

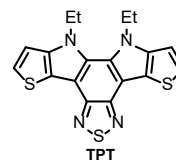
アミドを架橋部位に有するチエノピロール縮環チアジアゾール誘導体の合成と自己集合

(滋賀県大工¹・九大先導研²) ○内藤由加子¹, 松本泰昌², 北村千寿¹, 加藤真一郎¹
 Synthesis and Self-assembly of Thienopyrrole-fused Thiadiazoles Possessing Amide Bridges
 (The Univ. of Shiga Pref.¹ Kyushu Univ.²) ○Yukako Naito¹, Taisuke Matsumoto², Chitoshi Kitamura¹, and Shin-ichiro Kato¹

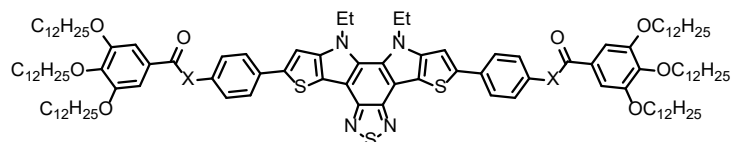
Thienopyrrole-fused thiadiazole derivatives bearing flexible side chains via amide bridges were synthesized, and their self-assembly characteristics together with those of the compound possessing ester bridges were examined. The effects of hydrogen-bonding interaction stemming from amide bridges on the self-association behavior were clarified by UV-vis and NMR spectroscopies. The molecular arrangement in the condensed phase was examined by SEM observation and XRD measurements.

Keywords: thiadiazole, thienopyrrole, self-assembly, hydrogen-bonding interaction, π -stacking

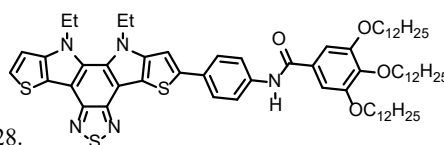
電子ドナー部位であるチエノピロールと電子アクセプター部位であるチアジアゾールが縮環した化合物 **TPT** は、固体状態で π スタッキング相互作用を駆動力として集積する^[1]。最近我々は、エステル架橋部位と柔軟な側鎖を有する **2** を合成し、 π スタッキングによりエステルの双極子-双極子相互作用が誘起されることを明らかにした^[2]。本研究では、アミド架橋部位を有する **1** と **1_{mono}** を合成し、**2** との比較により架橋部位 (アミド vs. エステル) とアミドの数が自己会合に与える影響を明らかにした。



化合物 **1** と **1_{mono}** は CH アリール化を鍵反応として合成に成功した。**1** と **1_{mono}** と **2** の温度可変 ¹H NMR 測定を重クロロホルム中、同濃度条件で測定した。50 °C から -10 °C まで冷却すると **1** と **1_{mono}** の芳香族およびアミドプロトンはそれぞれ高磁場および低磁場シフトし自己会合が生じた一方で、**2** の芳香族プロトンはほとんどシフトせず会合体がほとんど生じなかった。これは、**1** と **1_{mono}** の会合能がアミドの水素結合により、**2** よりも高くなっていることを示している。また、**1** ではアミドプロトンと芳香族プロトンのシフト変化が同程度であったが、**1_{mono}** ではアミドプロトンの方が顕著であった。このことから、**1** では水素結合と π スタッキングがともに有効に働いている一方、**1_{mono}** では水素結合の方が優先的に働いていると考えられる。また、**1** と **2** の 1 : 1 混合溶液の温度可変 ¹H NMR スペクトル測定により、**1** に **2** は互いに相互作用せず、ほとんど **1** のみからなる会合体が生じることが分かった。



1: X = NH **2:** X = O



1_{mono}

[1] *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3115–3128.

[2] *Chem. Asian J.* **2021**, in press.