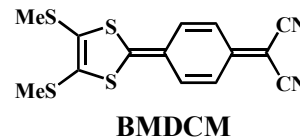


## 両性極性分子 BMDCM の結晶多形

(京大化研) ○平松 孝章, 吉田 弘幸, 佐藤 直樹

【序】  $\pi$  ドナー性をもつジチオレン骨格と  $\pi$  アクセプター性をもつジシアノメチレン骨格を電子の非局在性を抑えた共役系としてのキノイド骨格で架橋した両性極性分子 {4-[4,5-bis-(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene}malononitrile (BMDCM) をこれまでに設計・合成し、その分子特性について調べてきた。



BMDCM を溶液から結晶化させると、青色の板状結晶（以下、溶液成長晶）が得られることは既に報告している[1]。今回新たに、気相成長により緑色の針状結晶が得られ、溶液成長晶とは異なる構造をもつ結晶であることが分かった。以下、これを気相成長晶とよぶ。さらに、溶液成長晶を加熱すると気相成長晶に転移することも分かった。

【結晶作製】 溶液成長晶は、ジクロロメタンを用いて溶媒蒸発法で作製した。一方、気相成長晶は、 $10^{-6}$  Pa の真空中で試料を  $240$  °C で昇華させて作製した。

【結晶構造】 両結晶の単結晶 X 線構造解析の結果を図 1 に示す。空間群は、溶液成長晶が triclinic  $\bar{P}1$  であるのに対し、気相成長晶では monoclinic  $P 2_1/n$  と高い対称性になっている。

積層カラム内 ( $a$  軸方向) の分子は、両結晶とも BMDCM のもつ大きな双極子モーメントを打ち消し合うように head-to-tail で積み重なってカラムを形成している。ただし、溶液成長晶に比べて気相成長晶では分子平面が  $a$  軸に対してより傾い

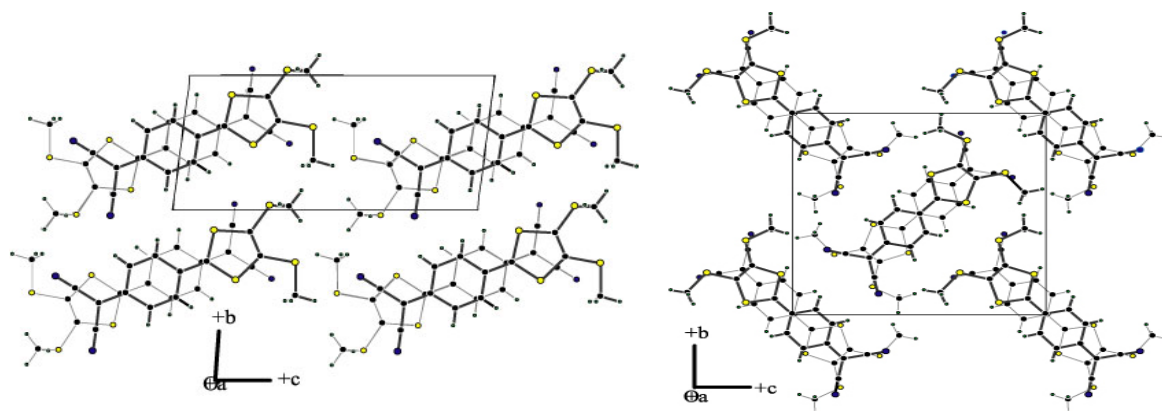


図 1. 溶液成長晶の結晶構造  $a$  軸投影図

$a = 0.698$  nm,  $b = 0.760$  nm,  $c = 1.475$  nm  
 $\alpha = 82.2^\circ$ ,  $\beta = 84.1^\circ$ ,  $\gamma = 74.1^\circ$ ,  $Z = 2$

気相成長晶の結晶構造  $a$  軸投影図

$a = 0.800$  nm,  $b = 1.388$  nm,  $c = 1.339$  nm  
 $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.8^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $Z = 4$

(手前の分子の結合を太い線で示した。)

ており、上下の2分子は分子短軸方向にずれを生じて重なりは小さくなっている。

一方、積層カラム同士の配向は、図1で明らかのように二種類の結晶で大きく異なり、溶液成長晶では分子長軸がみな同じ方向を向いているのに対して、気相成長晶では交互に向きを変えている。

**【相転移】** 溶液成長晶を 220 ° に加熱したところ、青色から緑色に変化した(図2(a)の写真)。この色変化から加熱後の結晶は気相成長晶に等しい可能性があると考え、それを確かめるため粉末X線回折測定により、溶液成長晶の加熱前と 220 ° での加熱後の構造を比較した。図2(b)のとおり加熱後と気相成長晶の回折パターンがほぼ一致していることから、溶液成長晶が加熱により気相成長晶に相転移していることが分かった。溶液成長晶の DSC の測定からは、この相転移が 214 ° を転移点とする吸熱反応であることを確かめた。また、いったん転移した後は、転移点付近で昇温・冷却を繰り返しても熱の出入りがみられないことから、この転移は不可逆な転移と考えられる。

より大きな単結晶を同様にして相転移させたところ、図3のように結晶が割れることなく転移した。相転移前後で積層カラムの充填様式が大きく異なることを考えると、転移後の試料の結晶状態を精査する必要がある。これに関して、特定のX線回折測定、偏光顕微分光測定などにより得られた結果についても述べる。

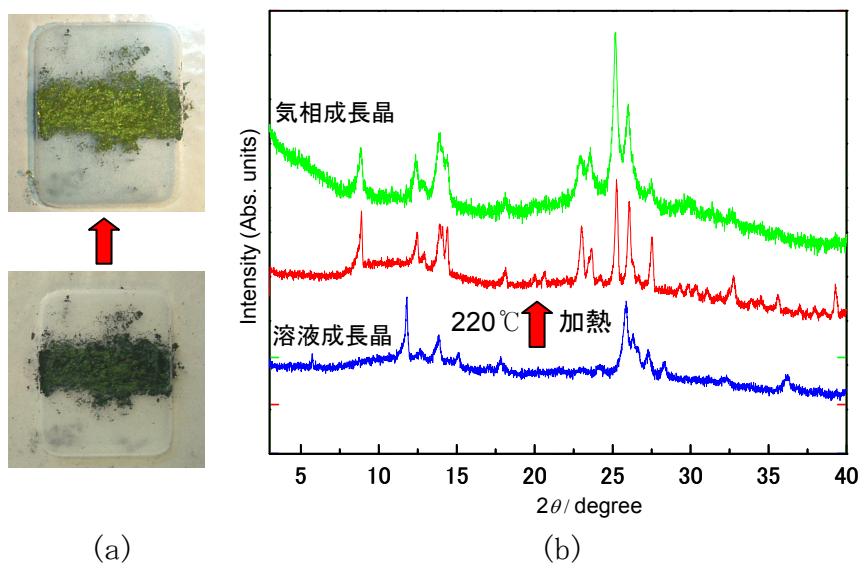


図2. 溶液成長晶の加熱による  
(a)色変化と(b)粉末X線回折パターン

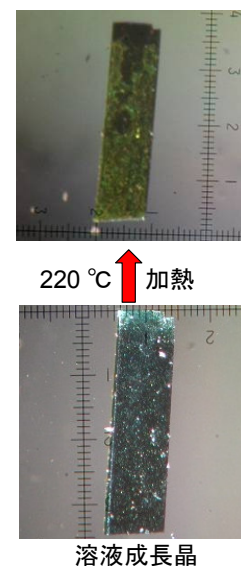


図3. 単結晶の相転移  
0.5 mm × 1.7 mm × 0.1 mm

**【謝辞】** 各種X線回折測定に関して、京都大学化学研究所の笹森貴裕博士、時任宣博教授、齊藤高志博士、高野幹夫教授、根本 隆博士、磯田正二教授に感謝いたします。

**【参考文献】** [1] 平松, 山本, 吉田, 佐藤, 分子構造総合討論会(2003), 1Pa120.