

2C18

アリールスルホンアミド基を有するアントラキノン：特異な電子状態と

溶媒吸着能を有する結晶構造

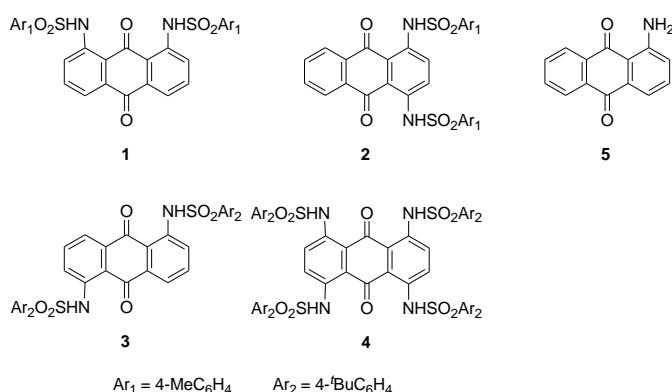
(東北大多元研¹; 北大電子研²; 山口大院医³) 武田 貴志¹, 野呂 真一郎²,
鈴木 康孝³, 川俣 純³, 中村 貴義², 芥川 智行¹

Arylsulfonamide-substituted anthraquinone: Unique electronic properties and
crystal structures with sorption properties

(IMRAM, Tohoku Univ.¹; RIES, Hokkaido Univ.²; Grad. Sch. Med., Yamaguchi Univ.³)
Takashi Takeda,¹ Shin-ichiro Noro,² Yasutaka Suzuki,³ Jun Kawamata,³ Takayoshi
Nakamura² and Tomoyuki Akutagawa¹

【序】有機 π 電子系の電子状態の制御は、主に π 電子骨格の電子状態と電子求引性・電子供与性置換基の導入により行われる。置換基の種類が限定的であること、新規化合物の合成には多くの試行が必要であることから、より簡便な電子状態の制御手法の開拓は有機電子材料の分子設計の可能性を広げると期待される。従来、置換基間の非共有結合性相互作用は、分子の電子状態の制御に寄与しないと考えられているが、我々は、これまで着目されてこなかった水素結合性の非共有結合性相互作用が分子の電子状態に大きく影響を与えることを明らかにした。構造的に混み合ったアリールスルホンアミド基をアントラキノン(AQ)に導入した化合物 **1-4** において、電子受容性が大幅に向上することを見出した。また、化合物 **1-4** はスルホンアミド基の置換位置のわずかな違いによって多様な結晶構造を与えた。特に化合物 **1** および **4** からなる結晶は、溶媒選択的な吸着・包接現象を示すことが明らかとなった。

化合物 **1-4** はスルホンアミド基の置換位置のわずかな違いによって多様な結晶構造を与えた。特に化合物 **1** および **4** からなる結晶は、溶媒選択的な吸着・包接現象を示すことが明らかとなった。



【実験】化合物 **1-4** は、対応するクロロ AQ とベンゼンスルホンアミドを酢酸銅共存下で反応させることで得た。光学特性および酸化還元特性は、UV-Vis スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリー(CV)法により行った。化合物 **1-4** を種々の溶媒より再結晶し、得られた単結晶を用いて X 線構造解析を行った。溶媒吸脱着実験は、**1**・MeCN 結晶を熱処理し溶媒分子を除去した結晶を用いて、気相拡散による溶媒吸着後に TG 測定による溶媒再吸着のスクリーニングを行い、最終的に吸着等温線の測定を試みた。

【結果・考察】図 1 は、分子 **1-4** および比較化合物である AQ の CV チャートを示す。分子 **1-4** の還元電位は、AQ と比較して約 0.5 V ほど正にシフトし、電子受容性が大幅に向上した。この事は、1-アミノアントラキノン(**5**)が -1.0V に第一還元波を示し AQ よりも電子受容性が低い事とは対照的である。図 2 に分子 **1** の ORTEP 図を

示す。嵩高い置換基によりアミノプロトンがカルボニル側に配向されており、効率的な分子内水素結合の形成による電子状態への摂動により「電子供与基を入れたにもかかわらず電子受容性が増加する」珍しい現象が起きたと考えられる。

次に分子 **1-4** の UV-Vis および蛍光スペクトルを図 3 に示す。AQ と比較して、非常に大きなスペクトルのレッドシフトが観測された。これは分子内のドナー・アクセプター部位間での電荷移動相互作用による結果と考えられる。AQ は蛍光を示さないが、分子 **1-4** は蛍光を示すことが確かめられた。特に、分子 **2** と **4** では、蛍光量子収率 10% 程度の長波長の発光が観測された。分子内水素結合性置換基が AQ 吸光団周りに配置されることで振動失活が抑制されたためと考えられる。また、塩基の添加によるクロミズム挙動も観測された。

分子 **1-4** は置換位置とその数の違いによって、多様な結晶構造を与えた。図 4 は、**1**・MeCN 結晶のパッキング様式を示す。 π ダイマーがカラムを形成し、MeCN は 2 つの π -dimer カラムが成す一次元チャンネル内に配置されていた。この溶媒和結晶は、可逆な溶媒選択的な吸脱着現象を示した。MeCN およびプロピオニトリルでは、モル比 1:1 で可逆な吸脱着が生じる事が確かめられた。一方、よりアルキル鎖の長いニトリル誘導體や類似の分子鎖長を有するハロゲン化アルキル、アルコール、水、ヘキサンは全く吸着しなかった。XRD 測定および吸着等温線測定より、この溶媒吸脱着はゲート吸着機構によるものと考えられ、溶媒ゲストとホスト分子間の共同的な水素結合相互作用によってチャンネルの開閉が実現されていると示唆される。

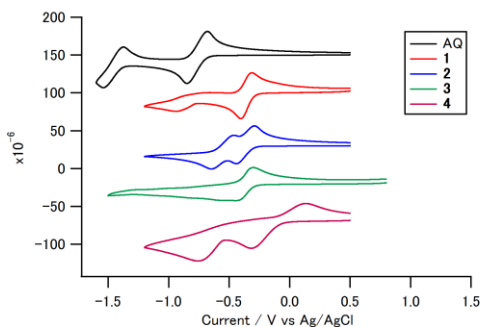


図 1 分子 **1-4** の CV チャート

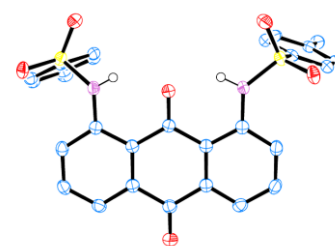


図 2 分子 **1** の ORTEP 図

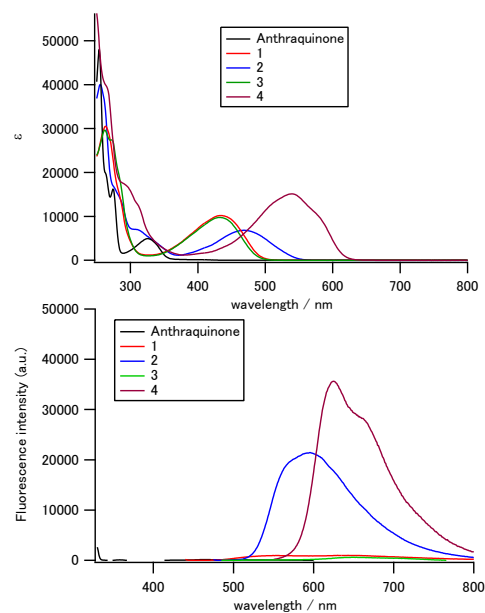


図 3 分子 **1-4** の UV-Vis(上)および蛍光(下)スペクトル

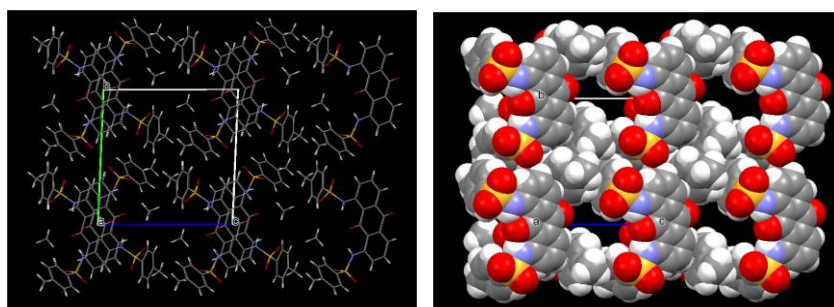


図 4 **1**・MeCN 結晶の結晶構造：ユニットセルの a 軸投影図(左)および一次元カラム内に存在するアセトニトリル分子を除いた CPK モデル