

アリール基を有するフェナジン色素の分子軌道法計算

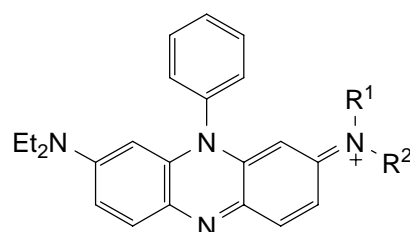
○太刀川達也¹、川合 貴史¹、時田澄男²、西本吉助³¹埼玉大学大学院理工学研究科（〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255）²放送大学（〒261-8586 千葉県美浜区若葉 2-11）³大阪市立大学（〒590-0138 大阪府堺市鴨谷台 1-37-10）

【緒言】

我々は、放射線検出色素としてのジヒドロフェナジン系カラーフォーマーの研究を行っている。今までは、市販されているフェナジン系色素を還元し、保護基を導入することでカラーフォーマーを合成してきたが、色素部位に置換基を導入することで、発色構造の変換や、カラーフォーマーの機能化が可能となる。よって、市販のフェナジン系色素の一つであるジエチルサフラニン 1・Cl⁻のアミノ基にアリール基を導入することで、新規フェナジン系色素の合成発色構造を試みている。今回、我々は、new- γ を適用したINDO/S半経験的分子軌道法によりジエチルサフラニン 1・Cl⁻を出発原料としたいくつかのフェナジン系色素に対して半経験的分子軌道法を適用し、フェナジン系色素の電子スペクトルの解析と置換基効果の解析を行ったので報告する。

【方法】

アリール基をR²に有するフェナジン系色素 **3** は、ジエチルサフラニン 1・Cl⁻を原料に亜鉛触媒存在下アニリンを作用させることにより合成した。New- γ のパラメータ k の値は、Spectroactive Portion¹⁾ 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²⁾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の配置間相互作用(CI)の数は、 25×25 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Mopac 3.9 に同梱されているもので行った。



- 1: R^{1,2} = H
- 2: R¹ = CO₂Ph, R² = H
- 3: R¹ = H, R² = Ph
- 4: R¹ = CO₂Ph, R² = Ph

図1 フェナジン系色素

【結果】

新たに合成したフェナジン系色素 **3** と **4** の吸光度を γ 線照射後のカラーフォーマーのスペクトルから推定したところ、**4** は 576 nm に 1 つの最長吸収極大波長を有し、溶液は赤色に発色するの

に対し、**3**は576 nm に最長吸収極大があるほか、375 nm付近にも大きな吸収極大を有し、溶液の色は青色を示した。また、先に合成された**2**は350 nmから650 nmの間に4つの重なり合った吸収極大を有し、それぞれの極大値は、440, 495, 540, 570 nmであった。スペクトル計算に先立てて、アミノ基 (-NR¹R²) に関しての安定配座を検討した。フェナジン色素**2**ではフェナジン環の炭素とアミノ基との結合に関し、水素がanti (図1におけるR²) 側にくる配座が安定となったが、フェナジン色素**3**, **4**では、フェニル基がanti (図1におけるR²) 側にくる配座が安定となった。ゆえにスペクトル計算は構造最適化の初期構造として、図1に示す配座を用いた。フェナジン系色素(**1-4**)の最長吸収極大波長の計算値を、実測値とともに表1に示す。**1-4**の実測値がほぼ近く、計算値も近い値が得られている。また、new- γ を用いることにより、吸収極大波長の計算値はNM- γ の場合より50–90 nmの長波長にシフトし、実測値から30–50 nm短波長に得られ、実測値の再現性に向上がみられた。

フェナジン系色素**3**のアミノ基に置換しているフェニル基の*p*-位の置換基を換え、**1-4**と同様に電子スペクトルの計算を行った。その結果、電子供与性の置換基を導入することで、最長吸収極大波長は20–80 nm長波長シフトすることが予想された。

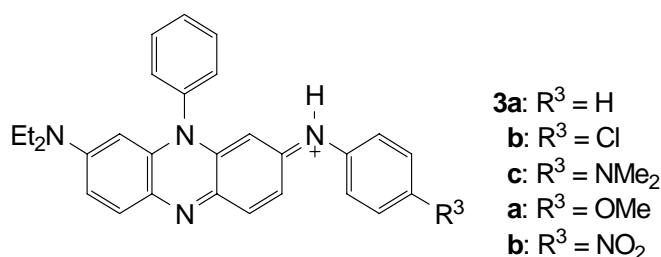


Table 1 Calculated and observed values of absorption maxima for the phenazinium dyes (**1-4**).

Compd.	R ₃	obs.		NM- γ		New- γ		
		/nm	/eV	/nm	f	/eV	/nm	f
1	-	568	2.56	485	1.114	2.30	539	1.092
2	-	570	2.70	459	0.983	2.39	519	0.941
3a	H	576	2.52	491	1.255	2.23	539	1.129
3b	Cl	-	2.53	491	1.261	2.24	553	1.133
3c	NMe ₂	-	2.42	512	1.086	2.00	620	0.494
3d	OMe	-	2.51	493	1.255	2.22	560	1.057
3e	NO ₂	-	2.57	482	1.304	2.26	548	0.957
4	-	576	2.67	464	1.098	2.36	526	1.036

参考文献 .

- 1) K. Hiruta, S. Tokita, and K. Nishimoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 1443-1448.
- 2) T. Tachikawa, K. Hiruta, S. Tokita, and K. Nishimoto, “ *Journal of Photopolym.Sci, Technol.*”, **13**, 183-186. (2000).