

1,4,5,8-Tetraaminoanthraquinone の結晶構造と電子構造について

(北里大理) 笠原康利, 稲本祥悟, 渡部祐介, 松沢英世,
岩橋槇夫, 真崎康博, 山本学

【序】掲題化合物 (1,4,5,8-Tetraaminoanthraquinone, 以後 TAAQ) の基本骨格であるアントラキノン (Anthraquinone, 以後 AQ) 誘導体は, 古くから色素や染料などとして利用されているだけでなく, 機能性色素としても有用で, 電子供与体分子である TAAQ は, TCNE や TCNQ などの電子受容体分子と電荷移動錯体を形成することが報告されている¹⁾. しかし, その電荷移動錯体についての基礎的研究報告は少なく, また TAAQ 単体についても, 結晶構造をはじめ, 高純度の TAAQ についての分光学的研究は, ほとんどなされていない.

そこで, 分子集合体を形成することで多様な機能発現が期待できる TAAQ の基本物性を総合的に研究することを目的とした. まず, TAAQ の結晶構造を明らかにし, さらに分光学的測定から電子スペクトルの帰属を行い, TAAQ の電子状態について考察する.

【実験】TAAQ は, 1,5-diaminoAQ を出発物質として合成し, 精製後 ¹H-NMR, MS スペクトルにより同定した. 昇華法から得られた TAAQ の深青色針状結晶の単結晶 X 線構造解析を行った. 次に溶液およびオパールガラス法による固体状態の紫外可視吸収スペクトル測定を行った. また吸収スペクトルの帰属をするために DV-X 分子軌道計算法による計算を行った. 昇華性の TAAQ のイオン化電圧 (IP) を求めるために真空紫外光電子分光法 (UPS) を行った.

【結果と考察】単結晶 X 線構造解析による TAAQ の結晶学的データは, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 4.8860(15)$, $b = 18.293(6)$, $c = 26.265(8)$, $\beta = 94.261^\circ (10)$, $V = 2341.1(12)$, $Z = 8$ であった. SHELX による精密化の結果, 最終的な R 値は $R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1206$, $GOF = 1.134$ であった. TAAQ の Ortep 図を **図 1** に示した. TAAQ 骨格はほぼ平面であり, 4 つのアミノ基は分子内および分子間水素結合をしていた. そのパッキングの様子を **図 2** に示した. さらに FT-IR の結果でも, AQ の C=O 伸縮振動 (1675cm^{-1}) に比べ, 分子内水素結合している TAAQ の場合, 50cm^{-1} 低波数シフトしていたことを確認した.

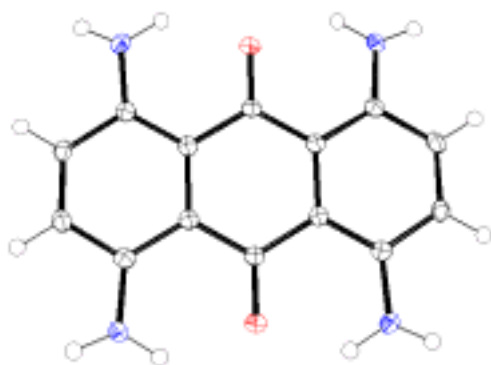


図 1 TAAQ の Ortep 図

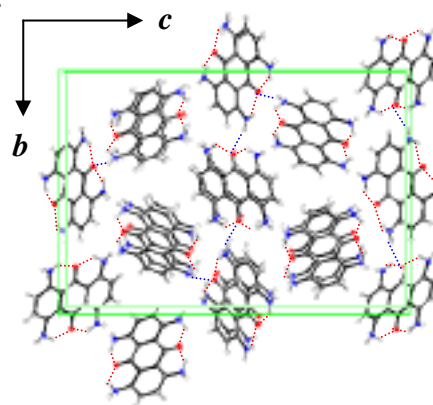


図 2 TAAQ のパッキング図 (100) 面

..... 分子内水素結合
..... 分子間水素結合

図3に示したのは、最近接した TAAQ 二分子の配向の様子である。向い合った TAAQ は、分子の長軸方向に対して AQ 環の芳香環一つ分(約 2.5)だけずれて重なり合い、その面間距離は約 3.4 で、向い合った TAAQ のなす角は、約 54° であった。

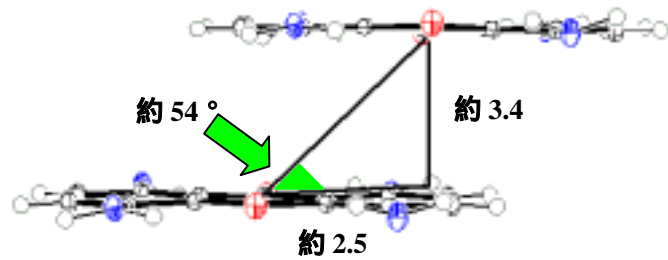


図3 最近接した TAAQ 二分子の配向

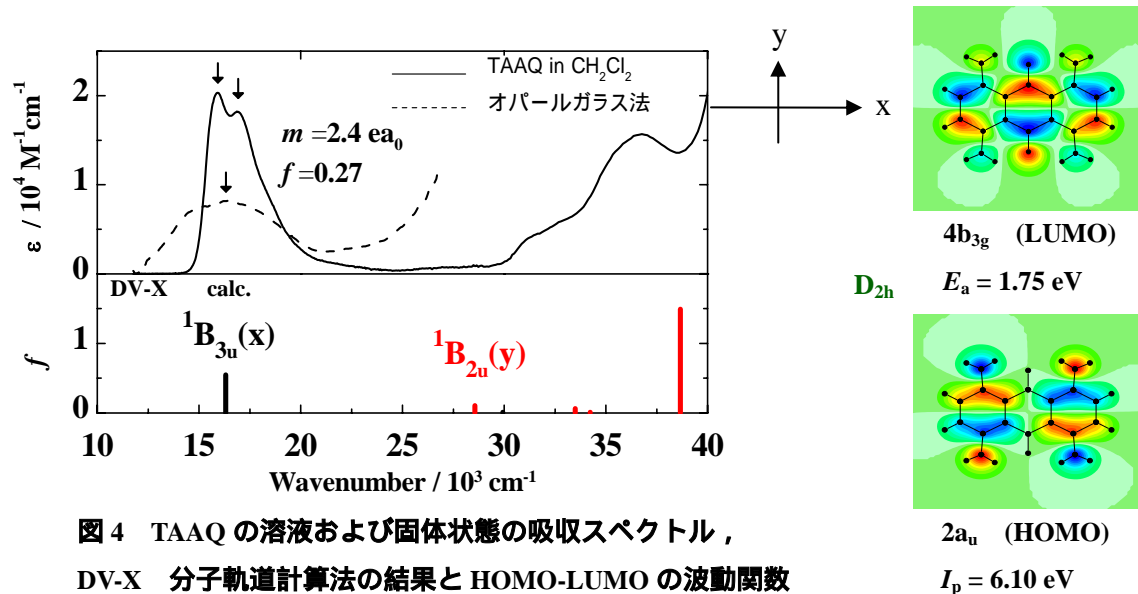


図4 TAAQ の溶液および固体状態の吸収スペクトル，
DV-X 分子軌道計算法の結果と HOMO-LUMO の波動関数

図4に示したのは、TAAQ のジクロロメタン溶液およびオパールガラス法による固体状態の吸収スペクトルの結果および DV-X 分子軌道計算法の結果、HOMO-LUMO の波動関数である。17 × 10³ cm⁻¹ 付近の吸収帯は、¹B_{3u} 対称性であり、この遷移は AQ 骨格に対して長軸方向の遷移である。TAAQ の最低励起状態は、HOMO から LUMO への single configuration で帰属でき、図4右の等高線図からもわかるように、アミノ基からカルボニル部分への分子内電荷移動の性格をもつ。また UPS 測定による TAAQ の IP は、第一イオン化エネルギーは 6.75 eV、第二イオン化エネルギーは 7.26 eV であった。このことから、TAAQ は強い電子供与性を持つことがわかる。TAAQ の 17 × 10³ cm⁻¹ 付近の吸収帯は、モル吸光係数は約 2 × 10⁴ (遷移モーメント 2.4ea₀) である。さらに TAAQ の結晶状態では、隣接分子の面間距離が約 3.4 と近いことから、強い分子間相互作用が働き、固体状態の吸収帯は単量体の吸収帯からシフトすると考えられる。しかし実測の吸収スペクトルではジクロロメタン中と固体状態の吸収帯においてほとんどシフトは観測されなかった。このことを、二分子の励起子相互作用モデルによって考察した。図3で示すように TAAQ の二分子の配向角度は約 54° であり、マジックアングル角(54.7°) に非常に近いことが原因で、溶液中と固体状態の吸収帯は、見かけ上シフトを起こしていないと考えられる。

【謝辞】UPS 測定をしていただきました東大院総合・増田茂教授・青木優助手に感謝いたします。

【引用文献】1) M. Matsuoka et al., *Chem. Express*, 3, 491 (1988)