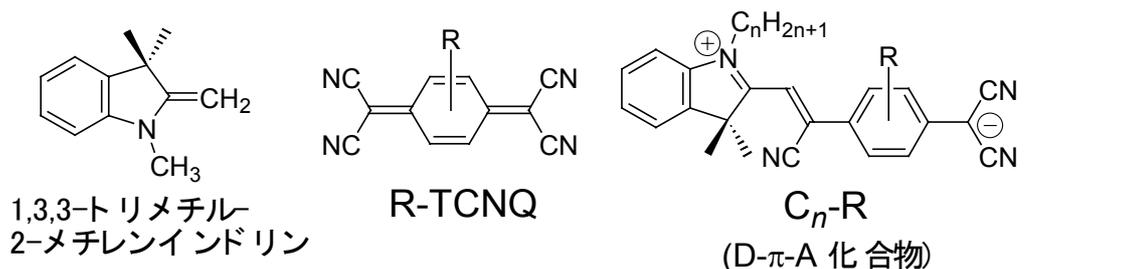


1P014 直鎖アルキルインドリン-TCNQ 縮合化合物の構造と物性

(京大院理¹) ○榎本雄一郎¹, 西村一國¹, 本田元氣¹, 齋藤軍治¹

【序】我々はこれまで、1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリンをドナー(D)、TCNQ 誘導体(R-TCNQ)をアクセプター(A)として、これらが π 結合で縮合した分子内電荷移動化合物(D- π -A化合物, C_n-R)を作製した[1]。一連の化合物について、結晶構造と分子内電荷移動度の相関について議論した[2]。本発表では、結晶構造の制御を目的として、インドリン部分の窒素原子に付いたアルキル基をメチル基から直鎖アルキル基(n -C_nH_{2n+1})に変えた分子内電荷移動化合物を作製した。



【結果と考察】化合物の作製方法は別発表要旨(1P015)に示した。A部分としては無置換のTCNQ(R=H)のみを用い、得られた化合物をC_n-Hと略す。緑色の金属光沢を示す単結晶として得られたもののうち、 $n=6,7$ の化合物について結晶構造を明らかにした。C₆-H, C₇-Hのそれぞれについて、2種類ずつの多形があった。計4種類の結晶について、結晶学的データを表1に示す。いずれの結晶中においても、C_n-H分子は図1に示すように、分子中央

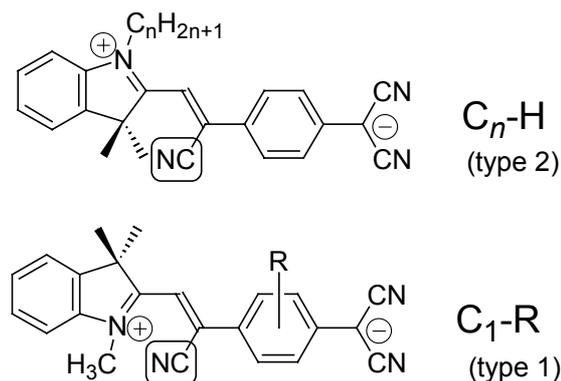


図1 C_n-R分子の2つの配座

表1 C_n-Hの結晶学的データ

	C ₆ -H(柱状晶)	C ₆ -H(板状晶)	C ₇ -H(板状晶)	C ₇ -H(ブロック状晶)
晶系	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
空間群	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	Pc	P-1
$a / \text{\AA}$	8.312(0.4)	8.314(0.5)	16.740(1)	9.719(1)
$b / \text{\AA}$	9.990(0.6)	9.991(2)	10.007(2)	11.473(2)
$c / \text{\AA}$	29.827(2)	29.340(3)	30.758(5)	12.318(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90	74.18(1)
$\beta / ^\circ$	101.467(3)	94.651(6)	101.772(8)	79.18(1)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90	78.39(1)
$V / \text{\AA}^3$	2427.3(2)	2429.1(5)	5044(1)	1281.5(3)
Z	4	4	8	2
$R (F > 4\sigma(F))$	0.0691	0.0700	0.0835	0.0808
wR2	0.2499	0.2360	0.2656	0.2796
GooF	1.016	1.031	1.081	1.035

のシアノ基がインドリン環のジメチルメチレン基側に近接する配座(type 2)を取っている。 C_1-R では、シアノ基がインドリン環のメチルイミノ基に近接する配座(type 1)を取りやすいこと[2]を考慮すると、 C_6-H, C_7-H 分子が type 2 の配座を取るのには直鎖アルキルの立体障害によるものと考えられる。

4種の結晶は、互いに異なる格子定数を持つが、分子の積層様式は同系である。代表例として、 C_6-H (柱状晶)の結晶構造を図2に示す。 C_n-H 分子は、A部分(3CNQ)が互いに平行になるように向かい合って二量化している。直鎖アルキル鎖部分も互いにかみ合うようにして積層している。

それぞれの結晶について、KBr法によるUV-Vis-NIRスペクトルを図3に示す。強い吸収を示すバンドAとBは、 C_n-H 分子の大きな双極子モーメントによる吸収である。 C_6-H および C_7-H それぞれの結晶多形間において、バンドAのピーク位置がわずかに異なっている。結晶構造の違いによる、ダイマー間の重なり積分の違いに対応しているものと考えられる。

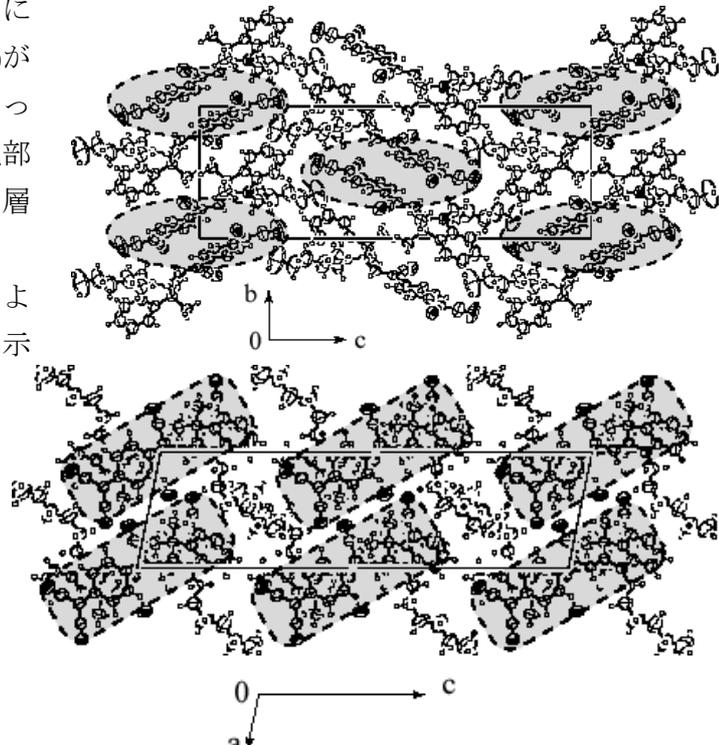


図2 C_6-H (柱状晶)の結晶構造 (上) a 軸投影図 (下) b 軸投影図、点線内は 3CNQ ダイマー部分を示す。

【参考文献】

- [1] G. Saito, C.-H. Chong, M. Makihara, A. Otsuka and H. Yamochi, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 1134.
 [2] K. Nishimura, G. Saito, to be submitted.

表2 吸収スペクトルのピーク位置
およびダイマー内の重なり積分

	C_6-H (柱状)	C_6-H (板状)	C_7-H (板状)	C_7-H (7'ロック)
band A / 10^3 cm^{-1} (nm)	11.7 (852)	11.8 (844)	11.8 (844)	11.7 (858)
band B / 10^3 cm^{-1} (nm)	13.4 (748)	13.4 (748)	13.3 (750)	13.4 (746)
overlap integral / 10^{-3}	-2.5	-2.1	2.6 -0.5	6.1

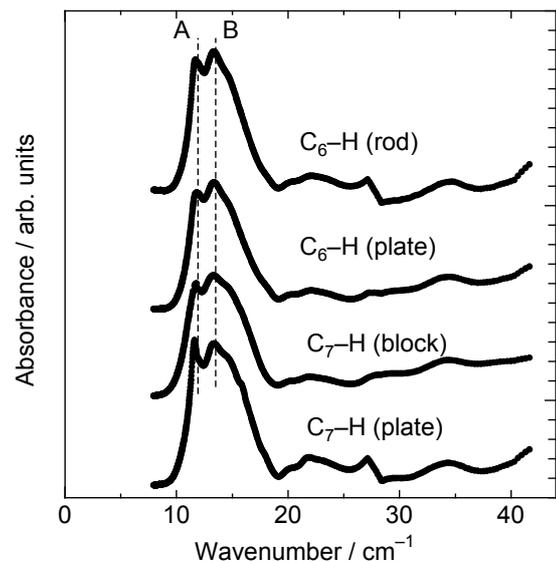


図3 C_6-H, C_7-H の KBr ペレット法による UV-Vis-NIR 吸収スペクトル