

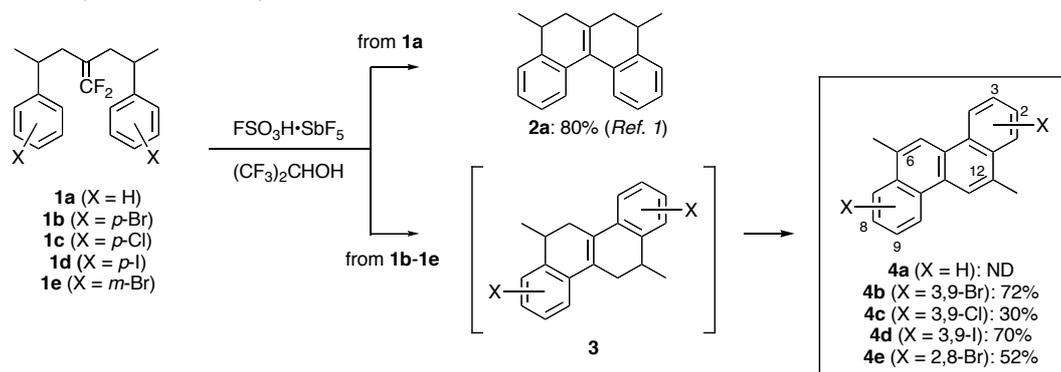
π スタック型結晶構造をもつクリセン誘導体の合成法の開発

○一杉俊平¹, 松野太輔¹, 岩本武明¹, 市川淳士², 磯部寛之¹ (¹東北大院理、²筑波大院数理物質科学)

序 剛直な炭素骨格上に高い HOMO, 低い LUMO を持つ多環式芳香族炭化水素 (PAH) は, 近年, 次世代の材料化学の基盤材料として注目され, 有機トランジスタや薄膜太陽電池などへの展開が期待されている. 現在, 基材となる有機分子の結晶・薄膜の電導性を高め, その特性を向上する試みが始まっており, とくに PAH 分子間の π 電子系の重なりが大きくなる π スタック型の充填構造が注目されている. しかし, 一般に無置換 PAH は CH- π 相互作用に依りヘリンボン型充填構造をもつことから, π スタック型充填を誘起する新しい化学修飾 PAH の設計・合成が必要となっている. 本研究では, 4つの6員環が縮環した PAH「クリセン」の, ハロゲン置換体の合成法を開発し, ハロゲン化クリセンが単結晶中で π スタック型充填構造をとることを見いだした.

結果と考察 最近, ジフルオロアルケン **1a** から, Friedel-Crafts 反応を経たヘリセン誘導体 **2a** の合成法が開発された¹. 本研究では, この反応において, 求電子置換を受けるベンゼン環にハロゲン置換基を導入すると, 炭素骨格の異なるクリセン誘導体が見いだされた. すなわち, ブロモフェニル基を連結したジフルオロアルケン **1b** に対し, ヘリセン合成法と同様の条件下, マジック酸を作用させたところ, 新規なクリセン誘導体である 3,9-ジブロモ-6,12-ジメチルクリセン **4b** が比較的高い収率 72%で得られた. アルキル基の 1,2-転位によるテトラヒドロクリセン **3b** の生成後, 芳香環化により生成したものである. この反応は, ハロゲン置換基をもつ基質に一般的であり, 塩化物 **1c**, ヨウ化物 **1d**, および置換位置の異なる臭化物 **1e** から, 同様にハロゲン化クリセン **4** が得られた.

Scheme. Synthesis of dihalochrysenes derivatives **4b-4e**.



合成した4種のハロゲン化クリセンはすべて単結晶中, π スタック型充填構造をとり, さらに, その重なり構造は, ハロゲンの種類および置換位置に依存することを見いだした. すなわち, ハロゲン化クリセン **4b-e** はいずれも平行にスタックし (図1), その面間距離が 3.4 Å 程度であったが, ハロゲン種に依りそのずれ距離が異なり, 置換位置に依りずれ距離・方向が異なっていた (図2). また, 対照として別途合成した 6,12-ジメチルクリセン **4a** はヘリンボン型充填構造をとることから, ハロゲン置換基により π スタック充填が誘起されたことを明らかにした.

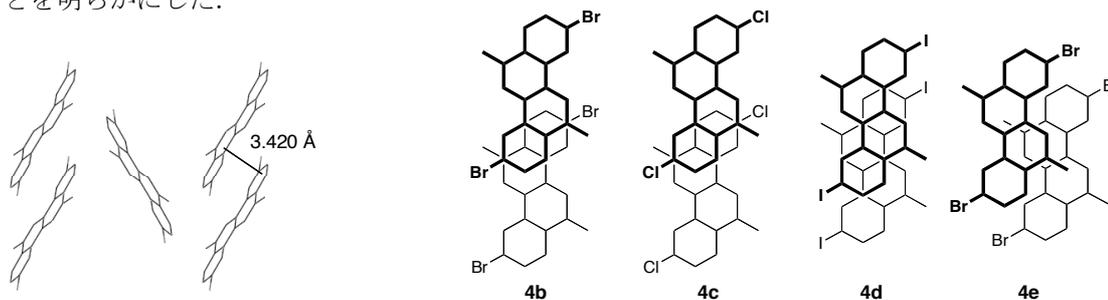


Figure 1. Packing structure of dibromochrysenes **4b**.

Figure 2. Overlap between two adjacent molecules in crystal structures.