1P060

カルバゾール及び9-メチルカルバゾールとTCNBとの錯体の構造

（和歌山大院・システム工[1]　和歌山大・システム工[2]）○林　佑企[1]、山門　英雄[2]

Structure of complexes: carbazole-TCNB and 9-methylcarbazole-TCNB

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.[1] Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.[2])

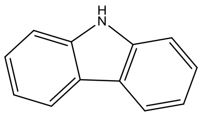
Yuki Hayashi[1] Hideo Yamakado[2]

[序]

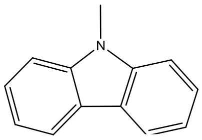
電子供与体と電子受容体から電荷移動錯体ができることがある。
ドナー分子、アクセプター分子の平面性、対称性が良く、さらにはドナーのHOMOのエネルギーが高く、アクセプターのLUMOのエネルギーが低いと電荷移動錯体が出来やすいことが知られている。
そこで今回、分子の平面性、対称性、酸化還元電位を考慮し、カルバゾール(Cz)をドナーとし(図1参照)、TCNB(1,2,4,5-テトラシアノベンゼン)をアクセプターとして結晶作成をし(サンプルは濃縮法で作成した)、IR、UV-vis、NMR測定、及びX線結晶構造解析を行った。また比較物質としてドナーを9-メチルカルバゾール(MeCz)に変えた錯体についても同様の測定を行った。

[結果と考察]

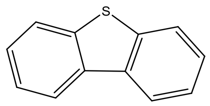
新規物質であるCz錯体とMeCz錯体はどちらも1:1の交互積層構造であったがCz錯体ではCzが向きのディスオーダーを起こしており（図2参照）MeCz錯体ではMeCzがディスオーダーを起こしていないということが分かった。(図3参照)CzはTCNQ(1,2,4,5-テトラシアノキノジメタン)[1]やTCNE(テトラシアノエチレン)[2]との結晶構造が既に知られており、どちらも結晶中でカルバゾール環が向きのディスオーダーを生じている。またフェニルカルバゾール(PhCz)とTCNBとの錯体の作成も試みたが結晶は出来なかった。これはフェニル基がカルバゾール環に対してねじれているため立体障害が原因だと考えられる。
また、比較物質として新たにジベンゾチオフェン(DBT)とTCNBの結晶を濃縮法で作成し、IR、NMR、X線結晶構造解析を行った。その結果1:1の交互積層構造であり
Cz-TCNB錯体と同様ジベンゾチオフェン環が向きのディスオーダーを起こしていることが分かった。(図4参照)
以上の結果よりTCNBのような対称性の高い平面分子をアクセプターとして用いた際、ドナー分子が平面であるとスタック間で空間的な規制がないため分子がディスオーダーを起こしやすいと考えられる。



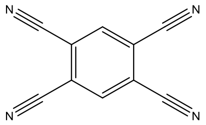
Cz



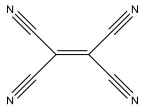
MeCz



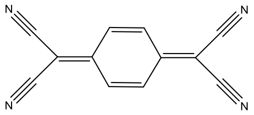
DBT



TCNB



TCNE



TCNQ

図 1 Cz, MeCz, DBT, TCNB, TCNE, TCNQ の分子構造

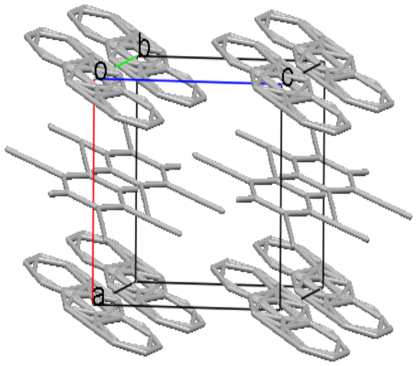


図 2a)　Cz-TCNB の結晶構造

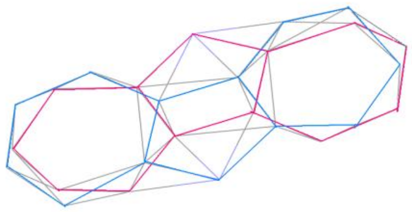


図 2b)　Cz-TCNB 中の Cz 分子のディスオーダー

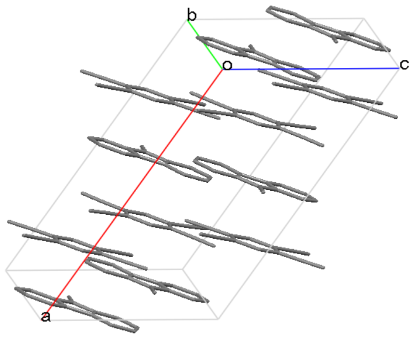


図 3a)　MeCz-TCNB の結晶構造

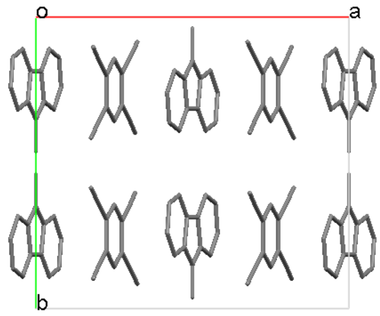


図 3b)　MeCz-TCNB の c 軸投影図

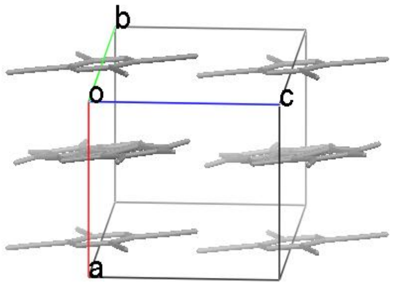


図 4a)　DBT-TCNB の結晶構造

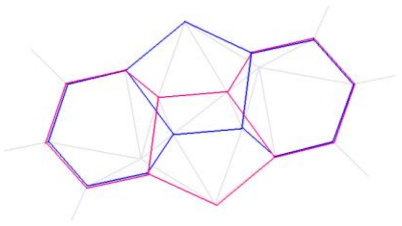


図 4b)　DBT-TCNB 中の DBT 分子のディスオーダー

参考文献

[1] Hayao Kobayashi, Bulliten of Chemical Society of Japan, vol.46, 2675-2683(1973)

[2] John Masnovi, Ronald J.Baker, Robert L.R.Towns, Zhenhua Chen J.Org.Chem., Vol.56, 176-179(1991)