1Pa120

ドナー・アクセプター結合型両性極性分子 BMDCMの架橋キノノイドに対する臭素置換効果 (京大化研)〇平松孝章、山本大祐、吉田弘幸、佐藤直樹

【序論】これまでに、πドナー性をもつジチオレン骨格とπアクセプター性をもつジシアノ メチレンを中規模な MeS 分子内電荷移動が期 MeS MeS 待できるキノイド骨 **BMDCM (1)** 2-Br-BMDCM (2) 3-Br-BMDCM (3) 格で架橋した両性極性分子 {4-[4,5-bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5dien-1-ylidene}malononitrle (BMDCM) (1)を設計・合成し、その分子特性について調べてき た。アセトニトリル溶液の電子吸収スペクトルの濃度依存性からは、BMDCM の溶液中で の強い二量体形成能が示唆されている[1]。結晶中でも、分子のもつ大きな双極子モーメント を打ち消すように二分子が反平行に積層しており、分子設計時に期待した分子内・分子間双 方の電荷移動相互作用の協同効果に基づく結晶全体としての分極構造は得られていない。そ こで BMDCM の二量体形成能の抑制を図って、その架橋キノノイドの水素原子の一つを臭 素原子に置換した 2-Br-BMDCM (2)と 3-Br-BMDCM (3)を合成してみた。これらの分子特 性と結晶構造について報告する。

【実験と結果】分子の両性度を、アセトニトリル溶液の cyclic voltammetry 測定により評価

した。図 1 のとおりに、2 と 3 の第一酸 化波は 0.95 V と 0.96 V、第一還元波は -0.53 V と-0.55 V にそれぞれ不可逆に現 われた。1 の値と比べて、両置換体ともド ナー性が低下し、アクセプター性が向上 したことがわかる。ただし、ドナー性の 低下の規模が大きいため、酸化還元 ギャップが増大し、両性は低下している。

電子吸収スペクトルは、モル吸光係数 が大きく二量体に帰属できる吸収帯 (λ = 500-700 nm)を、1 と同じく 3 も与えた。 一方、2 ではこの吸収帯が 15 nm ほど長



波長シフトして観測された (図 2)。ジクロロメタン( $\alpha = 4.8$ )、クロロホルム( $\alpha = 7.4$ )、アセ トン( $\alpha = 20.7$ )、アセトニトリル( $\alpha = 36.0$ )を用いての溶媒依存性は、両置換分子とも1と 同様の弱い負のソルバトクロミズムを示した。これらの分子が基底状態で部分電荷移動状態 にあり、極性溶媒ほど安定化が大きいためと考えられる。

アセトニトリル溶液について濃度依存性を測定し、溶液中での会合特性を評価した。λ = 450-800 nm でのモル吸光係数の積分強度を濃度に対してプロットし、二量化平衡を仮定し て単量体と二量体の存在比についてのフィッテングを行った。そして 2 と 3 の平衡定数 *K*  をそれぞれ  $3.2 \times 10^{7}$  mol dm<sup>-3</sup> と  $8.6 \times 10^{7}$  mol dm<sup>-3</sup> と決めた。この値は 1 の  $K = 3.2 \times 10^{8}$  mol dm<sup>-3</sup>に比べて 1 桁ほど小さ く、二量体形成能の低下を示している。 しかし、1 の低濃度域 (< $10^{-7}$  mol dm<sup>-3</sup>) で検出された単量体に帰属しう る  $\lambda \sim 450$  nm の吸収は、2 と 3 では認 められなかった (図 3)。

ジクロロメタンから蒸発法により得た 単結晶の X 線構造解析を行った。3 の 結晶は溶媒分子を取り込んでおり、臭素 原子についてのディスオーダーも見られ るため、解析結果は十分なものではない。 両置換体とも結晶中に分子積層構造をも ち、その積層方向に沿って分子が互い違 いに配向しながら積層している(図 4)。 この特徴は1と同様である。2や3で二 量体形成能が上述の程度低下していても、 異なる積層様式の結晶を与えるには至ら ないようである。また、結晶中の分子の 結合長(図 5)から、キノイド構造に対す るベンゼノイド(分極)構造の寄与を見 積もった。その結果が1とほぼ同様で



あることから、分子内電荷移動への臭素置換の効果は小さいと考えられる。



図4 2-Br-BMDCMの結晶構造のa軸投影図。 【参考文献】[1] 山本、佐久間、吉田、佐藤、

図5 2-Br-BMDCMの結晶構造とキノイド部位の結合長。

## 日本化学会第 79 春季年会 講演予稿集 I,600 (2001).

【謝辞】X 線結晶構造解析について測定と解析にご協力いただいた京都大学化学研究所の笹森貴裕博士、河合靖博士、時任宣博教授、CV 測定にご協力いただいた京都大学理学部研究 科化学専攻の西村一国博士、矢持秀起助教授、斎藤軍治教授に感謝いたします。