

4P038

テトラキス(2-チエニル)メタンを基盤とした四面体型分子群の モルフォロジーに関する系統的研究

(阪大院理) ○久後聡太・松本幸三・高城大輔・平尾泰一・蔵田浩之・久保孝史

【序】テトラチエニルメタン (**1-1**) は中心の炭素原子から四面体型に4つのチオフェン環が結合した分子である。中心炭素とチオフェン環の中心との関係は四面体型であり、四方に鎖が伸びた構造はテトラポッドが良いモチーフである。置換基の異なる類縁体 (**2-1, 3, 4-1**), オリゴチオフェンを四方に伸長した類縁体 (**1-2, 1-3**) とそのヘキシル体 (**2-2, 2-3**), さらにテトラメチル体をチオフェン環で分岐させた類縁体 (**4-2, 4-3**) を研究の対象とする。

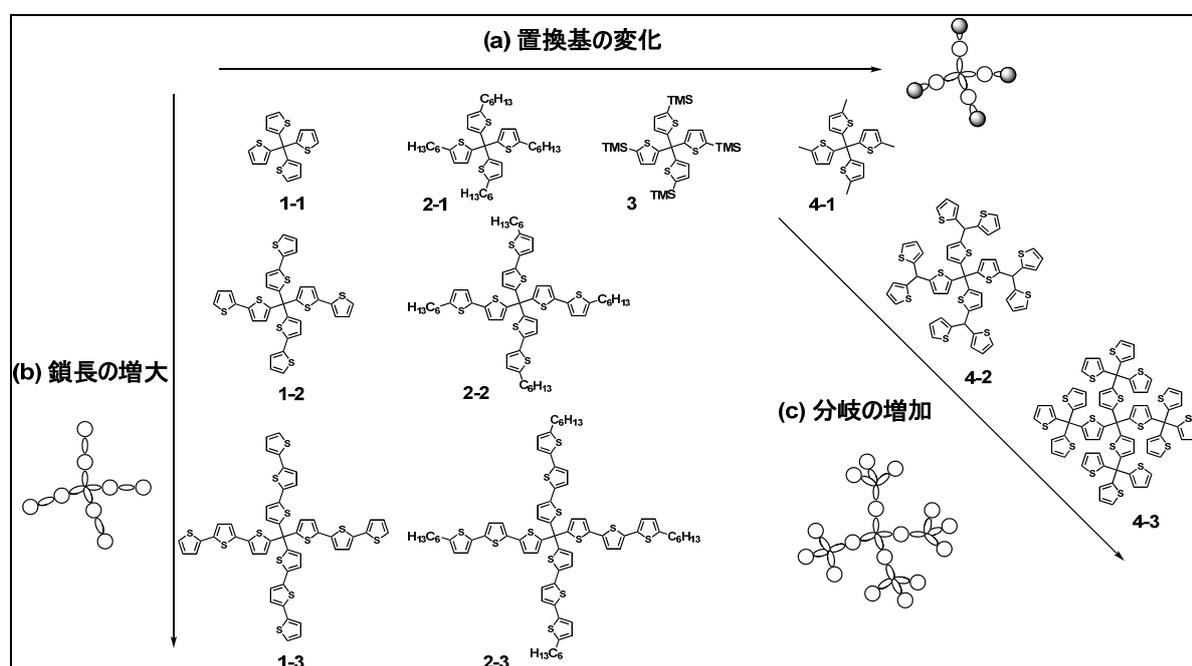


Figure 1 テトラキス(2-チエニル)メタンを基盤とした四面体型分子群 (全 10 種類). 分子群は(a) 置換基の変化, (b) 鎖長の増大, (c) 分岐の増加の 3 つの傾向で分類できる.

結晶の配列・配向ともに律した状態に熱エネルギーを与えると一般に分子の再配向が起こる。これらの分子群については、室温における ¹H-NMR 測定の結果から、チオフェン環が比較的障壁の小さな環回転をしていることがわかっており、この環回転が再配向運動の主な要因となる場合、(i) 分子の配向の規則性のみが失われる相転移 (いわゆる柔粘性結晶), (ii) 配向変化に伴う格子の変化 (格子の緩和現象) などが想定される。我々は特に (ii) 環回転と結晶格子の緩和が運動性した相転移に注目し、この現象により生じる相に特殊な相が含まれる可能性があると予想した。

本発表では全 10 種類の四面体型分子を単結晶の X 線回折, DSC 測定により解析し、四面体型分子群の置換基, 鎖長, 分岐の増大の 3 つの観点から相転移及びそれに伴う分子の凝集状態を考察した結果を報告する。

【結果と考察】

全 10 種類の分子のうち、オイルとして得られた **2-1**, **2-2** を除く 8 種類で単結晶が得られた。単結晶の晶系に統一性はみられなかった。各結晶ともに原子間の距離から予想される相互作用はわずかに存在する程度であり、隣接分子は緩やかに相関していると考えられる^[1]。

単結晶を始状態とする DSC 測定では、いくつかの試料で多数の相の存在を示唆する結果を得た。メチル体 **4-1** では、融解によるピークの他に、2 回目以降の走査では $2 \cdot 3^\circ\text{C}$ 低い温度に別のピークが観測された (Figure 2-a)。この 2 つのピークは任意の比率で出現することから、2 種類の結晶相が競合すると考えられる。また、この温度領域では融解の直前に結晶の透明性が失われる現象が観察され、これらの現象は置換基の異なる類縁体 (**1-1**, **3**) では観測されないものである。

オリゴチオフェンを四方に伸長した類縁体 **2-3** では、融解によるピークに続き、2 回目以降の走査で $2 \cdot 3$ 度低い温度に別のピークが観測され、2 回目以降の走査では 80°C 付近に緩やかな発熱のピークが観測された (Figure 2-b)。冷却過程では走査速度に依存して変化する緩やかなピークを観測したことから、ガラス転移現象と考えられる。その他、分岐した類縁体 (**4-3**) でもガラス状態、準安定状態と安定状態が観測されたことを報告する。

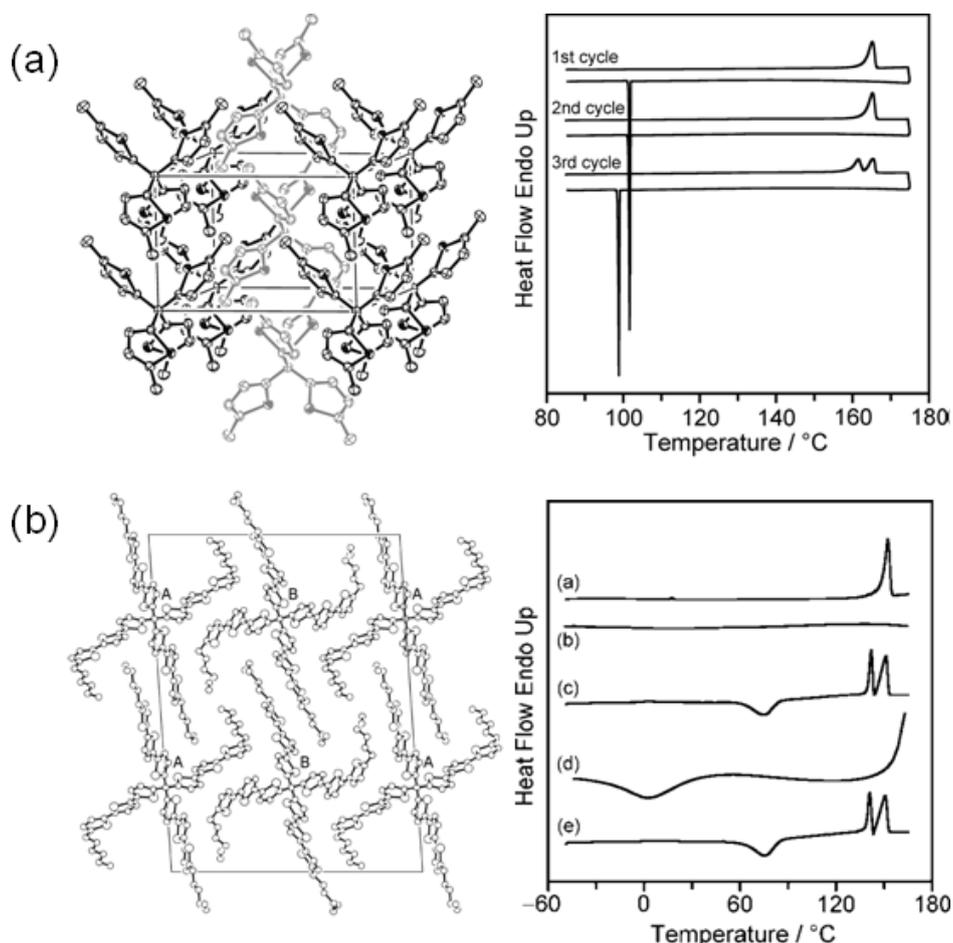


Figure 2 (a) メチル体 (**4-1**) と (b) オリゴチオフェンを伸長した類縁体 (**2-3**) の結晶構造と DSC 曲線. (b)では d の冷却過程 (走査速度 -200°C) でガラス転移.

【参考文献】

[1] K. Matsumoto, S. Kugo *et al.* *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 2024–2032.