

### 3P050 アントラキノン誘導体の結晶構造と置換基効果

(北里大学理学部) ○國谷 茉莉子・笠原 康利・岩橋 槇夫

[序] アントラキノン (以下 AQ、図 1) 誘導体の基本骨格である AQ は 1,4,5,8 位の  $\alpha$  位と 2,3,6,7 位の  $\beta$  位の計 8 ヶ所に置換基を導入することができ、導入する置換基の位置や数、種類の組み合わせを変えることにより様々な色を示す。本研究室では、図 1 に示す AQ を基本骨格とし、 $\alpha$  位にアミノ基を導入した 1,4,5,8-TetraaminoAQ (以下 1458A) について研究を行った。1458A の X 線結晶構造解析の結果、AQ 骨格は AQ と同様に平面をなしており、アミノ基は分子内及び分子間水素結合をしていることを明らかにした。そこで、AQ の  $\alpha$  位へ導入する置換基として、カルボニル酸素と水素結合をせず、カルボニル酸素と立体反発をされると考えられるメチル基に着目した。メチル基導入により、AQ 骨格にどのような影響を及ぼすのか。また、メチル基とアミノ基を AQ の  $\alpha$  位に置換基として導入したジアミノジメチル(四置換位置異性体)AQ 誘導体では、単一置換基を導入した AQ 誘導体と比較してどのような特徴を示すのか。そこで、本研究では表 1 に示した AQ 誘導体について結晶構造とその置換基効果を明らかにすることを目的とした。

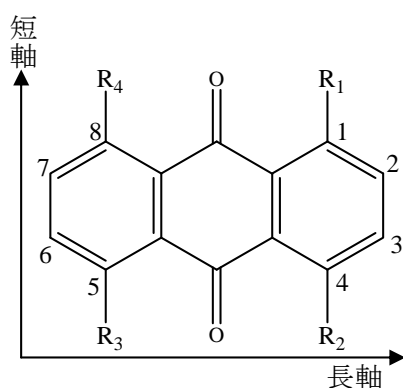


図 1 AQ

表 1 AQ 誘導体

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
AQ	H	H	H	H	14A	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	H	H
1M	Me	H	H	H	15A	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H
14M	Me	Me	H	H	18A	NH <sub>2</sub>	H	H	NH <sub>2</sub>
15M	Me	H	Me	H	1458A	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
18M	Me	H	H	Me	14A58M	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Me	Me
145M	Me	Me	Me	H	15A48M	NH <sub>2</sub>	Me	NH <sub>2</sub>	Me
1458M	Me	Me	Me	Me	18A45M	NH <sub>2</sub>	Me	Me	NH <sub>2</sub>

[実験]表 1 の AQ 誘導体を合成し、紫外可視吸収スペクトル及び IR 測定を行った。また、単結晶が得られた化合物について X 線結晶構造解析を行った。

[結果] AQ、14M、14A、14A58M、1458M、1458A の紫外可視吸収スペクトルを図 2 に示した。AQ は  $40\sim 35 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$  に  $\pi-\pi^*$ 遷

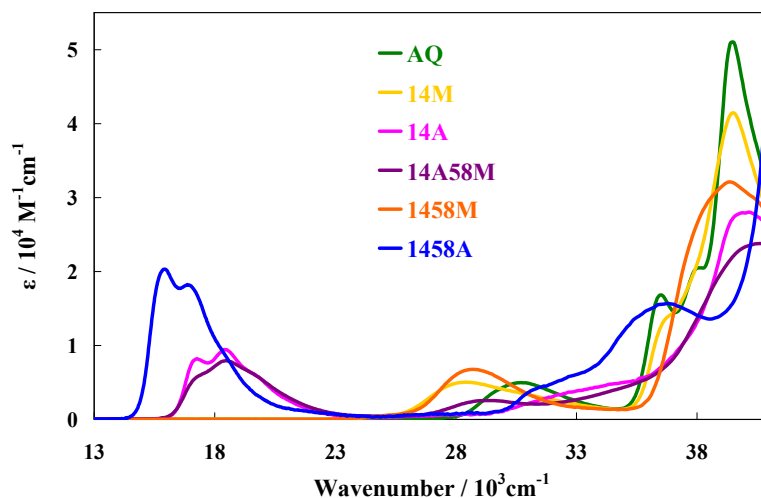


図 2 紫外可視吸収スペクトル

移に基づく 3 つの吸収帯及び  $30 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$  に  $n-\pi^*$  遷移に基づく吸収帯を有していた。14M 及び 1458M は AQ と同様の吸収帯を持ち、 $40\sim 35 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$  では吸光係数と吸収帯の数はメチル基の増加に伴い減少していた。また、 $30 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$  では、メチル基の増加に伴い吸光係数は増加し低波数シフトしていた。14A 及び 1458A は、 $18 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$  で互いに似た吸収帯を持っていたが、1458A のほうが低波数シフトしていた。14A58M は、ほとんどの領域で 14A に似た吸収スペクトルを示したが、 $28 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$  で 14M の吸収スペクトルに似た吸収帯を持っていた。

表 1 に示した 1458M 及び 14A58M 以外の AQ 誘導体について X 線結晶構造解析を行った。14M、145M 及び 18A45M の X 線結晶構造解析結果を図 3 に示した。解析した AQ 誘導体は置換基が導入された環の内側の結合長が AQ に比べて長く (—)、導入された置換基の結合角 (▲) は  $120^\circ$  以上であった。また、145M 及び 18A45M 以外の AQ 誘導体は 14M と同様に AQ 骨格が平面であった。145M 及び 18A45M の AQ 骨格は、図 3 の長軸及び短軸方向からの投影図からもわかるように、カルボニル酸素を中心に  $160^\circ$  以上に折れ曲がっており、カルボニル酸素と置換基間で立体反発により避け合っていた。18A45M では、アミノ基がカルボニル酸素と分子内水素結合を形成しているために、AQ の C=O 結合長に比べて伸びていた。そして、アミノ基側とメチル基側のねじれ角は異なっており、アミノ基側のねじれ角は小さくなっていた。この原因として、アミノ基の分子内水素結合によって AQ 骨格の平面性を保っていることが考えられる。また、アミノ基導入により、メチル基導入ではみられなかった C=C 結合長の収縮がみられた(—)。

紫外可視吸収スペクトルの溶媒効果と IR 測定については、現在検討中である。

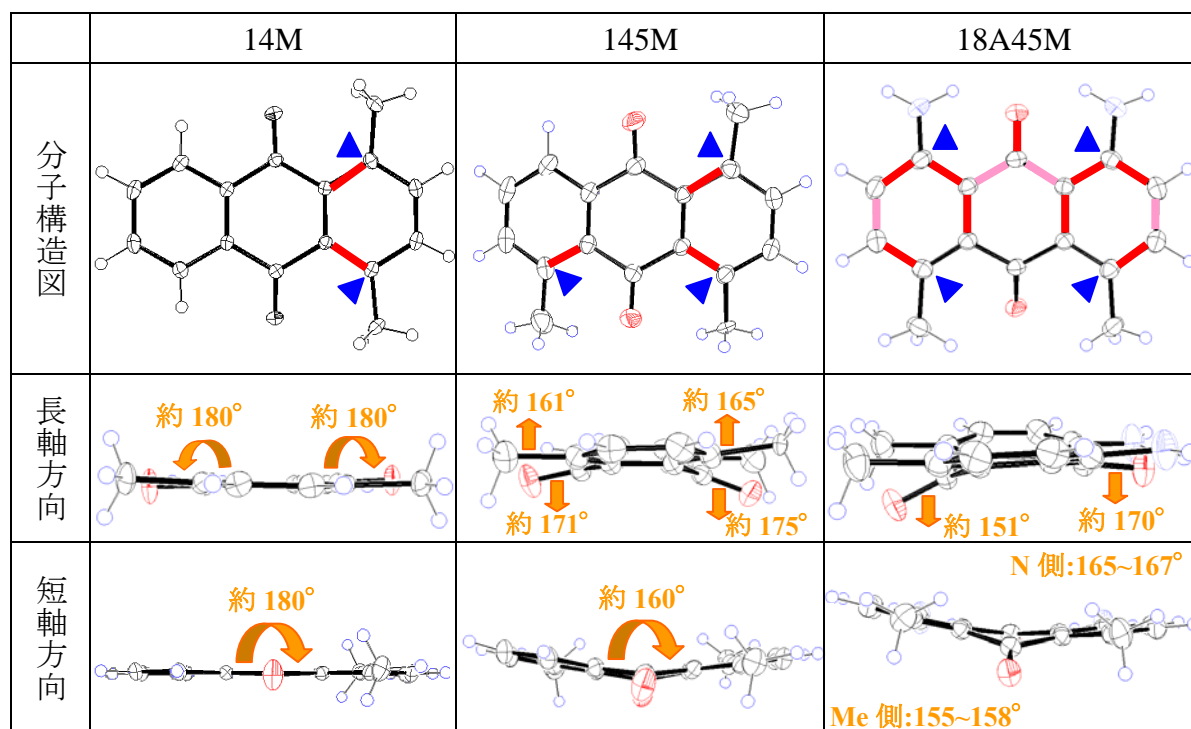


図 3 長軸及び短軸方向から見た 14M、145M、18A45M