ピロロピロール顔料の結晶構造と電子構造

—水素結合系顔料における励起子結合効果—

水口 仁*

要 旨

5種類のジケトピロロピロール顔料の固体状態における色調を励起子結合効果の立場から検討した。これらの顔料は溶液状態ではほぼ同様な吸収スペクトルを示すが、固体状態では純度の高い赤から黄色味を帯びた赤に到るまで様々な色調を示す。この色調の変化が励起状態における相互作用（励起子結合効果）に起因するとの視点から検討を行った。これらの顔料の結晶構造を基礎に励起子バンドの計算から、固体の吸収スペクトルをほぼ半定量的に説明出来る事が明らかになった。

はじめに

有機顔料の色調は顔料を構成する分子の構造のみならず分子の配列に依存する。特に分子量が小さく溶液では淡い色しか呈さない分子が、固体状態では鮮やかに発色する顔料の場合には顕著である。その典型的な例がピロロピロールやキナクリドンなどの水素結合系顔料である。色と結晶構造の問題はなかなか複雑で、これまで水素結合が効くとか π - π 相互作用が重要であるといった議論が色々となされてきた。これらは何れも正しい議論であるが、水素結合が吸収極大の長波長化を誘起するメカニズムとか π - π 相互作用の本質といった議論になると不明な点が多い。一般的にいて、有機顔料の結晶構造と固体スペクトルの相関関係を系統的に議論した例は意外と少ないものである。

筆者はこれまでのピロロピロール、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレンの一連の研究から、固体状態の色調の解釈には励起子結合効果が極めて重要であると確

信するに到った。本稿では5種類のピロロピロールの結晶構造と色調の相関関係を励起子結合効果を通して概観する。

1. ピロロピロール顔料のクロモフォル

ピロロピロール顔料（以下 DPP と略記；図-1）はピロロピロール骨格を発色団、ドナー性の NH 基とアクセプター性のカルボニル基を助色団とした新規な複素環式の赤色顔料である¹⁻⁴⁾。DPP 分子では光励起に伴い、電子がドナーからアクセプターに移動し可視域の吸収帯を与える。この電子の移動方向が遷移モーメントの方向であり、これは以下に述べる分子間水素結合の方向と一致する⁵⁻⁶⁾。

ピロロピロール顔料は典型的な水素結合顔料で、分子

〔氏名〕 みずぐち じん

〔現職〕 横浜国立大学工学部教授

〔趣味〕 サイクリング

〔経歴〕 1970 年上智大学理工学部化学科卒業、1970-1985 ソニー(株)研究所研究員、1985-1995 CIBA-GEIGY AG Fribourg 研究所研究員、1994-1995 ベルン大学理学部教授（兼任）、1995 横浜国立大学教授。この間、1982 理学博士（東京大学）、1994 Venia Docendi（大学教授資格、ベルン大学）。

平成 11. 4. 13 受理

Crystal and Electronic Structures of Diketopyrrolopyrrole Pigments

— Exciton Coupling Effects in Hydrogen-Bonded Pigments —

Jin Mizuguchi

* 横浜国立大学工学部

神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79- 5 (〒240-8501)

DPP顔料のクロモフォールと 遷移モーメントの方向

図-1 DPPの分子構造と遷移モーメント

量が小さいにもかかわらず固体状態では鮮やかな赤を呈するのが特徴である。図-2に5種類のDPP顔料を示す。この中で m -Cl DPPを除く4種類のDPP顔料がこれまでに上市されている。これらの顔料は溶液状態ではほぼ同じ吸収スペクトルを示すが、固体状態では分子間の相互作用により色調が様々に変化する。例えば、 p -Cl DPPは非常に純度の高い赤色を呈するが、(TB-DPPを除くと)矢印の方向に黄色の成分が増加し、 m -Cl DPPあるいは m -CN DPPではかなり黄色味の強い赤となる。本稿ではこの色調の相違を固体状態における“励起子結合効果”の立場から説明する。

2. 結晶構造

5種類のDPP顔料の結晶学的パラメーターを表-1

に示す⁷⁻¹⁰。 p -Cl DPP⁸)を除く4つの結晶は総て三斜晶系に属し、並進操作により分子を重ねあわせる事が出来る。また、分子の積層状態も“レンガ塀のレンガ”に近い構造を取っている。更に、 m -Cl DPP⁸)と m -CN DPP¹⁰)は同型結晶 (isomorphous crystal) である。これに対し、 p -Cl DPPのみが単斜晶系で、杉綾模様 (herringbone) の積層構造を取る。TB-DPP⁹)では、結晶化の際に分子の対称性が C_1 から C_1 に低下し、約0.3デバイの双極子モーメントが出現している。フェニル環の複素環面からのずれはTB-DPPを除き総て同方向に振れ、振れ角は p -Cl DPPで 3° 、DPPでは 7° 、 m -Clおよび m -CN DPPでは約 10° である。これに対し、TB-DPPでは逆方向に振れ、しかも、その角度が非対称であるのが特徴である。更に、複素環 (heterocyclic ring) が中央で 3° ほど折れ曲がっているのもTB-DPPの特徴である。

図-3にDPPの結晶構造の(b, c)面ならびに(a, c)面へ投影図を示す⁷。図-3(a)の点線で示すように1分子につき4つのNH...O分子間水素結合が存在する。5種類のDPP顔料の水素結合に大きな差は認められないが分子の積層構造は非常に異なっている。

図-4はDPPの積層方向の“2分子重なり”を側面ならびに上面から見たものである⁷。図-5に m -Cl DPPと p -Cl DPPの“2分子重なり”を示す⁸。積層方向の原子の重なりは π - π 相互作用の目安となり、ここでは楕円で囲って示してある。図-2に示した5種類のDPP顔料の“原子重なり”の数はそれぞれ p -Cl

ピロロピロール誘導体

図-2 DPP顔料の種類と色調変化

表-1 DPP 顔料の結晶学的パラメーター

	DPP ⁷⁾	TB-DPP ⁹⁾	<i>p</i> -Cl DPP ⁸⁾	<i>m</i> -Cl DPP ⁸⁾	<i>m</i> -CN DPP ¹⁰⁾
分子の対称性	C_i	C_i	C_i	C_i	C_i
<i>Z</i>	1	2	2	1	1
空間群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
格子定数 <i>a</i> (Å)	3.817(1)	7.229(1)	5.658(1)	3.785(1)	6.841(4)
<i>b</i> (Å)	6.516(1)	9.872(1)	23.099(3)	6.845(1)	14.801(4)
<i>c</i> (Å)	13.531(2)	15.779(1)	5.585(1)	14.485(2)	3.734(4)
β (°)	86.97(1)	96.31(1)	99.07(1)	97.60(1)	97.85(6)
<i>V</i> (Å ³)	334.3(2)	1108.9	720.8(4)	362.0(2)	371.3(5)
フェニル環の捩れ角 (°)	7(1) 同方向	4.9/8.0 逆方向	3(2) 同方向	10.3(3) 同方向	10.0(2) 同方向
複素環の二面角 (°)	180	176.6	180	180	180
分子の積層状態	擬レンガ塀のレンガ	レンガ塀のレンガ	杉綾模様	擬レンガ塀のレンガ	擬レンガ塀のレンガ
双極子モーメント (デバイ)*	0	0.36	0	0	0

* X-線座標に基づき MOPAC93 で計算

図-3 DPP 顔料の結晶構造 : (a) (*b*, *c*) 面への投影, (b) (*a*, *c*) 面への投影

図-4 DPP の“2 分子重なり” : (a) 側面図 (b) 上面図

DPP, TB-DPP, DPP, *m*-Cl DPP, *m*-CN DPP で 2, 6, 9, 12, 14個となり, 矢印の方向に大きくなり

黄色の成分が増加する。

図-5 “2分子重なり”: (a) *m*-Cl DPP, (b) *p*-Cl DPP

3. 結晶構造と固体スペクトルの相関関係

〔水素結合の効果〕

図-6 は溶液スペクトルと真空蒸着した直後 (as evaporated) の DPP の蒸着膜スペクトルを示したものである⁵⁻⁶⁾。溶液状態では5つの DPP 顔料は全く同

図-6 DPP の溶液スペクトル (DMSO) と蒸着膜スペクトル

図-7 “蒸気処理” による蒸着膜スペクトルの変化: (a) *p*-Cl DPP ならびに TB-DPP の単結晶と同じスペクトル形状; (b) DPP の単結晶と同じスペクトル形状; (c) *m*-Cl DPP ならびに *m*-CN DPP 単結晶と同じスペクトル形状

じスペクトル形状を示すが、置換基の異なったフェニル環のドナー性により吸収極大は僅かに異なる (*p*-Cl DPP: 516nm in DMSO; TB-DPP: 511nm; DPP: 507nm; *m*-Cl DPP: 516nm; *m*-CN DPP: 515nm)。また、DPP の蒸着直後のスペクトルは溶液スペクトルの形状とほとんど変わらず、単に溶液スペクトルを約40nm (約1400cm⁻¹) 長波長側にシフトしただけである。この蒸着膜でも強固な分子間水素結合が形成されている事が赤外線吸収スペクトルから確認されている⁵⁻⁶⁾。従って、溶液から固体への移行に伴い、スペクトルが長波長側にシフトする原因は固体状態における分子間水素結合が効いている事が示唆される。

〔積層方向の π - π 相互作用〕

次に、図-6 に示した蒸着膜をアセトン蒸気に曝露すると、分子の再配列が誘起され、スペクトルは図-7 に示すように (a) から (b) を経て (c) へと連続的に変化する。この吸収極大の短波長化に伴い鮮やかな赤から黄色の強い赤へと色調が変化する⁶⁾。この時の分子配列の変化を始状態と終状態のX線回折パターンで検討したのが図-8 である。この図から、終状態では<111>方向 (積層方向) の回折線が認められ、分子が積層方向にも秩序化した事がわかる。つまり、積層方向の重なりが出現すると、吸収極大は図-7 に示すように短波長側に移行する事が理解される。

図-8 “蒸気処理” 前後の DPP 蒸着膜のX線回折パターン。(001), (111), (110)はそれぞれファンデアワールス方向, 積層方向, 水素結合方向の回折を示す。

図-9 DPP 単結晶の偏光反射スペクトル

図-7の3つのスペクトル(a), (b), (c)は図-2に示した5つのDPP顔料の蒸着膜スペクトル形状を反映している。スペクトル(a)は p -Cl DPP (吸収極大: 550nm)あるいはTB-DPP (531nm), スペクトル(b)はDPP (459nm), 更にスペクトル(c)は m -Cl DPP (450nm)あるいは m -CN DPP (444nm)のスペクトル形状にほぼ対応する⁶⁾。

単結晶の偏光反射スペクトルのをDPPと m -CN DPPで見てみよう。図-9はDPP単結晶の(001)面における反射率を波数に対してプロットしたものである⁶⁾。 θ 偏光面が b 軸となす角度で, θ が 30° の時, 偏光方向は分子間水素結合の方向と一致し, 反射スペクトル

図-10 m -CN DPP 単結晶の偏光反射スペクトル

図-11 DPP 蒸着膜 (蒸気処理後) の温度変化

ルは最大となる。このスペクトルは図-7に示した蒸着膜スペクトル(b)と一致する。一方, b 軸に垂直な時, すなわち, 水素結合の方向とはほぼ直交する時には反射が消滅している。図-10は m -CN DPPの単結晶を(010)面で測定したもので分子間水素結合を含む $\langle 101 \rangle$ 方向では図-7の(c)のスペクトルを与え, 水素結合と直交する方向($\langle 101 \rangle$ と 45° をなす方向)では反射が消滅している。

図-7のスペクトル(c)にもどって積層方向の π - π 相互作用の吸収スペクトルへの効果をもう少し詳しく検討してみる。分子間相互作用の吸収スペクトルへの影響を検討する手段として, スペクトルならびに格子定数の温度変化は重要である。つまり, 温度変化に伴う格子収縮と吸収スペクトルの相関関係を調べる事である。スペクトル(c)の温度変化を12Kから293Kまで測定したの

図-12 DPP 単結晶の格子定数の温度変化。(001), (111), (110) はそれぞれファンデアワールス方向, 積層方向, 水素結合方向の格子収縮を示す。

が図-11 である⁶⁾。この図から明らかなように長波長側のバンドは非常に大きな温度変化を示し、格子の縮みに伴う分子間相互作用の変化が光学吸収に現れている事がわかる。更に、単結晶の格子定数の温度変化を見てみると、図-12 のようになる。格子の縮みは $\langle 111 \rangle$ 方向（積層方向： π - π 相互作用）ばかりでなく、 $\langle 110 \rangle$ 方向（水素結合）ならびに $\langle 001 \rangle$ 方向（van der Waals 相互作用）にも起こっている事がわかる。これらの分子

間相互作用の変化がスペクトルの温度変化に反映されたと考える事が出来る。

4. 励起子結合効果

DPP の固体スペクトルには分子間の水素結合が深く関与している事が指摘されている⁵⁻⁶⁾。また、溶質/溶媒間に分子間水素結合が形成されると吸収極大は長波長化することは既に長倉、馬場らにより報告され、電荷移動機構 ($N^+H-O=C$) に基づく窒素原子の電子密度の増加が原因とされている¹¹⁾。しかし、この効果に基づく DPP の長波長シフトは僅かであり、溶液から固体に移行する際の大きな長波長化を説明することは困難であった⁶⁾。

我々は DPP の固体状態における様々な色調の原因は、光照射時に出現する遷移モーメント間の相互作用（励起子結合効果）¹²⁾にあると考え、結晶構造を基礎にスペクトルシフトを算出した。計算方法はチオピロピロール¹³⁾やベリレン¹⁴⁾で行った方法と同様である。

分子を光励起すると、分子上に遷移モーメントが誘起され、この遷移モーメント間に働く引力あるいは斥力相互作用により励起準位が変化する。励起準位の変化は吸収係数の大きな系では図-13 に示す ΔE で与えられる。ここで、 μ は遷移モーメント、 θ は遷移モーメントのなす角度、 r は距離を示す。2つの遷移モーメントの配置として“積層ペア”である“parallel” ($\uparrow\uparrow$) 配置と“水素結合ペア”である“head-to-tail” ($\uparrow\downarrow$) 配置が可能である。遷移モーメントが平行となる積層ペアの場合には反発相互作用により、励起準位が上がり、光学遷移

図-13 励起子結合効果に基づくスペクトルシフト

励起子結合効果によるシフト (*p*-Cl DPP)

No.	ペアの種類	シフト量 (cm ⁻¹)
(1), (2)	水素結合ペア	-2116
(1), (3)	積層ペア	-731

図-14 *p*-Cl DPP の積層状態と典型的な分子対

はブルーシフトとなる。また、反平行の場合には遷移モーメントが相殺され禁制遷移となる。これに対し、水素結合ペアのように“head-to-tail”配置を取る場合は励起準位が下がり、レッドシフトになる。レッドシフトか、ブルーシフトかを定める因子は角度 θ で、 θ が 54.7° より小さい時はレッドシフト、 54.7° より大きい時にはブルーシフトとなる。

エネルギーシフトは距離の3乗に反比例することから、遠く離れた分子ペアからの寄与は小さく、実質的に無視して差し支えない。従って、最近接分子の計算でスペクトルシフトの概略を知る事が出来る。

計算手順の概略は、まず結晶構造から1分子座標を取り出す。次に、このX線座標をもとにINDO/Sハミル

トニアン¹⁵⁾で吸収極大、遷移モーメント(μ)を計算する。更に、結晶構造から遷移モーメント間の距離(r)およびなす角度(θ)を算出する。このようにして得られた μ , r , θ の値を図-13に示した式 ΔE に代入して分子対のエネルギーシフトを算出する。この計算を最近接分子ペアについて行い、エネルギーシフトに加算性が成立するとして最近接ペアの総和を取る。総和を取る意味は蒸着膜あるいは粉末スペクトルに対応させるためである。

計算結果を図-4と5に示した“2分子重なり”を考慮しながら、*p*-Cl DPP, DPP, *m*-Cl DPP で見ていくことにする。図-14は“2分子重なり”が非常に小さい*p*-Cl DPPの積層状況を示したもので、水平方向に分子間の水素結合が存在する。水素結合ペアはこの図で(1), (2)の組、積層ペアは(1), (3)の組である。負の符号はレッドシフト、また正の符号はブルーシフトを示す。水素結合ペアはこのようにスペクトルの長波長化に大きく寄与している事がわかる(約2100 cm⁻¹)。その他、最近接ペアとして、上下、左右、斜め方向、前後に位置する分子で、合計12個存在する。表-2にエネルギーシフト量とその内訳を示す。分子ペアの種類、等価な分子の数、サイト(分数座標(fractional coordinate)で表示)、重心間の距離、角度、そしてエネルギーシフト量を示す。分子ペアの中で圧倒的な寄与をしているのは“水素結合ペア”である事がわかる。3種類の“積層ペア”もその角度 θ に応じてそれなりの短波長ならびに長波長のシフトを示している。総エネルギーシフトは大きな長波長シフトとなる。

次に“2分子重なり”が中程度のDPPの計算結果を表-3に示す。水素結合ペアの寄与は先の*p*-Cl DPPと同程度で約1900 cm⁻¹の長波長シフトを示している。し

表-2 *p*-Cl DPP の励起子結合効果に基づくエネルギーシフト
(1/2, 1/2, 0) 分子と12個の最近接分子ペア

分子ペアの種類	等価な分子の数	位置	r (Å)	θ (°)	ΔE^* (cm ⁻¹)
水素結合ペア	2	(3/2, 1/2, 1)	7.297	3.460	-2116**
積層ペア I	2	(1/2, 1/2, 1)	5.585	49.047	-731
積層ペア II	2	(3/2, 1/2, 0)	5.658	48.208	-809
積層ペア III	2	(3/2, 1/2, -1)	8.425	89.252	734
斜め方向のペア	4	(1, 0, 1/2)	12.135	68.330	148
合 計	12				-5252

* μ (Å) = 1.9462

** マイナスは長波長シフト、プラスは短波長シフト

表-3 DPP の励起子結合効果に基づくエネルギーシフト
(1/2, 0, 0) 分子と 14 個の最近接分子ペア

分子ペアの種類	等価分子の数	位置	r (Å)	θ (°)	ΔE^* (cm ⁻¹)
水素結合ペア	2	(3/2, 1, 0)	7.258	3.1	-1899**
積層ペア (α 軸方向)	2	(3/2, 0, 0)	3.817	66.7	3474
対角ペア I	2	(1/2, 1, 1)	14.696	66.5	60
対角ペア II	1	(3/2, 2, 1)	18.577	45.1	-20
対角ペア III	1	(1/2, 0, 1)	13.864	84.3	133
対角ペア IV	2	(3/2, 0, 1)	14.252	83.4	121
水素結合方向の斜めペア I	2	(1/2, 1, 0)	6.516	28.4	-1746
斜めペア II	2	(3/2, 1, 1)	15.220	61.0	31
合 計	14				195

* μ (Å) = 1.984 **マイナスは長波長シフト, プラスは短波長シフト表-4 m -Cl DPP の励起子結合効果に基づくエネルギーシフト
(1/2, 1, 0) 分子と 14 個の最近接分子ペア

分子ペアの種類	等価分子の数	位置	r (Å)	θ (°)	ΔE^* (cm ⁻¹)
水素結合ペア	2	(3/2, 0, 0)	7.280	3.3	-1928**
積層ペア (α 軸方向)	2	(3/2, 1, 0)	3.785	71.1	4713
対角ペア I	1	(3/2, 2, 1)	15.498	70.5	67
対角ペア II	1	(1/2, 0, 1)	17.140	61.7	24
対角ペア III	2	(3/2, 0, 1)	16.895	50.3	-17
対角ペア IV	2	(3/2, 0, 1)	14.252	83.4	-26
水素結合方向の斜めペア I	2	(1/2, 0, 0)	6.845	28.4	-1559
水素結合方向の斜めペア II	2	(5/2, 0, 0)	9.369	25.0	-667
Total	14				1123

* μ (Å) = 1.798 **マイナスは長波長シフト, プラスは短波長シフト

かし, DPP では“2分子重なり”が比較的大きいことから, 角度 θ が大きく 54.7° を上まわる積層ペアが大きな短波長シフトを誘起している。総エネルギーとしては僅かに短波長シフトとなる。

“2分子重なり”が DPP よりもさらに大きい m -Cl DPP の計算結果を表-4 に示す。水素結合ペアの寄与は p -Cl DPP, DPP と同様に 2000cm⁻¹ 程度である。しかし, (3/2, 1, 0) に位置する分子と大きな重なりが存在するため ($\theta = 71.1^\circ$, $r = 3.785$ Å), 短波長シフトの効果が非常に顕著である。全体では大きな短波長シフトとなる。

5 種類の DPP 顔料の計算値と実験値をまとめたのが

表-5 DPP 顔料のスペクトルシフトの計算値と実験値

	計算値 (cm ⁻¹)	実験値 (cm ⁻¹)
p -Cl DPP	-5252	-1182
TB-DPP	-3214	-719
DPP	195	2086
m -Cl DPP	1123	2336
m -CN DPP	2801	3067

表-5 である。スペクトルシフトの実験値と計算値の差はまだ大きいものの, 定性的には DPP 顔料のスペクトルシフトの傾向を良く説明していると考えられる。

DPP 顔料では水素結合の寄与が共通であることから、スペクトルシフトを決めている大きな因子は分子の積層方向の重なりである事が結論される。

5. 結 論

励起子結合効果を考慮したスペクトルシフトの計算から以下の結論が得られた。

1. 水素結合ペアは吸収極大を約 2000cm^{-1} 長波長側にシフトさせる。積層ペアは逆に $3000\text{--}4500\text{cm}^{-1}$ 短波長シフトとなる。スペクトルシフトはこれら2つの寄与により、ほぼ決定される。
2. *p*-Cl DPP, TB-DPP では水素結合ペアの寄与が積層構造の寄与を大きく上回り、長波長シフトを示す。逆に、*m*-CN DPP, *m*-Cl DPP, DPP では積層ペアの寄与が水素結合を上回り、短波長シフトとなる。
3. 励起子結合モデルにより、DPP 顔料系の結晶構造とスペクトルの相関関係を半定量的に説明する事が出来る。

文 献

- 1) A. Iqbal, L. Cassar, A. C. Rochat, J. Phenninger, and O. Wallguist : *J. Coat. Tech.*, **60**, 37 (1988).
- 2) 水口 仁 : 色材協会誌 **70**, 393 (1997).
- 3) 水口 仁 : 日本結晶学会誌, **39**, 188 (1997).
- 4) 水口 仁 : 日本画像学会誌, **37**, 256 (1998).
- 5) J. Mizuguchi and G. Wooden : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1264 (1991).
- 6) J. Mizuguchi and G. Rihs : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 597 (1992).
- 7) J. Mizuguchi, A. Grubenmann, G. Wooden and G. Rihs : *Acta Cryst.*, **B48**, 696 (1992).
- 8) J. Mizuguchi, A. Grubenmann and G. Rihs : *Acta Cryst.*, **B49**, 1056 (1993).
- 9) J. Mizuguchi : *Acta Cryst.*, **C54**, 1482(1998).
- 10) J. Mizuguchi and S. Matsumoto : to be submitted to *Acta Cryst.*
- 11) N. Mataga and T. Kubota : *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, Inc. New York (1970) 第7章.
- 12) M. Kasha : *Spectroscopy of the Excited State*, Plenum Press (1976) 337頁.
- 13) J. Mizuguchi : 電子写真学会誌, **37**, 58 (1998).
- 14) J. Mizuguchi : *J. Appl. Phys.*, **84**, 4479 (1998).
- 15) M.C. Zerner, ZINDO : *A General Semi-Empirical Program Package*, Department of Chemistry, Univ. of Florida, Gainesville, Florida 32611.