

チアントレンを基盤としたチアカリックス[n]アレーン類の合成と構造、性質

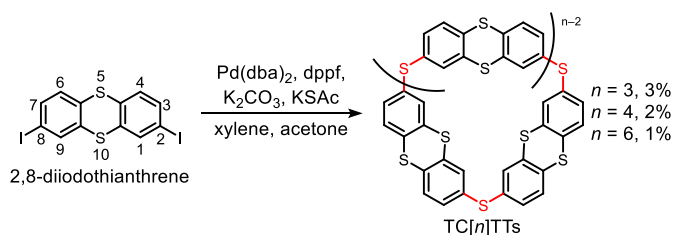
(北里大院理) ○磯崎 萌・上田将史・真崎康博

Synthesis, structures, and properties of thianthrene-based thiacalix[n]arenes (*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Moe Isozaki, Masafumi Ueda, Yasuhiro Mazaki

Thianthrene-based macrocycles are of interest from the viewpoints of unique structural and physical properties based on polygonal geometries, whereas synthetic studies have been limited. In this study, we have successfully synthesized thiacalix[n]arene derivatives, in which thianthrene units are bridged by sulfur atoms at 2,8-positions (thiacalix[n]-2,8-thianthrenes (TC[n]TTs)) and reported the structures and some physical properties of TC[n]TTs. Intermolecular Pd-mediated bridging reaction with KSac of 2,8-diiodothianthrene prepared from 2-iodoaniline afforded the targets TC[n]TTs (Scheme 1: $n = 3$ (3%), 4 (2%), 6 (1%)). X-ray crystallography revealed that the structures of TC[3]TT and TC[4]TT adopted unique hexagonal and concave octagonal geometries, respectively. In the crystal structure, these compounds exhibited honeycomb-type molecular tiling and columnar stacking because of their polygonal framework (Figure 1). Their porous channels included solvent molecules, such as CS₂ and CHCl₃; these thianthrene-based macrocycles exhibited unique host-guest properties due to polygonal inner cavity.

Keywords : Macrocycle; Thiacalixthianthrene; Inclusion

チアントレン骨格を構成単位とした大環状分子は、多角形構造に基づいた特異な性質に興味を持たれるものの、合成の困難さから報告例は限られている。そこで、本研究では、チアントレンの2,8位を硫黄で架橋したチアカリックスアレーン誘導体の合成を行った。2-ヨードアニリンから調整した2,8-ジヨードチアントレンにチオ酢酸カリウムとPd(dba)₂を用いたカップリング反応を適用することで、目的とするチアカリックス[n]チアントレン(TC[n]TTs, $n = 3$ (3%), 4 (2%), 6 (1%))を得ることに成功した(Scheme 1)。単結晶X線構造解析から、TC[3]TTは六角形構造を、TC[4]TTは歪んだ八角形構造をとっており、ハニカム様式の分子タイリングおよびコラムナー積層をとることが明らかになった(Figure 1)。結晶中の多孔質チャネルにはそれぞれ二硫化炭素やクロロホルムなどの溶媒分子が包接されており、多角形の内部空孔に由来した特異なホストゲスト特性を示した。その他、詳細な性質については当日報告する。



Scheme 1. Synthesis of TC[n]TTs.

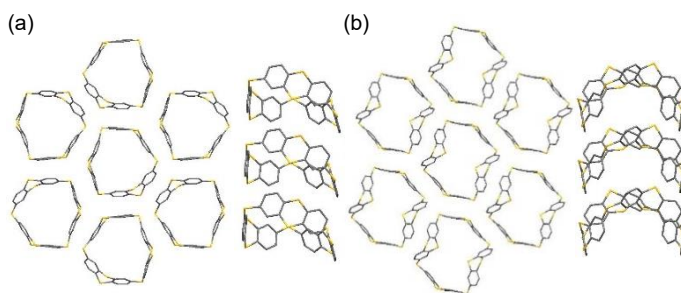


Figure 1. Crystal structures of (a) TC[3]TT and (b) TC[4]TT.