

両性極性分子 BMDCM の結晶相転移の構造特性

(京大化研) 平松 孝章, 吉田 弘幸, 佐藤 直樹

【序】 ドナー性をもつジチオレン骨格と アクセプター性をもつジシアノメチレン骨格を電子の非局在性を抑えた共役系としてのキノイド骨格で架橋した両性極性分子 {4-[4,5-bis-(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}malononitrile (BMDCM) をこれまでに設計・合成し、その分子特性について調べてきた。



BMDCM は、青色の結晶 (triclinic $P\bar{1}$) (以下、低温晶) が緑色の結晶 (monoclinic $P2_1/n$) (以下、高温晶) へと、分子積層カラムが軸周りに回転する相転移を 200°C 付近で示す[1]。今回、高温晶をクロロホルム蒸気下に置くと低温晶に転移することを見出し、両晶間の転移が可逆相転移であることが分かった。そこでこの転移の構造特性について、より詳細に考察した。

【構造変化】 高温晶をクロロホルム蒸気下に 4 時間ほど置くと、外見上は破壊など認められず結晶が緑色から青色に変化した (図 1)。

この変化を粉末 X 線回折測定により追跡し、結晶構造の変化について調べた (図 2)。高温晶の回折(a)は、クロロホルム蒸気にさらすと(b)に変化した。(b)は低温晶の回折(d)と一致し、(a)に現れている回折線は認められないことから、その結晶構造が完全に低温晶に転移したと考えられる。(b)の試料は、 220°C に加熱すると再び緑色に変化して(c)の回折を与えることから、完全に高温相に戻ることも確認できた。

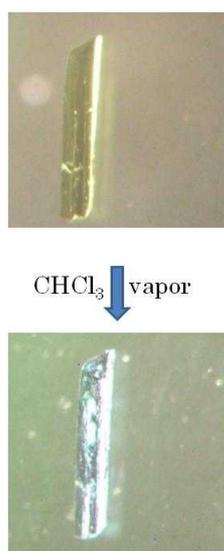


図 1 . 単結晶の相転移
0.2 mm × 1.5 mm × 0.1 mm

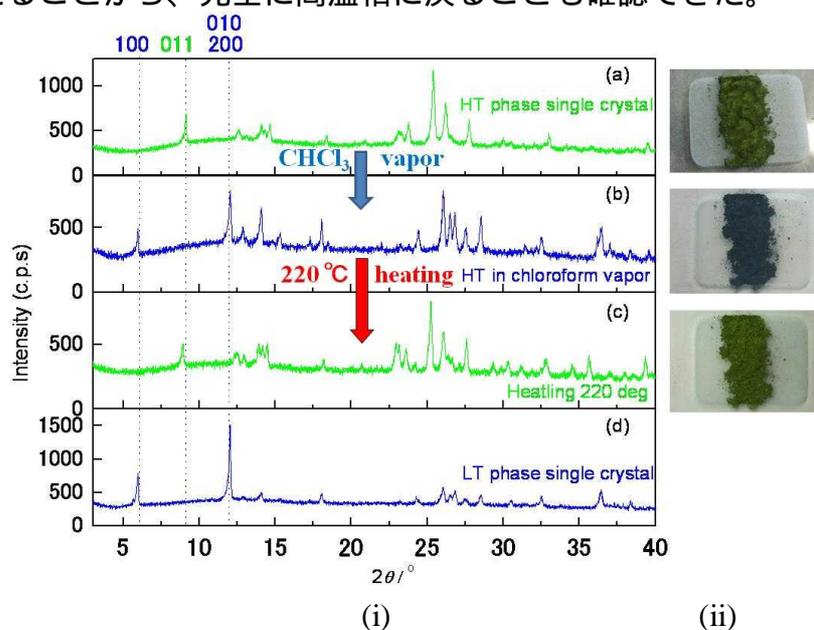
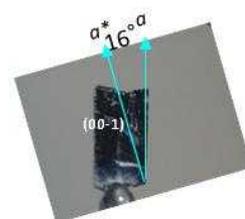


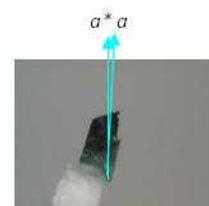
図 2 . 高温晶の相転移
(i) 粉末 X 線回折パターンと (ii) 色変化

【結晶方位変化(図3)】 転移前後の結晶方位を調べるため、イメージングプレートを利用した回折写真測定を行った。その結果、低温晶の結晶成長方向は a 軸に一致することが分かった。また、広い結晶面は 010 面か 001 面のいずれかになっていた。

転移後の結晶は、その回折像の回折点が少し円周方向に広がっていることから、完全な単結晶とは見なせない。しかし回折点が認められることは、結晶秩序がある程度保たれていることを示唆する。主要な回折点を用いて高温晶の格子付けを行い、回転軸を a^* 軸として立てた回折写真が 100 面の面間隔にほぼ対応する層線を与えたので、結晶方位が確認できた。かくて、 a 軸がほぼ結晶成長方向に対応しており、低温晶・高温晶ともに分子積層カラムの積層方向と一致している。したがって、相転移の前後で分子積層軸の変化はないと考えられる。



低温晶



転移後

図3. 転移前後の結晶の結晶方位

【分子積層カラム方向の相互作用】 積層カラムの分子積層間隔は、低温晶で 0.342 nm、0.348 nm、高温晶で 0.356 nm、0.355 nm と密にパッキングしている(図4)。

電子吸収スペクトルに着目し、このカラム方向の分子間相互作用について検討してみた。ジクロロメタン溶液の 0-0 吸収帯が固相の吸収極大に対応すると考えれば、その短波長シフト(図5)は励起子形成によるものと考えられる。上記の積層間隔をもつ二量体モデルでエネルギーシフトを見積もったところ、低温晶が 5217 cm^{-1} 、 4925 cm^{-1} 、高温晶が 3778 cm^{-1} 、 3738 cm^{-1} となった。これらは実測のシフト量に概ね対応しており、カラム積層方向の相互作用が結晶の光学特性を決めていると考えられる。

以上から、BMDCM の積層カラム方向に強い相互作用の存在が示唆され、それは、相転移が a 軸をほぼ保持したまま可逆的に進行することの根拠とも考えられる。

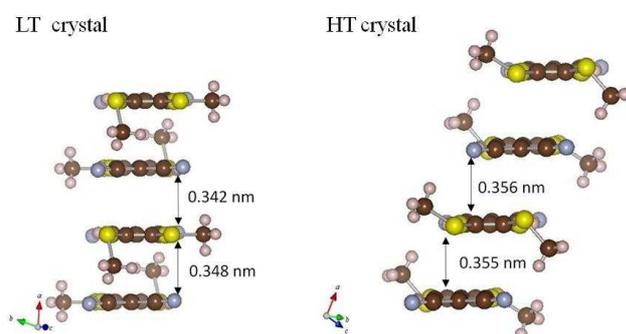


図4. 積層カラムの分子間距離

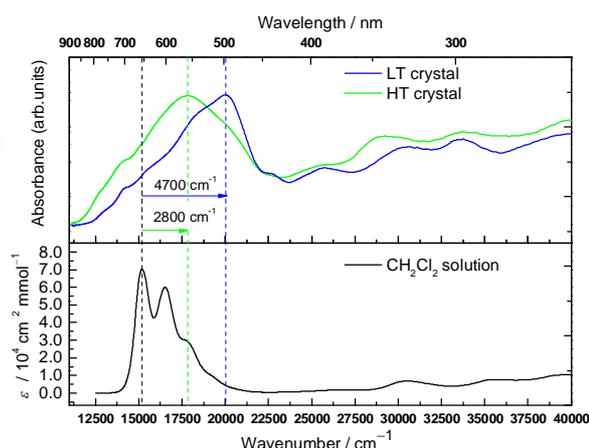


図5. 溶液と固相の電子吸収スペクトル

【謝辞】 各種 X 線回折測定に関し、京大化研の齊藤高志博士、高野幹夫教授、根本隆博士、磯田正二教授に感謝いたします。

【参考】 [1] 平松, 吉田, 佐藤, 分子構造総合討論会(2006), 4Pa120.