

## 2P002

### pentafluorostyrene の単結晶化と結晶中の相互作用

(東工大院理工) ○藤田玲人, 植草秀裕

【序】化合物の水素原子をフッ素原子で置換すると、フッ素の大きな電気陰性度や分極率の違いから化合物の形を大きく変えずに化学的・物理的性質を大きく変化させることができる。フッ素置換体の自己凝集性や電子密度の変化は分子の結晶構造の予測・制御を目的とする crystal engineering の分野で非常に注目されている。本研究ではフッ素置換が及ぼす結晶構造への影響を調べるため、styrene のベンゼン環部分の水素をフッ素置換した pentafluorostyrene (PFS) について単結晶を作成し、結晶構造解析を行った。さらにこれを基に結晶中の相互作用と結晶構造の関係について考察した。

【実験】サンプルをキャピラリーに封じ温度を変化させることにより回折計上で直接単結晶を得る「*in situ* crystallization method」を用い PFS の単結晶の作成に成功した。単結晶X線回折測定は IP を検出器として持つ R-AXIS Rapid を用いて、結晶構造の温度変化を調べるため  $-70$ 、 $-100$ 、 $-150$ 、 $-180^{\circ}\text{C}$  の 4 点で行った。

【結果と考察】PFS は triclinic, 空間群  $P\bar{1}$  の結晶で分子が平行に stacking した結晶構造となっている。分子の構造を Fig. 1, stacking の様子を Fig. 2 に示した。

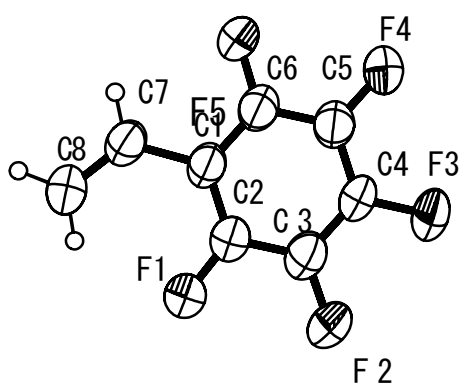


Figure 1. PFS の分子構造

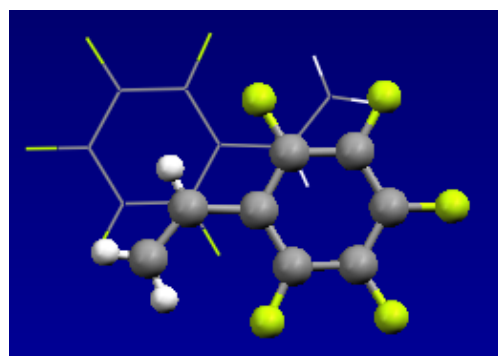


Figure 2. PFS の stacking

一般に置換ベンゼンは herring-bone 型の結晶構造となることが知られているが、PFS では特徴的な平行な stacking となっている。この stacking は二種類あるが、両者とも置換された芳香環の炭素と、フッ素化されていないビニル基の炭素との相互作用により形成されている。これは二つの炭素の電荷の正負が逆になっているためだと考えられる。この stacking で最近接は C6...C7 で距離は 3.38 Å (-180°C) となっている (Fig. 3)。styrene も herring-bone 型の結晶構造をとっているが、PFS は上記のような静電的相互作用があるため styrene と異なった結晶構造となっている。stacking した分子は *c* 軸方向に C-F...H 水素結合によって直線的に並び chain を形成する。その chain 間にも *b* + *c* 方向に C-F...H の相互作用があり、chain がわずかにずれて並んだ sheet 構造となっている (Fig. 4)。

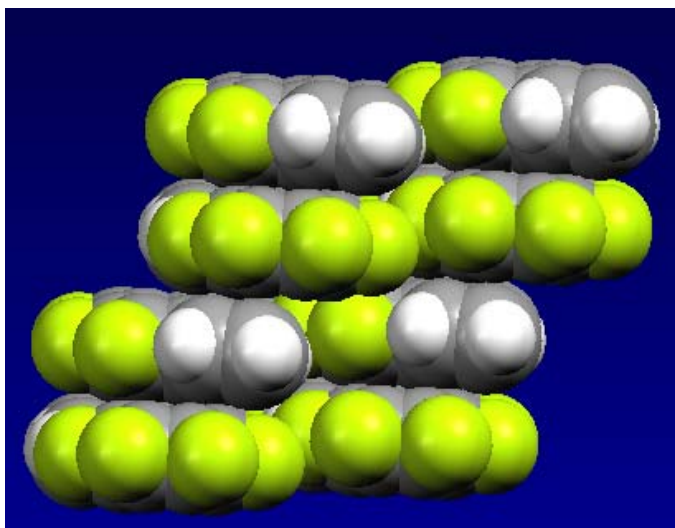


Figure 3 stacking による column 構造

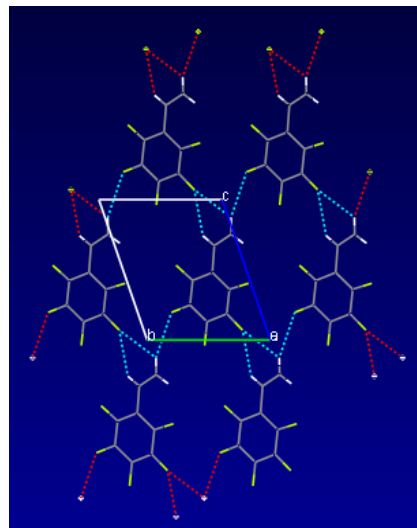


Figure 4 C-F...H 水素結合

PFS の分子構造は、-150°、-180° ではほぼ平面となっているが、高温側 (-70、-100°C) ではビニル基がベンゼン環の平面からおよそ (12.6°、6.5°) ねじれている。また styrene で観測されたビニル基の回転運動による動的な乱れ構造は観測されなかった。これは、C-F...H 水素結合によりビニル基の運動が制限されているためだと考えられる。

PFS は分子平面内で C-F...H 水素結合を形成し、さらにフッ素置換ベンゼンにより、芳香環と平行な stacking を形成できることがわかった。この packing の特徴を用いた crystal engineering が期待できる。