

4, 5, 6 員環で構成される直線状 π 共役多環式化合物: ベンゾ [1'', 2'' : 3, 4; 4'', 5'' : 3', 4']ビス(シクロブタ[1, 2-*c*]チオ フェン)

(明大院理工¹・明大理工²) 黒岩 立¹・浅井 大輔²・橋本 信吾¹・○田原 一邦²
Linear π -Conjugated Polycyclic Compounds Consisting of 4-, 5-, and 6-Membered
Rings: Benzo[1'', 2'' : 3, 4; 4'', 5'' : 3', 4']bis(cyclobuta[1, 2-*c*]thiophene)

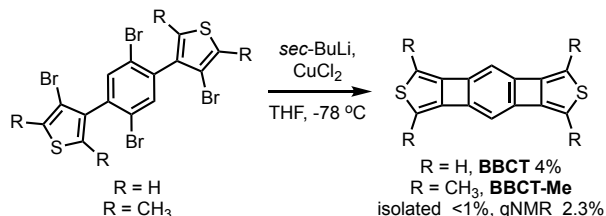
(¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Meiji
University, ²Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology, Meiji
University) Tatsuru Kuroiwa,¹ Daisuke Asai,² Shingo Hashimoto,¹ ○Kazukuni Tahara²

Linear π -conjugated polycyclic compounds **BBCTs** containing rings of three different sizes were produced through copper-mediated double intramolecular coupling reactions. The absorption spectra and electrochemical results confirmed their moderate HOMO–LUMO energy gaps and high HOMO energy levels. In a crystalline state, the **BBCT** molecules adopt a herringbone structure. The local and global aromaticity of the new polycyclic compounds is discussed based on the experimental results. The findings are useful for the further design and synthesis of novel π -conjugated polycyclic compounds with potential applications in electronic materials.

Keywords : Polycyclic Compounds; π -Conjugated Systems; Acene; Aromaticity

アセンに代表される直線状の π 共役多環式化合物は、その光電子特性、構造および芳香族性に関する興味や、有機光電子材料への応用の観点から、古くから研究対象とされてきた。今回我々は、新たな直線状の π 共役多環式化合物として、4,5,6員環で構成されるベンゾビス(シクロブタ[1,2-*c*]チオフェン) **BBCT** とそのメチル置換体 **BBCT-Me** を合成し、それらの光電子特性と結晶構造、芳香族性を明らかにしたので報告する。

BBCT と **BBCT-Me** は、四つの臭素原子が置換したジチエニルベンゼン誘導体のリチオ化と続く銅触媒による分子内環化により、低収率ながら合成した。ベンゼン環とチオフェン環を連結する4員環に生じる歪み



が、収率に影響したと思われる。**BBCT** と **BBCT-Me** の紫外可視吸収スペクトルと電気化学測定の結果から、これら分子は適度な HOMO-LUMO gap と比較的高い HOMO エネルギー準位を持つことがわかった。**BBCT** の単結晶の X 線結晶構造解析の結果から、**BBCT** 分子はヘリングボーン型の充填構造をとることが明らかになった(図1)。この結晶構造から抽出した近接2分子の理論計算では、それらの間に電荷移動積分が予想された。以上のことから、**BBCT** の結晶は p 型半導体の候補となることが示唆された。加えて、本発表では、X 線結晶構造解析から得られた炭素骨格の結合長さ、¹H NMR スペクトルにおける水素原子のシグナルの化学シフトの値から、**BBCT** の芳香族性について議論する。

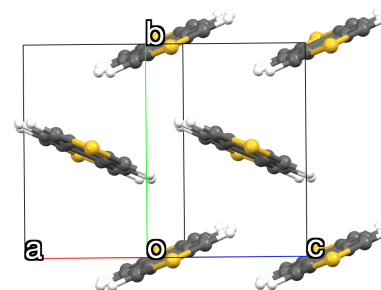


図1. **BBCT** の結晶構造。