

嵩高い置換基をもつチアカリックス[4]ジチエノチオフェン誘導体の合成と機能

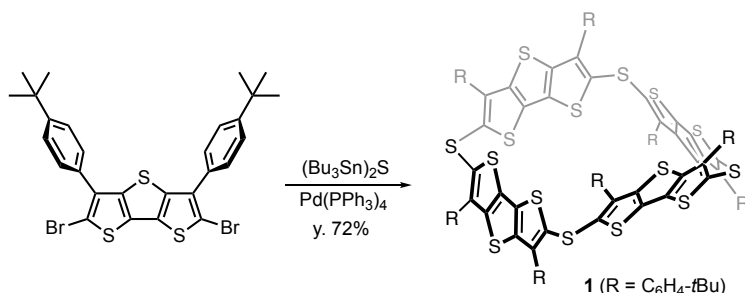
(北里大院理¹・北里大理²・産総研³) ○長谷川 真士¹・廣川巧²・真崎康博¹・加藤南³

Synthesis and Properties of Thiacalix[4]dithienothiophene derivative Having Bulky Substituents (¹Graduate School of Science, Kitasato University, ²School of Science, Kitasato University, ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ○Masashi Hasegawa,¹ Takumi Hirokawa,² Yasuhiro Mazaki¹, and Minami Kato³

Thiacalix[4]dithienothiophene (DTT) with bulky substituents was successfully prepared via a one-pot cyclization reaction. A Pd-catalyzed coupling of dibromo DTT derivatives and $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{S}$ afforded the cyclic compounds in high yield (72%). X-ray analysis revealed that the macrocycle forms an angular geometry consisting of two sets of vertical and horizontal DTT pairs. This molecular conformation was attained by the intermolecular $\text{S}\cdots\pi$ interactions, and led to a channel structure along the stacking direction. In this presentation, we will present further structural details and electronic properties.

Keywords : Thiacalix[n]arene, Thiophene, Porous materials, Macrocycles

我々はこれまでにチアカリックスアレーンの芳香環部位がジチエノチオフェン(DTT)に置き換わったチアカリックス[n]DTTの効率的な合成法を報告している。本研究ではこの反応を応用し、トリ-*n*-ブチルフェニル基を持つ新しいチアカリックス[4]DTT(**1**)の合成した(Scheme 1)。化合物**1**はPd触媒存在下、対応するジブロモ前駆体と $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{S}$ のカップリング反応により一段階で得た(74%)。化合物**1**は結晶中で向かい合った2枚のDTT環が中央の空孔に対してそれぞれ垂直及び水平方向に配向し、中央の空洞部は積層により一次元チャンネル構造を形成していることがわかった。分子軌道計算によると、結晶中の構造は不安定であることが示唆され、結晶中のスタッキングがチャンネル構造の安定化に寄与している。本発表ではこれらの構造評価の詳細に加えて、酸化還元及び機能開拓について報告する。



Scheme 1. Synthesis of **1**

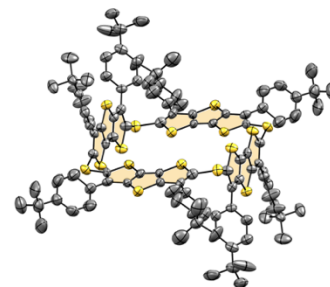


Figure 1. OR of **1**

- 1) 有機合成化学協会誌、**2020**, 78, 1066–1075.