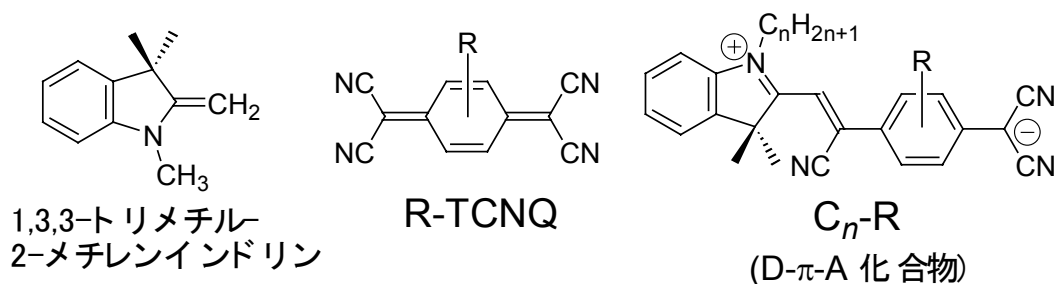


1P015 直鎖アルキルインドリン-TCNQ 縮合化合物の熱的性質と延性

(京大院理¹) ○西村一國¹, 本田元氣¹, 榎本雄一郎¹, 齋藤軍治¹

【序】ドナー(D)部位とアクセプター部位(A)が π 結合でつながった分子内電荷移動化合物は、分子整流作用効果や非線形光学などの特性を示す物質として研究されてきた。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D、TCNQ誘導体(R-TCNQ)を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)を合成し、分子内電荷移動度について議論した[1]。本発表では、融点の低下および有機溶媒への溶解性の向上を目的として、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】化合物の合成方法を図1に示す。A部分としては無置換のTCNQ(R=H)のみを用いた。得られた化合物は、カラムクロマトグラフィーと再結晶(ヘキサンまたはベンゼン)により精製した。以下、得られた化合物を C_n -Hと略する。単結晶として得られたもの($n=6,7,8,10$)は、緑色の金属光沢を示す。

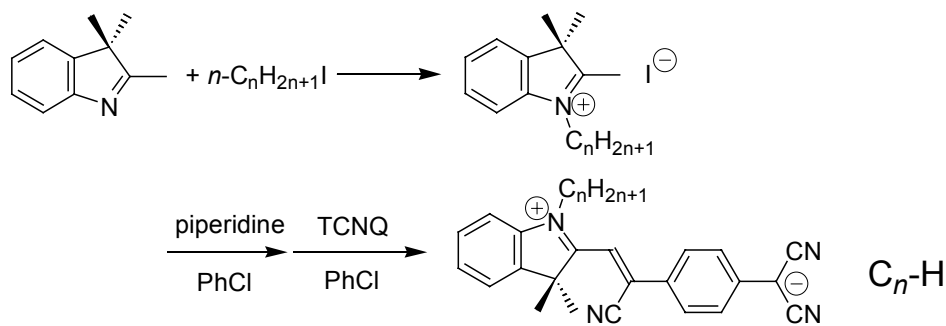


図1 C_n -Hの合成方法

アルキル鎖の長さの違いによる融点の変化を図2に示す。 C_n -Hの融点は n の増大につき単調減少する。一般に融点 T_m は $\Delta H/\Delta S$ で定まるので、 C_n -Hにおいては、アルキル鎖の延伸によるエントロピーの増大が、分子量の増加によるエンタルピー増大より大きいといえる。TTC $_n$ -TTF系[2]で見られる n の値に対する融点の極小は、 C_n -H系において、少なくとも $n=16$ までには観測されなかった。

C_{16} -HのDSC測定結果を図3に示す。最初の加熱時には、 80°C 付近で小さな発熱ピークが現れ、 104°C で大きな吸熱ピークが観測された。前者のピークは固体間の構造変化、後者のピークは融解に対応すると考えられる。融解後、 -100°C まで冷却したが、特にピークは観測され

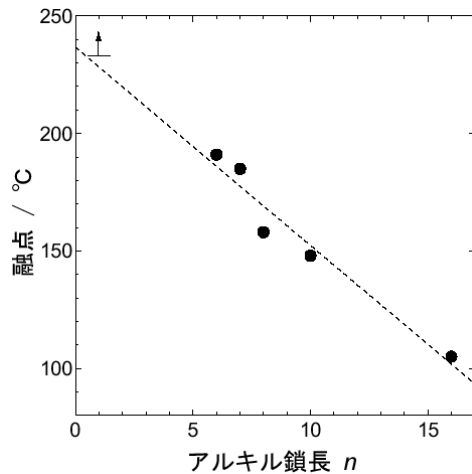


図2 C_n-Hにおける融点の *n* 依存性

なかった。凝固せずガラス状態のままであったと考えられる。再加熱すると、40~80°Cの温度領域で複数の発熱ピークが現れ、1回目の加熱時と同じ104°Cで大きな吸熱ピークを示した。図4には、C₁₆-Hの融解による吸収スペクトルの変化を示す。aは加熱前の試料、bは130°Cで加熱融解後に室温に戻した試料、cはbを90°Cで再加熱して室温に戻した試料である。aとcでは、 $10.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (945 nm)に肩吸収が見えるが(図4の点線上)、bでは見えていない。DSC曲線と吸収スペクトルから、融解後ガラス状態のままであったC₁₆-Hは、再加熱により数回の転移を経て、融解前と同じ固体相に戻ると考えられる。C₁₆-Hの融解後の高温相は、非常に粘性の大きい液体と考えられ、熱時に急延伸することにより、直径10~100 μm の細線を与える。

C₁₀-H, C₇-H, C₆-Hでも、融解後の冷却過程では同様にDSCでのピークを示さなかった(図5)。ただし、融解後の再加熱過程では、1回目での融点より低いところで小さな吸熱ピークを示した。再加熱しても、融解前と同じ結晶構造に戻りきらなかったものと考えられる。

【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] P. Wu, G. Saito, K. Imaeda, Z. Shi, T. Mori, T. Enoki, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, **1986**, 441.

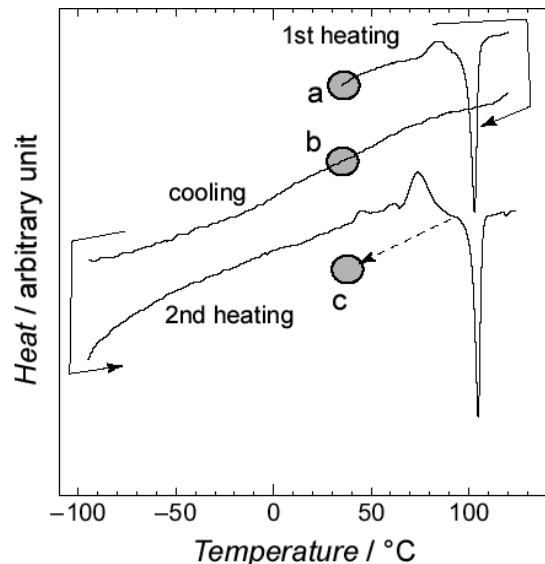


図3 C₁₆-HのDSC曲線(10 K/min)
a,b,cについては、本文と図4を参照。

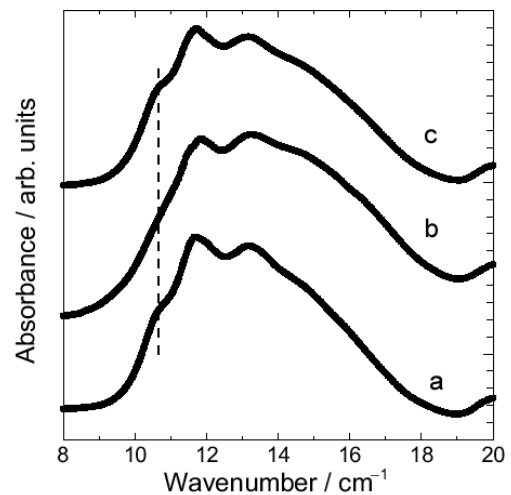


図4 C₁₆-Hの融解によるUV-Vis-IR吸収スペクトルの変化(KBr法)。a,b,cは本文参照。

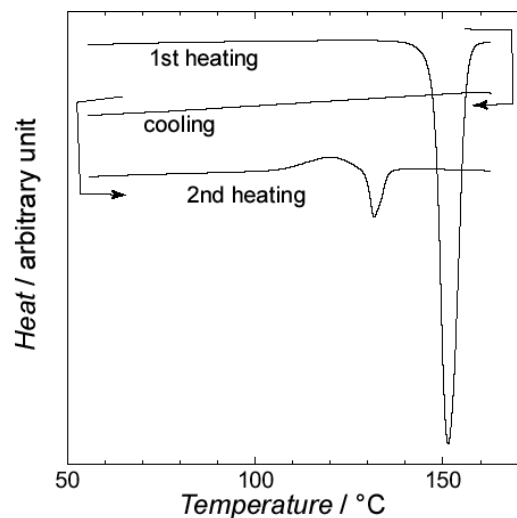


図5 C₁₀-HのDSC曲線(10 K/min)