed absorption maxima of the phenoxazinium and phenazinium dyes (1 and 2a-e).

Compd.	obs.	NM- $\gamma$			New- $\gamma$		
	/nm	/eV	/nm	f	/eV	/nm	f
<b>1</b>	644	2.34	531	1.389	2.10	591	1.291
<b>2a</b>	568	2.56	485	1.114	2.30	539	1.092
<b>b</b>	570, 540	2.68	462	1.011	2.39	518	0.974
<b>c</b>	570, 540	2.68	462	1.044	2.39	520	1.011
<b>d</b>	460	2.90	428	0.924	2.59	479	1.046
<b>e</b>	464, 442	2.84	437	1.064	2.54	489	1.108

## 参考文献

- 1) Y. Enomoto, S. Tokita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 117-120 (2005).
- 2) D. Nakazawa, T. Tachikawa, S. Tokita, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 191-194. (2003).
- 3) K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1443-1448.
- 4) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, K. Nishimoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13**, 183-186. (2000).