

8-アミノキノフタロン化合物の結晶構造と固体吸収波長の急峻性

(千葉大院工¹⁾) ○松本 祥治¹・赤染 元浩¹

Relationship between Crystal Structures and Steepness of Absorption in Solid State about 8-Aminoquinophthalones (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○ Shoji Matsumoto,¹ Motohiro Akazome¹

Crystal structures of quinophthalones are rare although it is essential to consider the color characteristics of quinophthalone pigments.¹⁾ Last meeting, we reported the crystal structures of 8-aminoquinophthalones (**1**) with anti-parallel π -stackings.²⁾ Herein, we revealed the relationship between crystal structures and the steepness of absorption spectra in solid state. The packing with “oblique” form decreased the steepness of the absorption spectra. Especially, the compound (**1d**) bearing benzyl group gave two types of crystal structure with and without “oblique” form with different steepness. Furthermore, we succeeded in reproducing the factor of the broadening of the spectrum in the compound (**1b**) bearing dimethylamino group.³⁾

Keywords : Quinophthalone, Amino Group, Packing Structure, Absorption Spectrum, Steepness

顔料に利用されるキノフタロン化合物の結晶構造はほとんど報告されていない¹⁾。昨年、8-アミノキノフタロン (**1**) の結晶構造について逆平行の π -スタック構造を有することを報告した²⁾。今回、 π -スタック構造が並進方向変化のみの結晶構造に比べ、並進以外の変化を含む場合に固体吸収スペクトルの急峻性が低下することを見出した (図 1)。ベンジル基を有する化合物 (**1d**) は CHCl_3 包接の有無により結晶構造が変化し (図 2)、それに伴い急峻性も変化した。さらに、急峻性の低下した化合物 (**1b**) について結晶構造中の 2 分子を抽出して計算したところ、並進以外の変化となる 2 分子に基づく遷移が長波長吸収を与え、急峻性低下と一致した (図 3)³⁾。

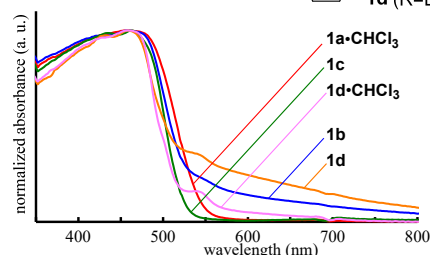
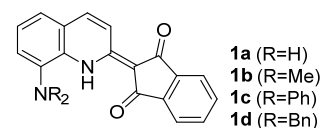


Figure 1. Powder diffused reflection-absorption spectra of **1**.

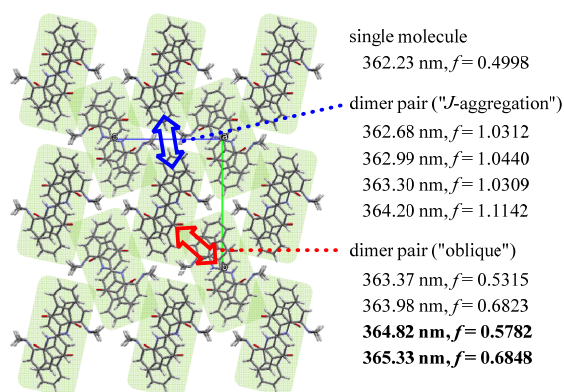


Figure 3. Single-crystal X-ray structure of (a) **1b**, and calculated data about single molecule and dimer pairs by TDDFT/ωB97XD/cc-pVDZ.

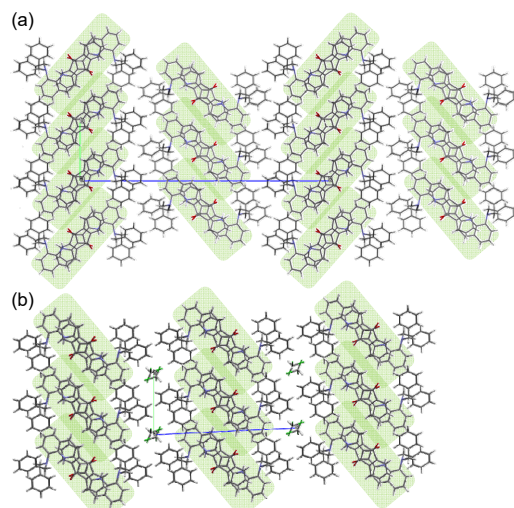


Figure 2. Single-crystal X-ray structures of (a) **1d** and (b) **1d-CHCl₃**. Green color shows stacking structure of quinophthalone moiety.

1) (a) I. Fujii, *et al.*, *Anal. Sci.* **2004**, 20, x35; (b) S. D. Gumbert, *et al.*, *Dyes Pigm.* **2016**, 131, 364; (c) D. Bangdong, *et al.*, *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 1003. 2) 長谷川, 松本ら 日本化学会第 104 春季年会 E1131-1am-04 (2024). 3) S. Matsumoto, *et al.*, *Dyes Pigm.* **2025**, 235, 112590.