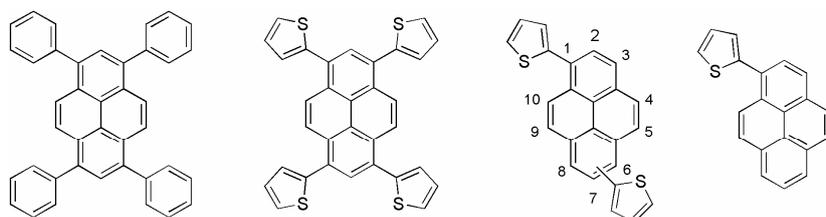


アルキル置換基を導入したピレン誘導体の合成と構造

(理研・科学技術振興機構) ○芦沢実・深谷敦子・加藤礼三

【序】我々はこれまでに分子構造や結晶構造の FET (Field Effect Transistor) 特性に与える影響を系統的に明らかにすることを目的として、ピレン骨格にフェニル基やチエニル基を導入した誘導体 (Scheme 1) を合成し、その結晶構造と単結晶を用いた FET 特性について調べた[1]。

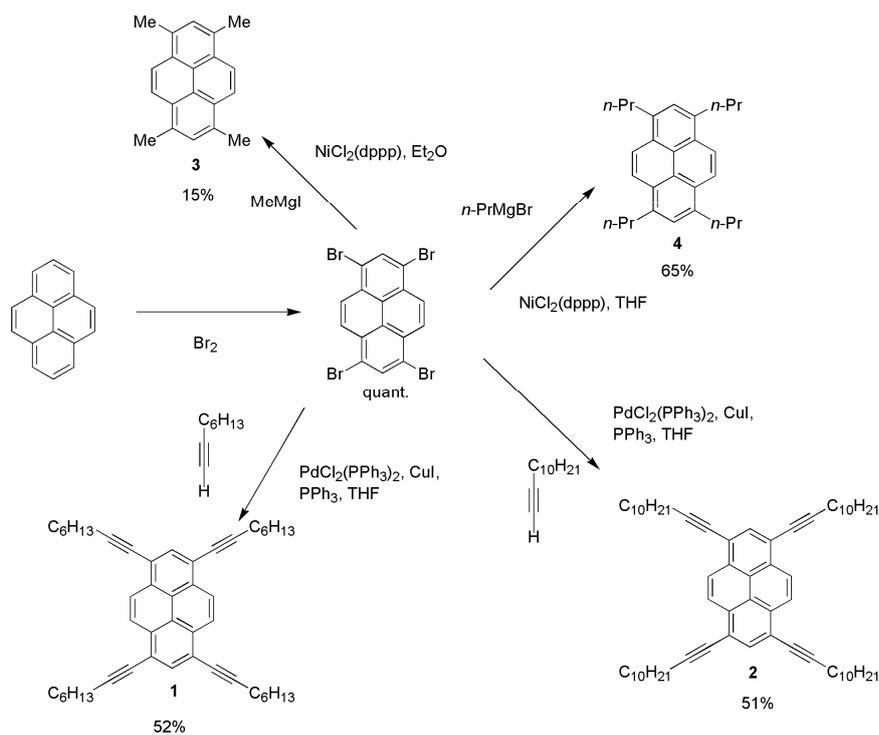


Scheme 1.

今回ドロップキャストやスピンコートなどのウエットプロセスによる FET 作成を目指して、ピレン骨格にアルキル基を導入して有機溶媒に対する溶解性を向上させたピレン誘導体を合成した (Scheme 2)。合成した分子の酸化還元特性や UV 吸収、蛍光特性などの基礎的な物性を明らかとした。また **1** と **2** の単結晶を作成し X 線構造解析を行った。特に **3** については TCNQ 塩を得て、その構造について調べた。

【結果と考察】出発物質のテトラブロモピレンはピレンの臭素化により得た。アルキル基をアセチレンユニットで連結した **1** と **2** は、菌頭カップリングによって得た。また直接導入した **3** と **4** は熊田カップリングにより得た (Scheme 2)。アルキル基を導入したことで有機溶媒に対する溶解性は向上した。酸化還元電位の測定から、**1-4** は 1 段階の酸化波を示し、ピレンと比較して電子供与性は向上することがわかった。UV 吸収の測定からは **1** と **2** で吸収端が長波長領域へ (約 90 nm) シフトすることがわかった。また蛍光スペクトルの測定でも **1**、**2**、**4** において同様のシフト (約 60 nm) が観測された。

1 と **2** の単結晶をクロロホルム、*n*-ヘキサンの混合溶媒から作成し、X 線構造解析を行った[2]。Figure 1 に **2** の分子構造及び結晶構造を示す。長鎖アルキル基はピレン骨格に対して平行に伸び、分子はほぼ平面である。結晶構造は、分子が *a* 軸方向に分子面を平行にして積層する。これに対して **1** では、長鎖アルキル基は分子の上下方向にも伸び、積層構造は存在しない。また、**3** を THF 溶液中で TCNQ (テトラシアノキノジメタン) と混合することで **3** と TCNQ の 1 : 1 塩を得た。結晶構造は、**3** と TCNQ が交互に積層した絶縁体であった。当日は **3** の結晶構造や FET の作成についても併せて報告する予定である。



Scheme 2. Synthesis of pyrene derivatives

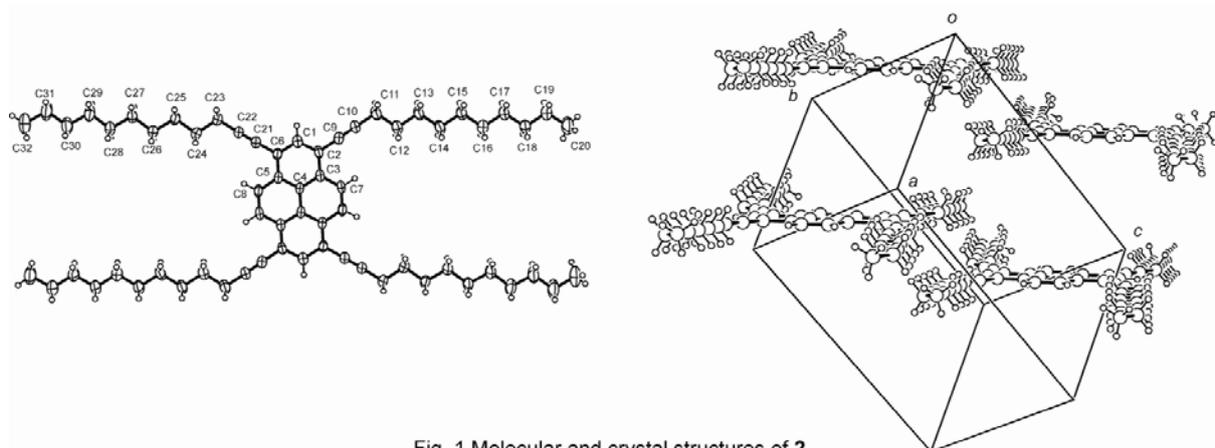


Fig. 1 Molecular and crystal structures of **2**.

[1] M. Ashizawa et al., ICSM2006 Dublin.

[2] Crystal data for **1**: $C_{48}H_{58}$, MW = 634.99, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 8.565(5)$, $b = 10.174(6)$, $c = 12.595(8)$ Å, $\alpha = 102.743(8)$, $\beta = 108.869(5)$, $\gamma = 94.912(5)$ °, $V = 998(1)$ Å³, $Z = 1$, 8150 reflections measured, 4529 unique ($R_{int} = 0.023$). Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0887$, $wR2 = 0.2746$. For **2**: $C_{32}H_{45}$, MW = 429.71, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 8.855(9)$, $b = 9.861(9)$, $c = 16.926(19)$ Å, $\alpha = 81.99(5)$, $\beta = 78.94(4)$, $\gamma = 72.93(5)$ °, $V = 1381(2)$ Å³, $Z = 2$, 11030 reflections measured, 6235 unique ($R_{int} = 0.033$). Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0968$, $wR2 = 0.1155$. For **(3)**(TCNQ): $C_{32}H_{28}N_4$, MW = 468.60, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 6.847(4)$, $b = 9.862(6)$, $c = 10.112(6)$ Å, $\alpha = 104.715(4)$, $\beta = 100.307(5)$, $\gamma = 108.513(7)$ °, $V = 600.7(6)$ Å³, $Z = 1$, 4173 reflections measured, 2184 unique ($R_{int} = 0.031$). Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0683$, $wR2 = 0.0910$.