

# キナクリドンの分子間相互作用と紫外-可視吸収スペクトル

## Intermolecular interaction and UV-Vis spectrum of quinacridone

伊福美佐・小川昭二郎

Misa IFUKU and Shojiroo OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス)

### 1. はじめに

溶液中の電子スペクトルに影響を及ぼすものとしては、次のような2種類の分子間相互作用が考えられる。

- (a) 溶質分子と溶媒分子との相互作用
- (b) 溶質分子同士の相互作用

このうち(a)の効果は、一般的には溶媒効果とよばれる。(b)は溶質分子の会合によるもので水素結合などに起因する。

本稿では、これらの相互作用によるスペクトル変化について、主にキナクリドンを中心に説明する。

### 2. 電子遷移と紫外-可視吸収スペクトル

まず、簡単に電子遷移についてふれておく。

分子が紫外-可視領域の光を吸収すると、分子中の電子が基底状態から励起状態へと遷移する(図1)。状態間のエネルギー差にちょうど等しいエネルギーをもつ光子のみが吸収される。

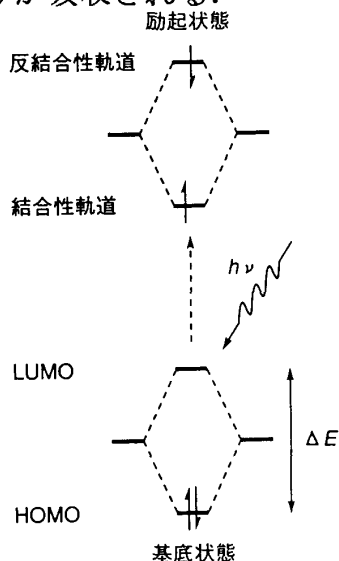


図1 基底状態から励起状態への電子遷移

単結合を形成する電子は $\sigma$ 電子、二重結合に関与する電子は $\pi$ 電子とよばれる。また、窒素、酸素などの原子を含む分子には非共有電子対が存在する。これらの電子は通常 $n$ 電子と呼ばれている。有機化合物の紫外-可視スペクトルに吸収極大が現れるのは、 $\pi \rightarrow \pi^*$ と $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収だけである。これらの電子エネルギー準位を図式化すると次のようになる(図2)。

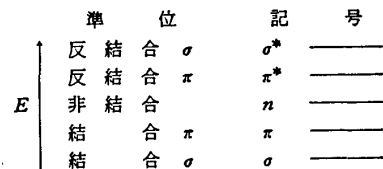


図2 分子の電子エネルギー準位

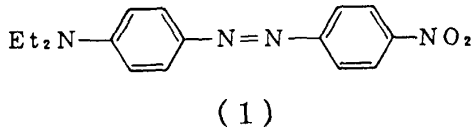
### 3. 吸収スペクトルの溶媒効果

溶媒の影響を受けて吸収位置 $\lambda_{\max}$ が変化するのは、基底状態と、励起状態とで溶質-溶媒の相互作用が異なるためである。それゆえ無極性溶媒中であつても、溶質の極性や電子遷移の型によって溶媒効果が異なる。

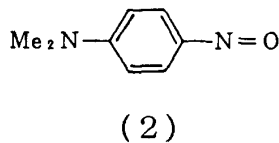
フランク-コンドンの原理により、電子遷移は高速で起こるため原子核の移動は伴わないが、電子は(溶媒の電子も含め)互いに相互作用する。

$\pi - \pi^*$ 遷移では励起状態は基底状態よりも分極している。もしも、溶媒の極性が高ければ、励起状態は双極子-双極子相互作用によって、基底状態よりも安定化の度合いは大きくなる。そのため、HOMOとLUMO間のギャップは減少し、無極性溶媒中よりも低エネルギーで励起

できる。つまり、レッドシフトを示す。例えば、(1)はシクロヘキサン中では、470nmで吸収するが、エタノール中では510nmと長波長側へ吸収が移動する。



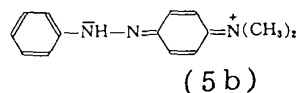
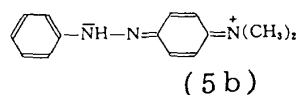
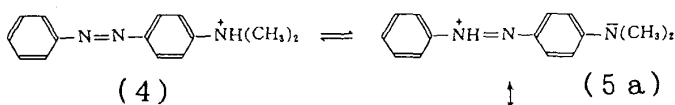
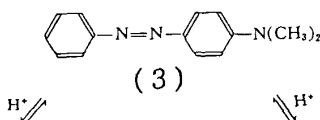
一方、 $n-\pi^*$ 遷移では異なった溶媒効果を示す。プロトン供与性の極性溶媒によって $n$ 電子が水素結合を形成し、その電子を安定化させる。そのため、無極性溶媒中よりも電子遷移に必要なエネルギーは大きくなり、ブルーシフトを示す。例えば、(2)の結晶はそのニトロソ基の $n-\pi^*$ 吸収を736nmに示して緑色を呈するが、水中では、553nmで吸収して黄色を示す。



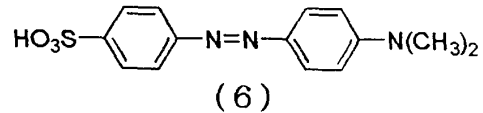
#### 4. 溶媒のpHとスペクトル

酸や塩基により有機化合物の色が変化する現象は、古くから知られており、1878年にはすでに酸-塩基滴定指示薬としての利用が始まっている。

p-N,N-ジメチルアミノアゾベンゼン(3)は、中性で405nmに吸収極大をもつが、酸性では320と510nmに二つの吸収を示す。これらはそれぞれ(4)および(5)の吸収として帰属されている。

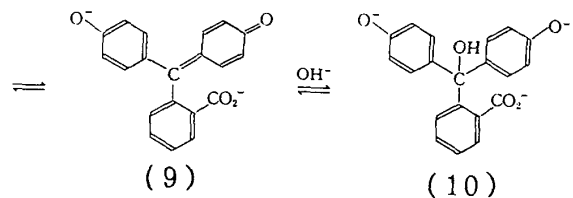
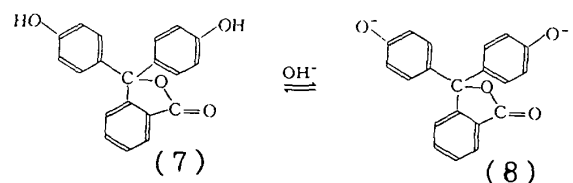


メチルオレンジ(6)は、強酸と弱塩基の中和滴定における指示薬として用いられている。



この指示薬は、p-N,N-ジメチルアミノアゾベンゼン(3)のフェニル基の4位にスルホン基(-SO<sub>3</sub>H)が導入された化合物のナトリウム塩である。酸を加えていくと、pH3.1~4.4で橙黄色から赤色に変色する。この場合相当する(5)型の構造は、電子吸引基の導入により置換基のない(5)と比べると不安定となっている。

フェノールフタレインは弱酸と強塩基、強酸と弱塩基の中和滴定それぞれによく用いられる。この指示薬は、中性では、無色のラクトン型(7)であるが、pH8.0~9.8の塩基性では、共役が広がり(9)型の強い赤色のジアニオンを与える( $\lambda_{max}$ 552nm)。さらに過剰の塩基の存在下では、共役系が絶縁されるので無色の塩基(10)となる。



### 5. キナクリドンの酸・塩基中の挙動

キナクリドンは分子内に、共役している  $>C=O$  基と  $>NH$  基をもっている。しかし、2級アミンでも不飽和ケトンとしてでもない挙動をする(図3)。系の共鳴に対し酸、塩基が寄与すると、 $>NH$  基の水素原子はより酸性化され、 $>C=O$  基の酸素原子はより塩基性化される。また、固体のキナクリドンのIRスペクトルは、 $1625\text{cm}^{-1}$ でのカルボニルの吸収が存在することから、エノール型(II)ではなくケト型(I)であることを示している。

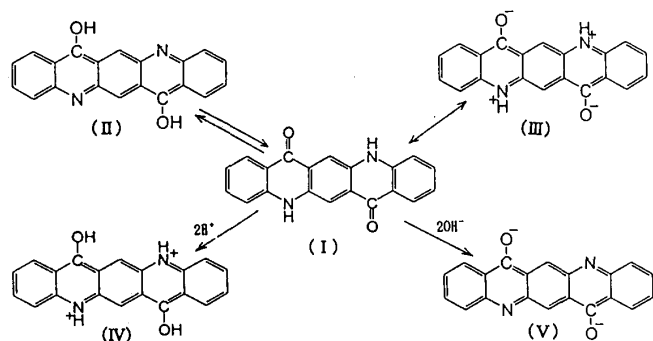


図3 酸・塩基中のキナクリドンの挙動

濃硫酸 (concentrated sulfuric acid) 中に溶解したキナクリドンの可視吸収スペクトルは、ジメチルホルムアミド (DMF) 中のものより長波長側にシフトした(図4)。これは、酸性溶液中ではプロトン化がおきているため、プロトン化は窒素原子よりも酸素原子で起こりやすい。つまり、キナクリドンは(IV)の構造であることを示している。

水酸化N-ベンジルトリメチルアンモニウムのメタノール溶液 (methanolic N-benzyltrimethylammonium hydroxide) 中のスペクトルは、(IV)のスペクトルに似ている。だが、相対的ピーク強度はわずかに異なり、吸収帯も濃硫酸中に比べて長波長側にシフトしている(図4)。これは、塩基性溶液中では、脱プロトン

化がおり (V) の構造をとるためである。

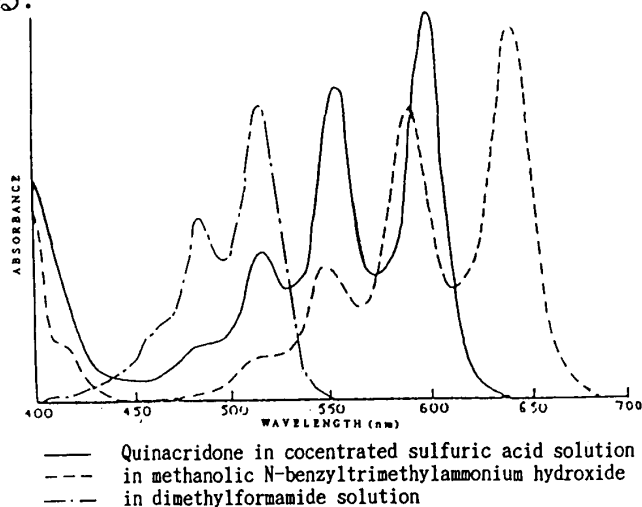
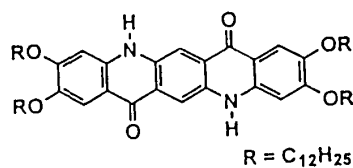


図4 酸・塩基中のキナクリドンの可視吸収スペクトル

### 6. 溶解性キナクリドンの水素結合と相形成挙動

2,3,9,10-テトラ(ドデシロキシ)キナクリドン(11)は分子間相互作用を受けやすい。これは、分子間で水素結合を形成しやすいためである。

テトラヒドロフラン (THF)、クロロホルム、四塩化炭素、トルエンのような有機溶媒に溶解し、明るいオレンジ色から赤紫色まで広い色合いをもつ。この色は、温度、濃度、溶媒の極性に依存する。



(11)

図5は $23^{\circ}\text{C}$ 、THF中の(11)の紫外/可視吸収スペクトルの濃度依存を表す。これは、濃度変化により分子間水素結合の状態が変化するために生じる。また、等吸収点の存在はキナクリドンで水素結合しているものとしていないものの割合が変化していることを示している。

トルエン、四塩化炭素などの非極性溶媒中では、低濃度でも水素結合による集

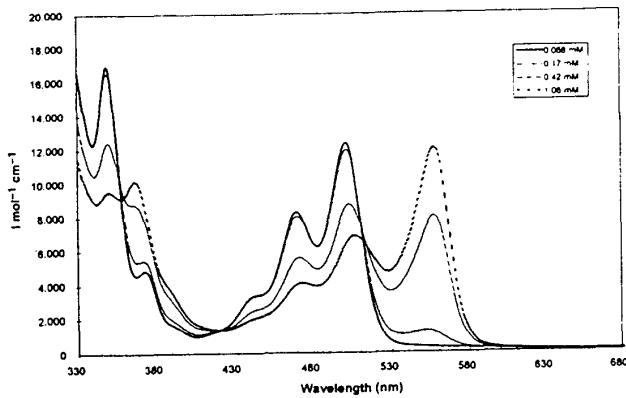


図5 2,3,8,10-テトラ (ドデシロキシ) キナクリドンの紫外/可視吸収スペクトル (in THF at 23°C) 濃度依存

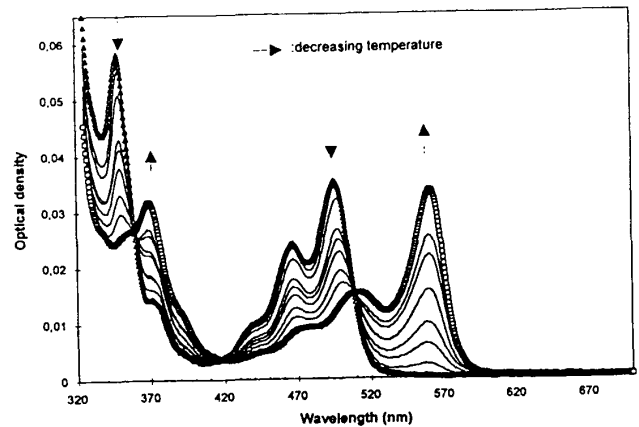


図6 2,3,9,10,-テトラ (ドデシロキシ) キナクリドンの紫外・可視吸収スペクトル (in トルエン  $1.8 \times 10^{-6}$  mol/l) 温度依存

濃度	スペクトル
1 分子	502nm が長波長側最大
$1 \times 10^{-4}$ mol/l以下	1 分子と同様, 502nm が長波長側最大
$1 \times 10^{-4}$ mol/l以上	558nm に赤色シフト吸収帯が現れる
$1 \times 10^{-3}$ mol/l	558nm が最大吸収
$3 \times 10^{-3}$ mol/l以上	濃度増加によるスペクトル変化はなし

合体を形成し、560nm で集合体に特徴的な吸収がみられる。これは溶媒の極性が小さいため、キナクリドンと溶媒分子の結びつきが弱く、キナクリドンどうしが結びつく水素結合の方が安定であり、脱溶媒和が起こり、集合体をつくりやすいためである。

図6はトルエン中、 $1.8 \times 10^{-6}$  mol/lでの紫外/可視吸収スペクトルの温度依存を表す。温度の上昇は集合体形成に可逆的に作用する。これは、温度の上昇により、分子の運動がさかんになり、分子間水素結合が切れるためである。よって、温度の上昇に伴い560nm の集合体に特徴的な吸収が減少し、最終的 (80°C) にはみられなくなる。

【参考文献】

- 1) L.M.ハーウッド, T.D.W.クラリッジ, 「有機化合物のスペクトル解析入門」, 化学同人, (1999)
- 2) 中川正澄, 「紫外・可視スペクトル」, 東京化学同人, (1970)
- 3) 時田澄男, 「カラーケミストリー」, 丸善, (1982)
- 4) 坪村宏, 「励起状態の化学」, 東京化学同人, (1967)
- 5) 東健一, 馬場宏明, 「量子有機化学」, 朝倉書店, (1967)
- 6) 大河原信, 黒木宣彦, 北尾梯次郎編, 「機能性色素の化学」, シーエムシー, (1981)
- 7) S.S.LABANA, L.L.LABANA, Chem.Rev., 67, 1, (1967)
- 8) H.Gaertner, JOCCA, 46,13(1963)
- 9) Uwe keller, Klaus Mullen, Steven De Feyter and Frans C.De Schryver, Adv.Mater., 8(6)490-493, (1996)