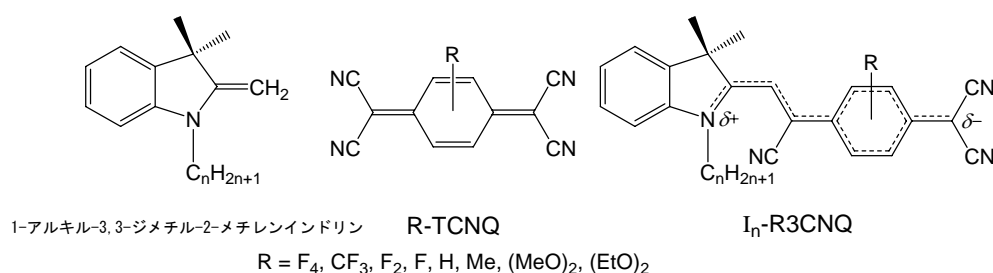


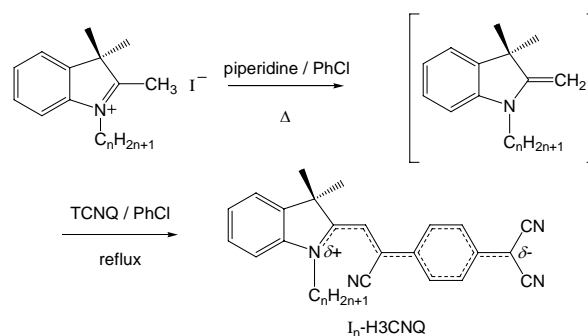
## 長鎖アルキルインドリン-TCNQ 縮合化合物の構造と物性

(京大院理) ○本田 元気, 西村 一国, 榎本 雄一郎, 齋藤 軍治

【序】ドナー (D) 部位とアクセプター部位 (A) が  $\pi$  結合を介して連結した分子内電荷移動化合物 (D- $\pi$ -A) は、非線形光学効果や分子整流作用などの特性を示す物質として研究されてきた。我々は、直鎖アルキルインドリン誘導体 (1-アルキル-3,3-ジメチル-2-メチレンインドリン) と TCNQ 誘導体 (R-TCNQ) が  $\pi$  結合で縮合した D- $\pi$ -A ( $I_n$ -R3CNQ) に注目した。これまでに様々な置換基やアルキル鎖 ( $n = 1, 6-22$ ) を持った化合物を合成し、ソルバトクロミズムの挙動から分子内電荷移動度を見積もり、分子超分極率との間に良い相関を示すことを見出した[1]。また、結晶状態における結合長から分子内電荷移動度を見積もり、分子の配座と分子内電荷移動度との関係を議論した。今回、短いアルキル鎖を持つ誘導体として、新たに  $I_n$ -R3CNQ ( $n = 2, 3, 4$ ; R = H) の合成を行い、その結晶構造を明らかにした。さらに、これまでに得られた  $I_n$ -R3CNQ も含めて、分子軌道計算を用いて分子内電荷移動度を計算し、ソルバトクロミズムや分子内結合長から見積った分子内電荷移動度との比較を行った。

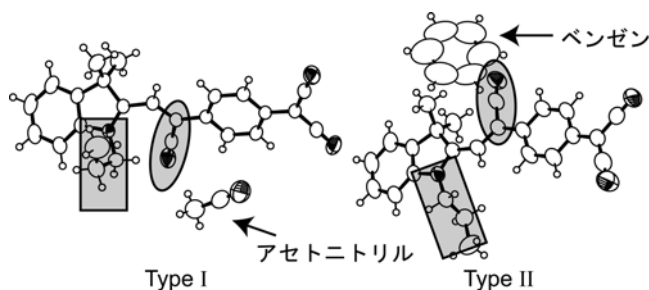


【実験】化合物の合成は、右に示すスキームにて行った[2]。アルキルインドレニウムのヨウ素塩とピペリジンから系中でインドリンを発生させ、TCNQ とのストークエナミン反応により、緑色の光沢を持つ結晶として目的物を得た。



【結果と考察】結晶構造:  $I_n$ -R3CNQ 分子の配座は、図 1 に示す 2 つのタイプ (Type I, Type II) に分類される。Type I は、H3CNQ 部分のシアノ基 (丸で囲んだ部分) がアルキル鎖 (四角で囲んだ部分) と同じ側にある配座を持ち、Type II はその逆の配座を持つ。

$n = 2, 3, 4$  の化合物すべてにおいて、Type II の単結晶が得られた。 $n = 3$  については、再結晶溶媒を変えることで、Type I の結晶も得ることができた。

図 1.  $I_3$ -H3CNQ 分子の二つの配座

**分子内電荷移動度:** 分子内電荷移動度( $\delta$ ) = 0 における構造 (図 2、上) において、結合 a, c は単結合、b, d, e は二重結合であり、 $\delta = 1$  の場合 (図 2、下) はその逆である。そこで我々は、これらの結合の結合長で定義した BLR (Bond Length Ratio、式 (1)) を用いて、結晶状態での分子内電荷移動度を議論してきた。

$$BLR = \frac{b+d+e}{a+c} \quad (1)$$

しかし、これには 2 つの問題点がある。一つは、 $\delta = 0, 1$  の極限における BLR の算出に共役ポリエンとインドリン骨格の単結合と二重結合の値を用いていることである。もう一つは、 $\delta$  と BLR の線形性を仮定したことである。このため、正確な  $\delta$  の値を見積もることはできなかった。

$\delta$  と BLR の線形性の検証や、より正確な BLR の極限值を求めることは、分子内電荷移動度の見積もりにおいて重要である。また、分子の配座や置換基の位置とその効果などが分子内電荷移動度に与える影響を調べることは、分子の性質に関して重要な知見を与える。分子の性質と分子内電荷移動度に関連したパラメータとして、分子の双極子モーメントが考えられる。そこで、結晶構造を基にした分子軌道計算 (INDO/S) から基底状態と励起状態の双極子モーメントを求め、これらを用いて電荷移動度を見積もった。

見積もった電荷移動度  $\delta_{dipole}$  と結晶構造における BLR との関係を図 3 に示す。 $\delta_{dipole}$  と BLR との間には、線形関係がみられたが、Type I、Type II の配座で傾きが異なっていた。また、Type I は Type II に比べて、BLR の変化に対する分子内電荷移動度の変化が大きかった。さらに、Type I は Type II に比べて、 $\delta_{dipole}$  は大きくなっていた。この傾向は、I<sub>3</sub>-H3CNQ のような同一分子の異なる配座においても見られた。

当日は、ソルバトクロミズムにより求めた溶液中での分子内電荷移動度との比較も合わせて行う予定である。

#### 【参考文献】

- [1] G. Saito, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1134.
- [2] 西村一國 他, 分子構造討論会 2004, 1P015

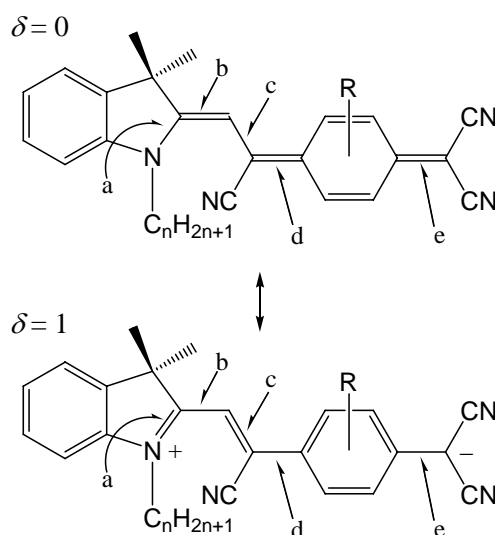


図 2. BLR の計算に用いた結合

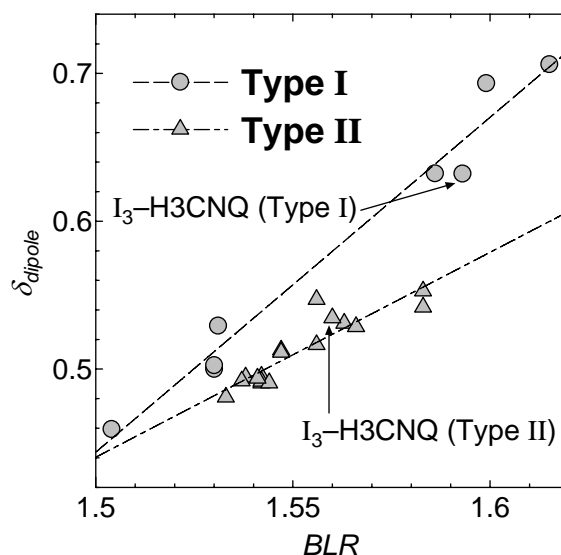


図 3. BLR と  $\delta_{dipole}$  との関係