

1P051

テトラアミノ-*p*-ベンゾキノン¹の結晶構造と溶液中における二量化反応

(東北大院・工¹、東北大・多元物質科学研究所²)

○佐藤匡裕¹、武田貴志^{1,2}、星野哲久^{1,2}、芥川智行^{1,2}

Crystal Structure and Dimerization of 2,3,5,6-tetraamino-*p*-benzoquinone

(¹Graduate School of Engineering and ²IMRAM, Tohoku University)

○Masahiro Sato¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】テトラアミノ-*p*-ベンゾキノン (**1**) は合成法が 1963 年に報告され、キノイド構造を有する様々な有機電子材料を合成するための出発原料として用いられてきた。^[1] しかしながら、その結晶構造や物性に関する詳細な調査は皆無である。我々は、化合物 **1** の溶液が溶解からの時間経過に伴って黄色から橙色に濃色変化し、その変化が化合物 **1** の二量化による化合物 **2** の形成と関係していることを見出した。また、化合物 **1** は全ての置換基が水素結合性を有しており、その結晶中における分子間相互作用に興味を持たれる。本研究では、化合物 **1** の水素原子を全てメチル基で置換したテトラキス(ジメチルアミノ)-*p*-ベンゾキノン (**3**) を比較化合物とし、化合物 **1** の結晶構造および溶液中における反応挙動について詳細な検討を行った。

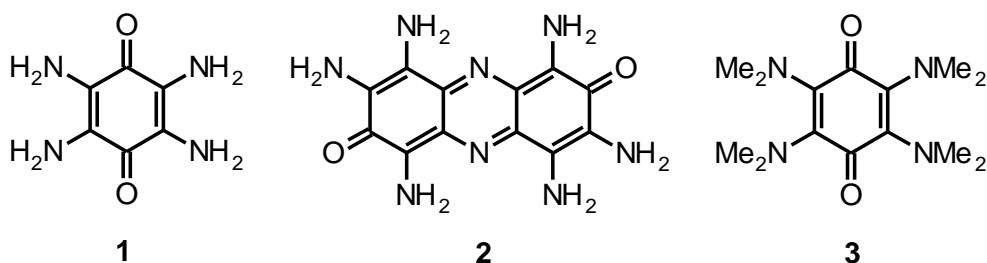


Figure 1 本研究で合成した化合物 **1**~**3**

【結果】化合物 **1** および **3** は既報に従って合成し、真空昇華法により結晶成長を行った。^{[1][2]} これらの化合物の単結晶 X 線結晶構造解析の結果を Figure 2 に示す。化合物 **1** は結晶中において 3 次元的な水素結合ネットワークを形成していた。また、N~O 水素結合距離は 2.955 から 3.073 Å であり、中程度の水素結合の強さであった。さらに、ユニットセルの *a* 軸方向には π 積層構造を形成し、 π -スタック間距離は 3.164 Å と良好な分子間相互作用が確認された。一方、化合物 **3** は、嵩高いジメチルアミノ基の存在のため、有効な π スタックを形成していなかった。

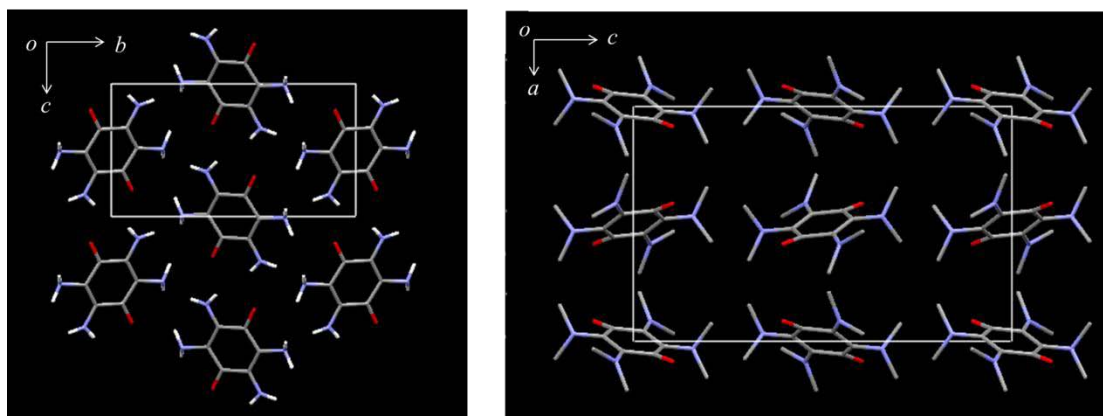


Figure 2 化合物 **1** (左) および化合物 **3** (右) の単結晶 X 線結晶構造解析結果

Figure 3 には、化合物 **1** のアセトニトリル溶液の時間経過に伴う濃色変化および酸または塩基の添加に伴う色調の変化を UV-vis スペクトルで追跡した結果を示す。化合物 **1** の吸収スペクトルは、溶解後 3 時間以上にわたり長波長シフトし続けた。さらに、濃色変化が飽和に達した溶液を乾固させることで得られた固体の質量分析の測定から、化合物 **2** に帰属されるピークが観測された (Calcd. 300.11 Found 300.04)。また、過剰量の酸または塩基を加えることで、吸収スペクトルのさらなる長波長シフトが観察され、アミノ基のプロトン化および脱プロトン化が生じていると示唆される。以上のスペクトル変化は、化合物 **3** では観測されなかった。これら反応で生成している化学種に関する詳細な調査は現在進行中である。

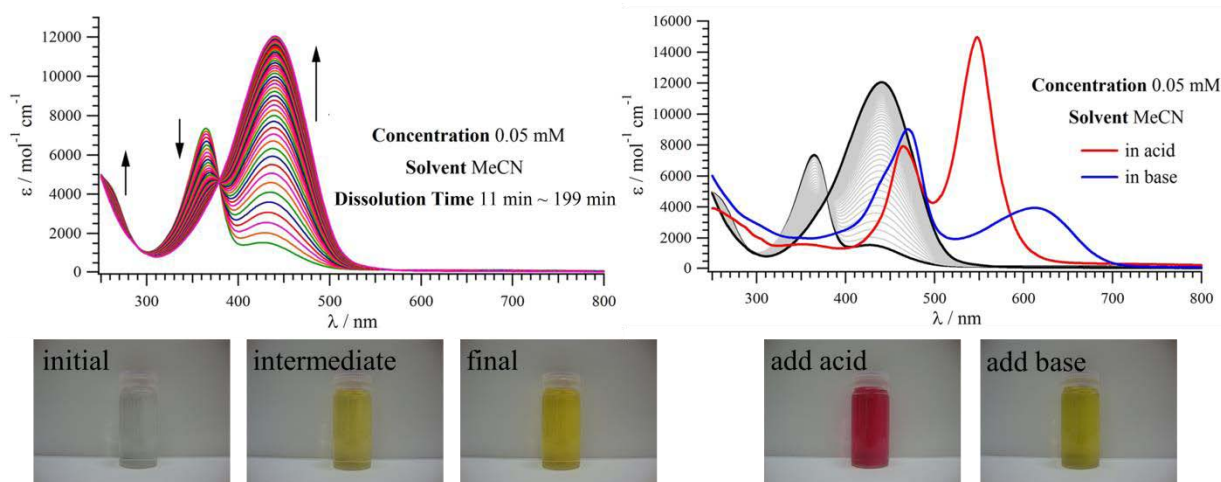


Figure 3 化合物 **1** における UV-vis スペクトルの (a) 経時変化 (b) 酸・塩基添加による変化

【参考文献】

[1] K. Wallenfelse, W. Draben, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1963**, 667, 55

[2] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1180