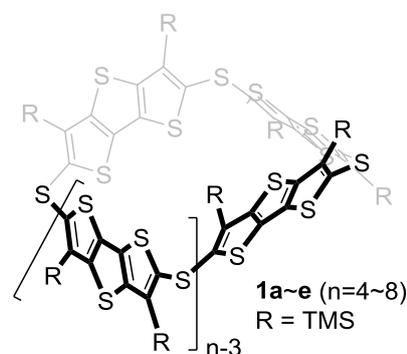


酸化還元活性な π 共役分子からなる新規大環状化合物の
効率的合成および性質
分子科学専攻 分子機能化学
DS-12901 井上 亮太

【緒言】近年、シクロパラフェニレン(CPP)をはじめとする三次元環状オリゴアレーン類が、曲面状の共役系や大きな内部空孔を有する等の特徴から盛んに研究されている。一方でベンゼン環以外の芳香環、例えば容易な電子授受が期待できるチオフェン環を用いた同様の三次元環状分子は、その酸化還元挙動や電子物性が興味深いものの報告例は少ない。我々は、ジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェンを硫黄原子で架橋した大環状化合物 **1** を合成し、それらの構造や酸化還元特性、包接能について調査した。



【結果・考察】環状体 **1** は、2,6-ジブロモジチエノ[3,2-*b*:2',3'-*d*]チオフェン誘導体とビス(トリブチルスズ)スルフィドの Stille クロスカップリングを行うことで合成した。反応混合物から四~八量体 **1a~e** までを単離し、各種スペクトルより同定した。環化の総収率は約 75% であり、一段階で行う環化反応としては非常に良好であった。四量体 **1a**、五量体 **1b** に関しては X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした。

四量体 **1a** は一辺が約 9 Å のシクロブタン様の対称性の高い構造をとり、分子間に出来た空間に再結晶溶媒であるクロロベンゼンを 4 分子内包していた。一方、**1b** は約 12 Å の空孔を有する envelope 型の構造であり、結晶中の分子間にも広い空間が存在するが、それぞれには溶媒分子は取り込まれていなかった。

化合物 **1a~d** の CV 及び DPV を測定した結果、それぞれ 3 段階、5 段階、6 段階、6 段階の可逆的な酸化還元波が観測され、複数の酸化種の存在が示唆された。また分光電気化学的測定からも、酸化状態において架橋部位の硫黄原子を介して電荷が環状に非局在化していることが示唆された。

最後に、クロロベンゼン中における **1a~c** とフラレン C₆₀, C₇₀ との会合挙動について調査した。**1b** 及び **1c** は、いずれも 1:1 の錯形成を行うことがわかり、その会合定数はそれぞれ 10³~10⁴ M⁻¹, 10⁴~10⁵ M⁻¹ であった。一方、四量体 **1a** はフラレンとの錯体が難溶性のため溶液物性の評価が困難だったが、単結晶の作製に成功した。X 線結晶構造解析によれば、**1a** は 1 分子につき 2 つの C₆₀ を包接していることがわかった(Figure 1)。また、結晶中で C₆₀ は結晶軸に沿って、秩序正しく配列していた。

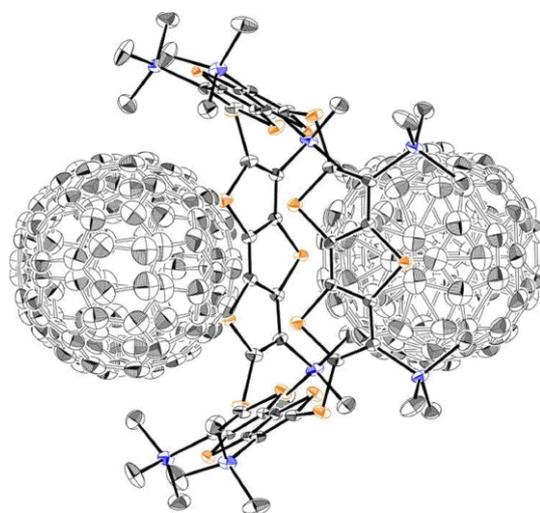


Figure 1 Structure of **1a**@2C₆₀ (Solvent molecules are omitted.)