

溶媒和したスクアリリウム色素の結晶構造

Crystal Structure of Solvated Squarylium Dyes

夏川 一輝* 中澄 博行**
Kazuki Natsukawa Hiroyuki Nakazumi

The squarylium compounds, 2, 4-bis [(3-propyl-2-benzothiazolyliden) methyl] -cyclobutenediylum-1, 3-diolate (1) and 2,4-bis [1-ethyl-3, 3-dimethyl-2-indolinylden) methyl] -cyclobutenediylum-1, 3-diolate (2), were synthesized and their solvated single crystals were obtained from CHCl_3 and $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ (1:1) mixture, respectively. X-ray structure analysis on these squarylium dye crystals showed that both dyes are strongly combined with solvents by an intermolecular hydrogen bond and the ratio of dye (1): CHCl_3 as well as of dye (2): CH_3OH is equal to 1:2. From the neighbouring bond length of a square ring in each dyes, it was recognized that a conjugated system spreads over the whole dye molecule.

1. 緒言

最近、光応用技術分野や電子材料分野の中で有機材料の利用についての研究が広く進められている。これは、有機分子の特性の一つである分子構造の多様性と、材料としての利用する際の加工性の容易さに起因している。また、この多様性から種々の物性が期待でき、大きな可能性を秘めていると考えられているからであろう。こうした有機材料の一つに近赤外領域に強い吸収を持つ色素があり、機能性色素とよばれている。この色素は半導体レーザーに感応することから関心を集めている¹⁾。こうした機能性色素のひとつにスクアリリウム色素があり、この色素は、光メモリー材料²⁾、電子写真材料³⁾、太陽光変換エネルギー材料⁴⁾、センサー⁵⁾、非線形材料⁶⁾として興味を持たれている。

材料としての利用を考えた場合、固体状態で使用する場合が多くその分子状態を知ることは、非常に重要である。本研究では、対象となる化合物の結晶を得てX線結晶構造解析によりその固体構造を検討した。これまで、5種類のスクアリリウム色素に関する結晶構造解析が報告されているが⁷⁾⁻¹³⁾、いずれも溶媒を含まないものであり、溶媒和した結晶構造解析の報告は見あたらない。また、スクアリリウム色素の分子構造については種々の構造が提案されており、これを明らかにすることはその物

性を高めるうえでも非常に意義のあることと考えられる。

2. 実験及び測定方法

ベンゾチアゾリウム系スクアリリウム色素として(2, 4-ビス [(3-プロピル-2-ベンゾチアゾリニイデン)メチル] -シクロブテンディイリウム-1, 3-ジオレート (1), インドリウム系スクアリリウム色素として(2, 4-ビス [(1-エチル-3, 3ジメチル-2-インドリニイリデン)メチル] -シクロブテンディイリウム-1, 3-ジオレート (2)) を, H. E. Sprenger らの方法¹⁴⁾ をもとに合成した。色素1の場合を図1に示す。

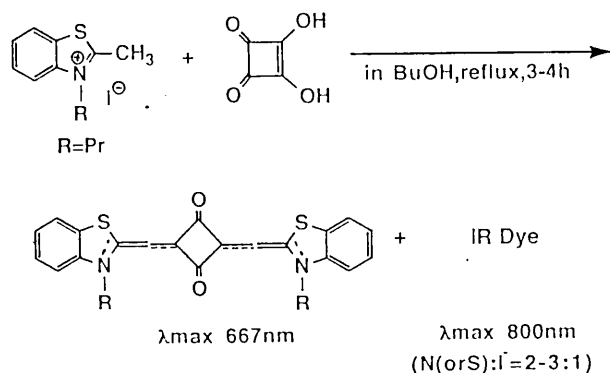


図1 スクアリリウム色素の合成

Synthesis for squarylium dyes.

K.Natsukawa et al.,56th Annual Meeting of Japan Chem.Soc., Abst.II, p1842(1988).

* 材料技術部 有機材料研究室

** 大阪府立大学 工学部 応用化学教室

生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、色素1はクロロホルム、色素2はクロロホルム-

メチルアルコール (1 : 1) 混合溶媒より単結晶を得た。結晶はグラフィートで単色化した Mo-K α 線を用いて理学電機製の4軸自動単結晶X線回折装置 (AFC5R) で測定した。構造解析はTEXSAN結晶解析ソフトウェアを用い、色素1はハターソン法 (重原子法)¹⁶⁾ で近似解を得てフルマトリックス最小二乗法で精密解を求めた。また、水素以外の原子は異方性温度因子をかけて精密化を行った。結晶内に含まれていたクロロホルムの2個の塩素原子はディスオーダーしていた。一方、色素2は

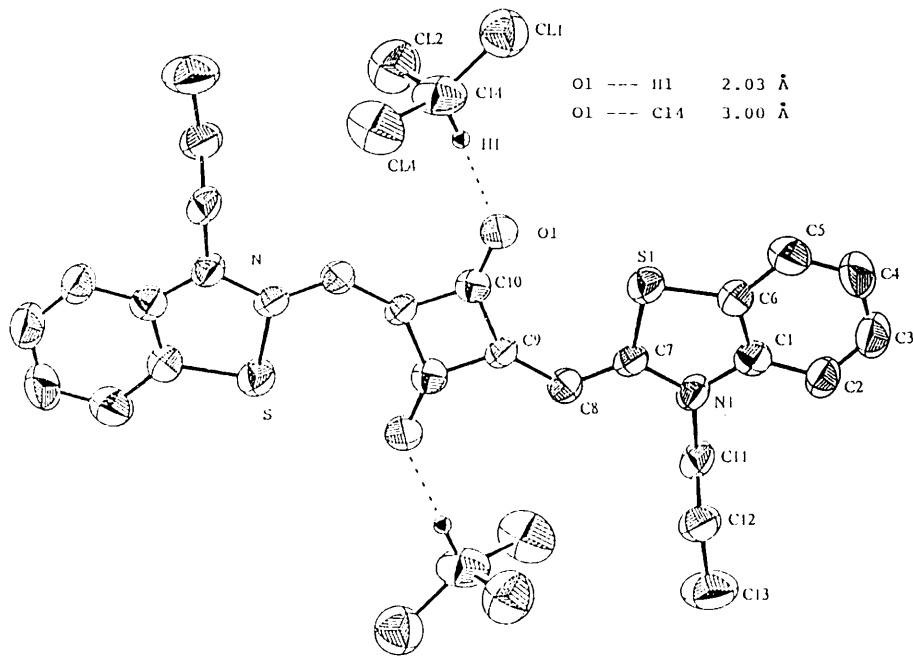


図2 色素1のORTEP図
ORTEP Drawing for dye 1.

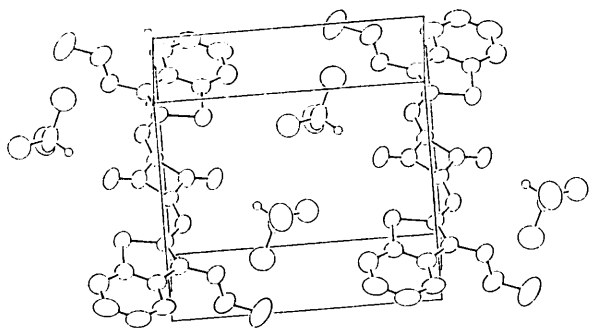


図3 色素1の結晶構造
Molecular packing of dye 1.

MITHRIL (直接法)¹⁶⁾ によって近似構造を求め、フルマトリックス最小二乗法により精密化したが、反射の数が少ないため水素以外の原子は等方性温度因子のみで処理した。またいずれの色素も水素原子の位置は計算から求めた。得られた各色素のORTEP図、結晶構造図を図2～図4に、また原子座標、結合距離、結合角を表1～表4に示す。

3. 結果と考察

(1) 結晶データ

溶媒と錯体を形成している色素1および色素2の結晶データを表5に示す。色素1は三斜晶系、色素2は斜方晶系で、得られたいずれの結晶も色素1はクロロホルムを、色素2はメチルアルコールを結晶内に1 : 2の比率で含む錯体であることが分かった。また、これまで結晶構造解析されたスクアリリウム系色素はインドリン骨格を持つ色素を除き分子内に対称中心を持っており、今回の溶媒を含む色素1も同様に分子内に対称中心を持っていた。色素2の同族体であるN置換アルキル鎖がメチルの(2, 4-ビス[(1-メチル-3, 3ジメチル-2-インドリニイリデン)メチル]-シクロブテンディイリウム-1, 3-ジオレート)の溶媒和していない結晶については、小林ら¹¹⁾により分子内に対称中心を持たないことが報告されている。しかし、我々の得た結果では、クロロホルムが色素2と水素結合を形成するとともに結晶内の空間を適切に占めることにより歪みを解消して分子内に対称中心をもたらしており、弱い水素結合でありながら結合近傍の変化だけでなく結晶構造全体に影響を与えることを示している。

(2) 水素結合

色素1の結晶内の分子間距離を見るとシクロブテン環のカルボニル酸素原子と溶媒和しているクロロホルムの炭素原子との距離は、3.002(6)ÅでA. Bondi¹⁷⁾のファンデルワールス半径より得られる値3.22Åより小さく、このように水素原子が一個結合した炭素、酸素間の水素結合の例として報告されている値は3.18, 3.22Åであり¹⁸⁾、この結合は報告値より短く水素結合を形成しているといえる。このような水素結合は希である。また計算から求めたクロロホルムの水素原子とカルボニル酸素原子の距離は2.03Åとなりこれもファンデルワールス半径から求めた値は2.72Åであり、これらの原子間距離は水素結合をしていることを強く示唆している。色素2の溶媒和しているメチルアルコールの酸素原子とシクロブテン環のカルボニル酸素の原子間距離についても測定値は2.82(2)Å、カルボニル酸素原子とメチルアルコールの酸素原子

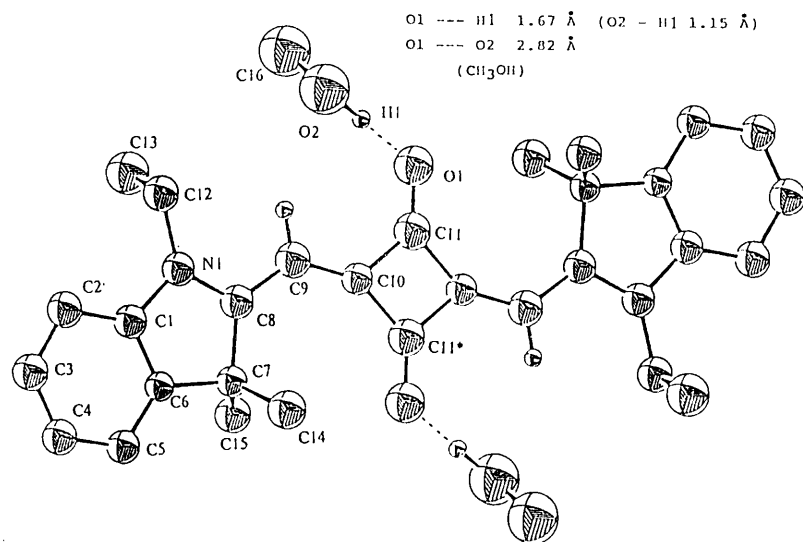


図4 色素2のORTEP図
ORTEP Drawing for dye 2.

表1 色素1の原子座標

Atomic parameters ($\times 10^4$) for dye 1 with their e.s.d.s in parentheses.

原子	X	Y	Z
S1	3507(2)	1587(1)	1174(2)
N1	2677(4)	- 453(4)	- 679(5)
O1	5364(4)	1873(3)	4442(4)
C1	2327(5)	405(5)	-1723(7)
C2	1702(5)	197(6)	-3428(7)
C3	1500(6)	1160(7)	-4241(8)
C4	1903(7)	2325(7)	-3460(10)
C5	2514(6)	2542(6)	-1790(9)
C6	2721(5)	1576(5)	- 895(7)
C7	3304(5)	17(4)	- 927(6)
C8	3725(5)	- 657(4)	2206(6)
C9	4449(4)	- 242(4)	3778(6)
C10	5139(5)	859(5)	4754(6)
C11	2341(6)	-1751(5)	-1250(6)
C12	891(6)	-1978(5)	- 819(7)
C13	525(8)	-3297(7)	-1539(9)
C14	6809(7)	4087(5)	6450(8)
CL1	6730(10)	5480(10)	5780(20)
CL2	6080(10)	4290(10)	8550(20)
CL3	6900(20)	5230(10)	5230(20)
CL4	8503(20)	3441(20)	6644(20)
CL5	5990(20)	4690(10)	8310(20)
H1	6329	3390	5768

に結合した水素原子との距離は1.67Åで、それぞれのファンデルワールス半径は3.04Å, 2.72Åであり、通常のこのタイプの水素結合距離は2.4~3.4Åであり、この色素においても水素結合が認められた。

(3) 分子の平面性

シクロブテン環を構成する炭素原子の最小二乗平面からのe.s.d.は色素1および2でそれぞれ0.0043~0.0047Å, 0.0173~0.0215Åで、シクロブテン環近傍の2面角につ

いてみると色素1のカルボニル炭素原子は、シクロブテン環の最小二乗平面から2.7°の角度で0.0578Å離れており、色素2ではそれぞれ3.5Å, 0.0758Åであった。この値は、カルボニル基がほぼ平面的にシクロブテン環の外部に延びていることを示している。また、シクロブテン環の内部角は色素1では91°および89°で正方形であったが、色素2では95, 85°で幾分歪んだ4角形になっていた。さらにベンゾチアゾール環およびインドリン環とシクロブテン環の最小二乗二面角の関係をみるとそれぞれ8.63, 0.97°で共役系全体の平面性は色素1よりも色素2の方が高いことが

表2 色素1の結合距離と角度

All bond lengths and bond angles for dye 1 with their e.s.d.s in parentheses.

結合距離 / Å			
S1-C6	1.733(5)	C8-C9	1.375(6)
S1-C7	1.740(5)	C9-C10	1.473(6)
N1-C1	1.392(6)	C9-C10*	1.475(6)
N1-C7	1.368(5)	C10-O1	1.239(5)
N1-C11	1.470(6)	C11-C12	1.495(7)
C1-C2	1.401(6)	C12-C13	1.513(8)
C1-C6	1.391(7)	C14-CL1	1.74 (1)
C2-C3	1.353(8)	C14-CL2	1.78 (1)
C3-C4	1.382(9)	C14-CL3	1.76 (2)
C4-C5	1.369(8)	C14-CL4	1.732(7)
C5-C6	1.398(7)	C14-CL5	1.67 (1)
C7-C8	1.393(6)	C14-H1	0.97
結合角度 / °			
S1-C6-C1	111.7(4)	C9-C10-C9*	91.0(4)
S1-C6-C5	128.7(4)	C9-C10-O1	135.0(5)
S1-C7-C8	124.0(4)	C9*-C10-O1	133.9(4)
S1-C7-N1	110.8(4)	C10-C9-C10*	89.0(4)
N1-C1-C2	127.8(5)	C11-C12-C13	112.3(5)
N1-C1-C6	111.6(4)	CL1-C14-CL2	110.0(7)
N1-C7-C8	125.2(4)	CL1-C14-CL3	16 (1)
N1-C11-C12	113.1(4)	CL1-C14-CL4	113.6(6)
C1-C2-C3	118.3(5)	CL1-C14-CL5	93.5(7)
C1-C6-C5	119.5(5)	CL2-C14-CL3	126.1(7)
C1-N1-C7	114.8(4)	CL2-C14-CL4	106.8(5)
C1-N1-C11	121.9(4)	CL2-C14-CL5	16.7(7)
C2-C1-C6	120.5(5)	CL3-C14-CL4	106.4(6)
C2-C3-C4	122.2(5)	CL3-C14-CL5	109.5(8)
C3-C4-C5	120.1(6)	CL4-C14-CL5	117.6(7)
C4-C5-C6	119.4(6)	H1-C14-CL1	121.15
C6-S1-C7	91.1(2)	H1-C14-CL2	102.52
C7-C8-C9	126.9(4)	H1-C14-CL3	110.98
C7-N1-C11	123.3(4)	H1-C14-CL4	101.42
C8-C9-C10	140.3(5)	H1-C14-CL5	110.68
C8-C9-C10*	130.6(4)		

表3 色素2の原子座標

Atomic parameters ($\times 10^3$) for dye 2 with their e.s.d.s in parentheses.

原子	X	Y	Z
N1	79.8(7)	152.0(8)	510(2)
O1	96.9(6)	- 51.0(6)	1016(2)
O2	101.1(7)	-184.3(8)	1161(3)
C1	141 (5)	159 (1)	419(3)
C2	158 (1)	207 (1)	279(3)
C3	223 (1)	203 (1)	221(3)
C4	264.3(9)	155 (1)	300(3)
C5	246 (1)	109 (1)	436(3)
C6	182.1(9)	111 (1)	495(3)
C7	149 (1)	68 (1)	648(3)
C8	82 (1)	100 (1)	640(3)
C9	27 (1)	83 (1)	747(4)
C10	17 (1)	36 (1)	889(3)
C11	44 (1)	- 20 (1)	1007(4)
C12	25 (1)	194 (1)	455(3)
C13	- 11 (1)	161 (1)	288(3)
C14	178 (1)	75 (1)	849(3)
C15	146 (1)	- 3 (1)	576(3)
C16	142 (1)	-178 (1)	1325(4)
H1	100.6	-129.9	1102.1

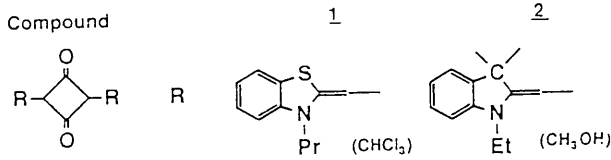
表4 色素2の結合距離と角度

All bond lengths and bond angles for dye 2 with their e.s.d.s in parentheses.

結合距離 / Å			
N1-C1	1.41(2)	C7-C14	1.51(2)
N1-C8	1.36(2)	C7-C15	1.49(2)
N1-C12	1.45(2)	C8-C9*	1.39(3)
C1-C2	1.39(2)	C9-C10	1.37(2)
C1-C6	1.37(2)	C10-C11	1.48(2)
C2-C3	1.40(2)	C10-C11*	1.48(2)
C3-C4	1.37(2)	C11-O1	1.24(2)
C4-C5	1.36(2)	C12-C13	1.51(3)
C5-C6	1.39(2)	C16-O2	1.40(3)
C6-C7	1.50(2)	O2-H1	1.15
C7-C8	1.51(2)		

結合角度 / °			
N1-C1-C2	127(2)	C6-C7-C14	114(2)
N1-C1-C6	108(2)	C6-C7-C15	109(2)
N1-C8-C7	112(2)	C7-C8-C9	129(2)
N1-C8-C9	119(2)	C8-N1-C12	129(2)
N1-C12-C13	110(2)	C8-C7-C14	111(2)
C1-N1-C8	109(2)	C8-C7-C15	111(2)
C1-N1-C12	122(2)	C8-C9-C10	131(2)
C1-C2-C3	113(2)	C9-C10-C11	147(2)
C1-C6-C5	120(2)	C9-C10-C11*	128(3)
C1-C6-C7	112(2)	C10-C11-O1	136(3)
C2-C3-C4	121(2)	C10-C11-C10*	95(2)
C2-C1-C6	125(2)	C10*-C11-O1	128(3)
C3-C4-C5	124(2)	C11-C10-C11*	85(2)
C4-C5-C6	117(2)	C14-C7-C15	113(2)
C5-C6-C7	128(2)	C16-O2-H1	101.40
C6-C7-C8	98(2)		

表5 溶媒和したスクアリリウム色素の結晶データ 1-2
Crystal data for Solvated squarylium dyes 1-2.

Compound	1	2
		
Crystal Size/mm	0.8x0.6x0.6	0.6x0.1x0.1
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	Pbca
Cell constants		
a / Å	9.548(4)	20.625(8)
b / Å	11.122(4)	19.765(3)
c / Å	7.785(2)	6.806(2)
α / °	102.37 (2)	90.0
β / °	93.48 (3)	90.0
γ / °	85.73 (3)	90.0
z	1	4
Dcalc/g cm ⁻³	1.44	1.24
R(Rw)/%	6.1(6.8)	9.0(7.4)
Reflections	1982	416*
	($I > 5.0\sigma(I)$ or $3\sigma(I)$ *)	

分かった。溶媒を含まない色素2のシクロブテン環と他の挟む環との角度は7.8°, 24.6°で非対称的に捻れており、平面性にも乏しい。この大きな違いは、ヘテロ環の3位の立体的要因によるものと考えられる。

(4) 結合距離

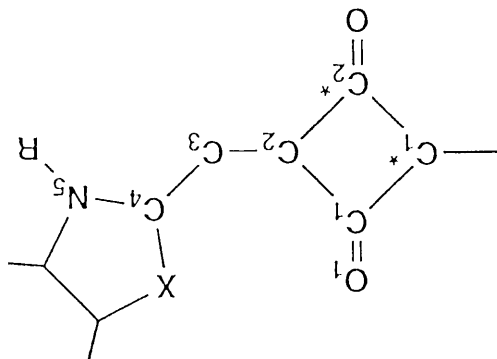
シクロブテン環骨格近傍の結合距離を表2および表4から抜き出し表6にまとめて示す。色素1の4員環のカルボニル基についてみると、炭素-酸素間の結合距離は1.239(5) Åでこの値は芳香族環に結合したアルコール性炭素-酸素の1.36 Åより短く¹⁹⁾、ホルムアルデヒド、ケトンで報告されている値に近く二重結合性が非常に強いことを示唆している。

一方、炭素-炭素間のそれは、1.473(6) Å, 1.475(6) Åで類似の歪みのかかった構造である2, 2, 4, 4-テトラメチルシクロブタン-トランス-1, 3-ジオールで観測される炭素-炭素の1.544 Åと共役系の二重結合の値1.39 Åの中間の値をとっており共役二重結合性を持った単結合であると考えられる。

また、溶媒和していない色素2はシクロブテン環骨格の隣合った辺の差は0.13 Å前後あるのに対して溶媒和した色素2では長さの差が認められず、分子のパッキングによってもたらされる結合距離の歪が溶媒和により解消されるものと考えられる。

炭素2の原子からヘテロ環にいたる結合距離は、色素1では1.368~1.393 Å, 色素2では1.36~1.39 Åでい

表6 結合距離の比較



Selected bond length (Å).

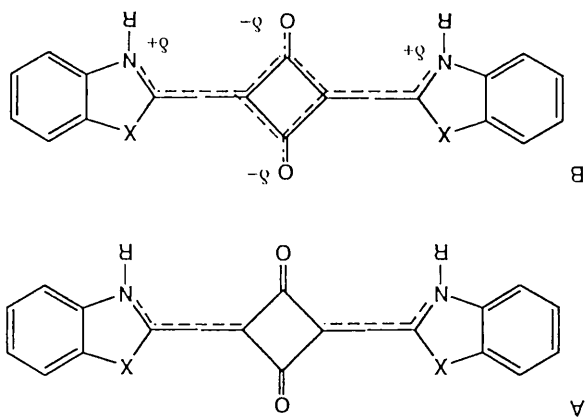
Compound	C1-O1	C1-C2	C1-C1* (C2-C2*)	C2-C3	C3-C4	C4-N5
1 (X=S, R=Pr)	1.239(5)	1.473(6)	1.473(6)	1.373(6)	1.393(6)	1.368(5)
2 (X=>CMe2, R=Et)	1.24 (2)	1.48 (2)	1.48 (2)	1.37 (2)	1.39 (2)	1.36 (2)
3 ^a (X=>CMe2, R=Me)	1.25	1.45	1.59	1.404(12)	1.377(12)	1.333(11)

^a Squarylium dye only. Y.Kobayashi et al., bull. Chem Soc. Jpn., 59, 311(1986)

れも芳香族共役系の長さに近い値をとりおり結合交代は認められなかった。また、炭素原子と窒素原子の結合距離は、単結合に近い二重結合性を持っていた。

(5) スクワリウム色素の構造表記

従来、スクワリウム色素の化学構造についてはスクワリウム環を挟むヘテロ原子の間の結合交代を明らかに明示し、π電子荷が窒素原子上に、π電子電荷がスクワリウム環のカルボニル酸素原子の上分布する構造であるいはスクワリウム環のカルボニル酸素原子と環の間に電荷が分離した構造表記がなされてきた。しかし、これまでの分子内の結合距離、スクワリウム環近傍の内部角、



Chemical structure for squarylium dyes. X=S, R=Pr OR X=C(CH₃)₂, R=Et

図5 スクワリウム色素の化学構造

色素全体の平面性等の測定結果から図5のAないしBの

構造がスクワリウム色素の構造としては妥当であると

考える。

さらに解明されなければならない課題としては、電荷

分布の問題がある。これについては、X線構造解析に

よって得られた原子パラメータを分子軌道計算の

原子座標として用いることにより色素の各原子上の電子

密度を求め、ESCA測定でのミカルシフト値と検証するこ

とにより確定が可能になると考える。

4. まとめ

溶解相したベンゾチアゾリウム系スクワリウム色素

を作成しその結晶構造の解析の結果、いずれのスクワリ

ウム色素も溶解と(色素1はクロホルム、色素2は

メチルアルコール)と1:2の錯体を形成し色素1はカ

ルボニル基の酸素原子とクロホルムの酸素原子との間

で、色素2は同じくカルボニル基の酸素原子とメチル基

の酸素原子の間で強い水素結合を形成し結晶の安定化に

寄与していた。

機能性色素の構造決定は、その物性を高めるうえから

も非常に大切なことであるが種々の分析機器を動員して

も困難な場合が多い。しかし、この結果にも見られるよ

うに水素結合の積極的な利用による安定な結晶作成技術

が構造解析の強力な武器となり得ることを示している。

参 考 文 献

- 1) Fabian, J. ; Nakazumi, H. ; Matsuoka, M. Chem. Rev. 92, 1197 (1992)
- 2) 田中章, 金子智, 公開特許公報, 平3-45160
佐藤勉, 清水幾夫, 伊藤幸良, 公開特許公報, 平3-188063
- 3) 広瀬尚弘, 渡辺一雅, 公開特許公報, 平3-216660, 平3-216661, 平3-223868
赤尾祐司, 田辺瑞恵, 小沢善行, 山田頼信, 公開特許公報, 平4-16851, 平4-16852, 平4-16853, 平4-16854
- 4) 村上睦明, 公開特許公報, 平3-285365
- 5) Ando, I. ; Furuki, M. ; Pu, S. L. U. S. Patent 5, 030, 009, 1991
- 6) Dirk, W. C. ; Cheng, L. T. ; Kuzyk, M. G. Int. J. Quantum Chem. 43 (1), 27 (1992)
- 7) Farnum, D. G. ; Neuman, M. A. ; Suggs, W. T. Jr. J. Cryst. Mol. Struct. 4, 199 (1974)
- 8) Tristani-Kendra, M. ; Eckhardt, C. J. ; Goldstein, E. Chem. Phys. Lett. 98 (1), 57 (1983)
- 9) Tristani-Kendra, M. ; Eckhardt, C. J. J. Chem. Phys. 81 (3), 1160 (1984)
- 10) Bernstein, J. ; Tristani-Kendra, M. ; Eckhardt, C. J. J. Phys. Chem. 90 (6), 1069 (1986)
- 11) Kobayashi, Y. ; Goto, M. ; Kurahashi, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 59 (1), 311 (1986)
- 12) Bernstein, J. ; Goldstein, E. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 164, 213 (1988)
- 13) Chen, Y. ; Xie, M. ; Wu, D. ; Jiang, N. ; Rao, X. ; Zhang, J. ; Hong, Z. Youji Huaxue. 10 (2), 152 (1990)
- 14) Sprenger, H. E ; Ziegenbein, W. Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 6 (6), 553 (1967)
- 15) Calbrese, J. C. PHASE-Patterson Heavy Atom Solution Extractor. Univ. of Wisconsin-Madison, 1972. Ph. D. Thesis
Beurskens, P. T. DIRDIF : Direct Methods for Difference Structures - an automatic procedure for phase extension and refinement of difference structure factors. Technical Report 1984 / 1 Crystallo - praphy Laboratory, Toernooiveld, 6525 Ed. Nijimegen, Netherlands
- 16) Gilmore, C. J. MITHRILL - an integrated direct methods computer program. J. Appl. Cryst. 17, 42-46, Univ. of Glasgow, Scotland, (1984).
- 17) Bondi, A. J. Phys. Chem. 68, 443 (1964)
- 18) Sutor, D. J. Nature. 195, 8 (1962)
- 19) 笹田義夫, 大橋裕二, 齊藤義彦編, 結晶の分子科学入門, 講談社, 東京, 1989, 24P