

5,7,12,14-テトラチアペンタセンから構成されるフープ状分子の合成と構造

(北里大院理) ○上田 将史・真崎 康博

Synthesis and Structure of Hoop-shaped Molecule Consisting of 5,7,12,14-Tetrathiapentacene
(Graduate School of Science, Kitasato University) ○Masafumi Ueda and Yasuhiro Mazaki

Molecular hoops consisting of heteroatoms have attracted significant attention due to their attractive frameworks and assemblies and the unique physical properties conferred by the heteroatoms. Among them, sulfur-embedded series have demonstrated selective molecular recognition due to their hoop-shaped geometries and redox properties resulting from the electron donation ability of the sulfur atoms. Therefore, in this study, we designed a dimeric macrocycle (**1**) consisting of 5,7,12,14-tetrathiapentacene (TTP) linked by sulfur.

Bis(methylsulfinyl)benzene derivative (**2**), which was prepared from 1,3-dichlorobenzene in 5-steps, was reacted with 4,4'-thiobisbenzenethiol **3** under diluted condition to produce thiaca[6]arene analog with 27% yield (Scheme 1). Subsequently, the target cyclic dimer **1** was successfully synthesized in 24% yield applying acid-induced intramolecular condensation. X-ray crystal structure analysis revealed that two TTP unit of **1** adopt tub-form. Furthermore, **1** formed a honeycomb structure with columnar stacking.

Keywords : Honeycomb Structure; Hoop-shaped Molecule; Molecular Tiling; 5,7,12,14-Tetrathiapentacene

ヘテロ原子を含む分子ナノフープ類は特異な大環状構造や自己凝集体に加え、ヘテロ原子から付与される物理的性質に注目が集まっている。特に、硫黄原子を組み込んだ系は硫黄のドナー性に基づく酸化還元能や大環状骨格に由来する分子認識などの性質に興味を持たれる。そこで今回我々は、チアアセン類の一種である 5,7,12,14-テトラチアペンタセン(TTP)を硫黄によって架橋した新規環状二量体(**1**)を設計した。

1,3-ジクロロベンゼンから 5 段階の反応を経て得られたビスメチルスルフィニルベンゼン誘導体 **2** と 4,4'-チオビスベンゼンチオール(**3**)を希釈条件下で反応させることにより、チアカリックス[6]アレーン類縁体(**4**)を 27%の収率で得た(Scheme 1)。続いて、酸によって誘起される分子内縮合反応を適用することで目的化合物 **1** を 24%の収率で得ることに成功した。環状二量体 **1** の TTP 部位は舟形配座をとっていることを X 線結晶構造解析から明らかにした。加えて、六角形構造に基づいたカラム積層を伴うハニカム構造となっていた。その他の詳細については当日報告する。

Scheme 1

