

ベンゾチアジアゾールを基盤とした水素結合性有機フレームワークの構築

(阪大基礎工) ○森山 絢菜・久木一朗

Construction of hydrogen-bonded organic frameworks based on benzothiadiazole (*School of Engineering Science, Osaka University*)○Ayana Moriyama, Ichiro Hisaki

Benzothiadiazole (BT) exhibits high fluorescence quantum yield, strong electron attraction ability, and relatively high reduction potential that various organic semiconductor materials have been developed using its derivatives. In this study, we focused on the large dipole moment (4.8 D) of BT and planned the construction of hydrogen-bonded organic frameworks (HOF) based on BT (Fig. 1).

The BT derivative **1** was synthesized by Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiasiazole with the corresponding boronic acid ester and the subsequent hydrolysis of the carboxylic acid ester. The PXRD pattern of crystalline solid obtained from a DMF / methyl benzoate solution of **1** showed good agreement with that of the crystal structure provided by the classical crystal structure prediction using force fields. From this, it was suggested that **1** formed a honeycomb-shaped two-dimensional network by hydrogen bonding, and further, the two-dimensional network was slipped stacked due to the dipole-dipole interaction at the BT site.

Keywords : Benzothiadiazole; Hydrogen-bonded Organic Frameworks; Porous Structure; Carboxylic Acid

ベンゾチアジアゾール(BT)は、高い蛍光量子収率、強力な電子吸引能、比較的高い還元電位を示すことから、その誘導体を用いて種々の有機半導体材料が開発されている。また、BTを導入した金属-有機構造体(MOF)も盛んに研究され、適切な条件下で光化学的脱炭酸を引き起こすことが報告されている。本研究では、BTの大きな双極子モーメント(4.8 D)に着目し、BTを基盤とした水素結合性多孔質構造体(HOF)の構築を計画した(Fig. 1)。すなわち、カルボキシル基の分子間水素結合に加えBTの双極子-双極子相互作用により、分子の配向を制御した高結晶性HOFが構築できると期待した。

4,7-ジブromo-2,1,3-ベンゾチアジアゾールと対応するボロン酸エステルとの Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応とそれに続くカルボン酸エステルの加水分解により、BT誘導体 **1** を合成した。DMF/安息香酸メチル混合溶液から得られた **1** の結晶性固体の PXRD は、力場を用いた古典的な結晶構造予測から得られた結晶構造の PXRD パターンと良い一致を示した。これより **1** が水素結合によってハニカム状の2次元ネットワークを形成し、さらに、BT部位の双極子-双極子相互作用により2次元ネットワークがずれて積層した構造を形成していることが示唆された。

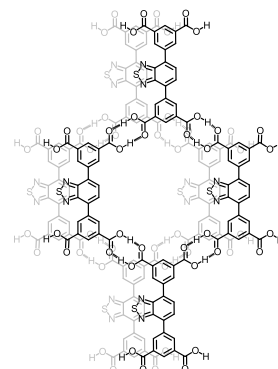


Figure 1. Proposed structure of a layered HOF composed of **1**.