

環状シクロペンタジチオフェンオリゴマーの集合構造と性質

(京大院工¹・金沢大 WPI-NanoLSI²) ○大谷 俊介¹・村上 敬一郎¹・加藤 研一¹・生越 友樹^{1,2}

Self-Assembly Structures and Properties of Cyclic Cyclopentadithiophene Oligomers

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-Nano Life Science Institute, Kanazawa University)

○Shunsuke Ohtani,¹ Keiichiro Murakami,¹ Kenichi Kato,¹ Tomoki Ogoshi^{1,2}

A chalcogen bond is an attractive interaction in which the electron-deficient regions of a chalcogen atom act as electrophilic species, interacting with nucleophilic species such as anions and lone pairs (Figure 1). This electron-deficient region is called a σ -hole. Although chalcogen bonds are similar to halogen bonds, the binary valence of chalcogens leads to two σ -holes, which is totally different from the halogens that exhibit only one sigma-hole. This unique characteristic enables multiple interactions, offering significant advantages in the construction of supramolecular assemblies.

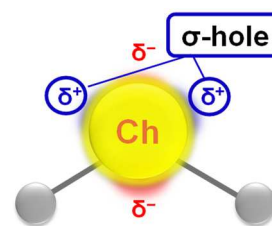


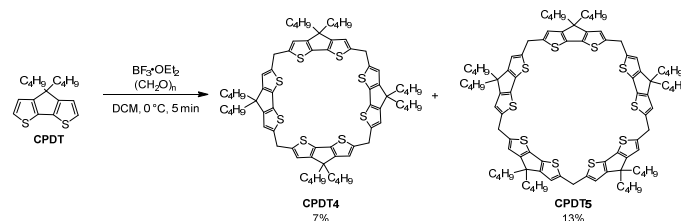
Figure 1. σ -holes on chalcogen atom.

Cyclopentadithiophene (CPDT) is an aromatic compound where two thiophene rings are fused by a methylene bridge. In this study, we synthesized two cyclic CPDT oligomers (CPDT4 and CPDT5, Scheme 1) and investigated the chalcogen bond formation between the cyclic scaffolds. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that while no chalcogen bond was observed in CPDT4, CPDT5 showed a dimeric assembly through multiple chalcogen bonds between sulfur atoms (Figure 2).

Keywords : Macrocyclic Molecule; Chalcogen Bond; Luminescent Molecule

カルコゲン結合は、16 族元素であるカルコゲン原子がもつ σ -hole と、アニオンや非共有電子対などの電子豊富な部位との間で働く相互作用である (Figure 1)¹⁾。ハロゲン原子においても同様の相互作用が観測されるが、カルコゲン原子は二つの σ -hole を有しているため、多点での相互作用が可能である。本研究では分子内に硫黄原子を二つ含む芳香族分子であるシクロペンタジチオフェン (CPDT) をモノマーとした環状オリゴマーを合成し、カルコゲン結合に基づく自己集合構造を調査した。CPDT に対して Friedel–Crafts アルキル化反応を行なうことで、環状オリゴマー CPDT4、CPDT5 を合成した (Scheme 1)。単結晶構造解析において、CPDT4 についてはカルコゲン結合の形成は確認されなかった一方で、CPDT5 については、多点でカルコゲン結合が働くことで二量体構造が形成されることが明らかになった (Figure 2)。

1) Cavallo, G *et al.* *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2697–2702.



Scheme 1. Synthetic route of CPDT4 and CPDT5.

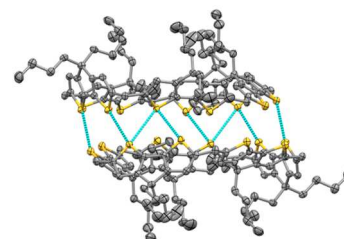


Figure 2. Thermal ellipsoid (probability level 50%) of the dimer structure of CPDT5 (gray, carbon; yellow, sulfur). Blue lines indicate short contacts between sulfur atoms.