

硫黄元素を導入した環状分子の合成と特性評価

Synthesis and Property Evaluation of Sulfur-Containing Macrocycles

京都大学大学院工学研究科 合成・生物化学専攻 大谷 俊介

研究成果概要

ブチル基を有するシクロペンタジチオフェン (CPDT) をモノマーとしてFriedel–Craftsアルキル化反応を行ったところ、環状5量体**BuS[5]A**が得られた。単結晶X線構造解析の結果、**BuS[5]A**は2分子が互いに向かい合って集合し、二量体構造を形成していることが分かった。この二量体では、計12か所のS...S相互作用が観測され、構造の安定化に寄与していることが明らかになった (Figure 1)。この二量体形成の要因として環状分子のコンホメーション安定性の違いにあると考えた。全てのCPDTユニットが同一方向を向くコンホメーション (All-Up) と、5つのうち3つが上向き、2つが下向きとなるコンホメーション (1,3-Alt) について、Gaussian 16を用いて構造最適化を行い、両者のエネルギーを比較した (Figure 2)。その結果、結晶構造で観測されたAll-Upコンホメーションが1,3-Altコンホメーションよりも安定であることが示された。一方、ブチル基をメチル基に置換した**MeS[5]A**では、逆に1,3-Altコンホメーションの方が安定であった。以上より、結晶中では環内部でのアルキル鎖同士の相互作用がエンタルピー的にAll-Upコンホメーションを安定化し、その結果として二量体構造の形成を促進している可能性が示唆された。本研究で行った量子化学計算は、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを用いて実施した。

発表論文 (謝辞あり)

Ohtani, S.; Murakami, K.; Nakaguchi, K.; Kato, K.; Koo, Y.; Seki, S.; Ogoshi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 24793–24800.

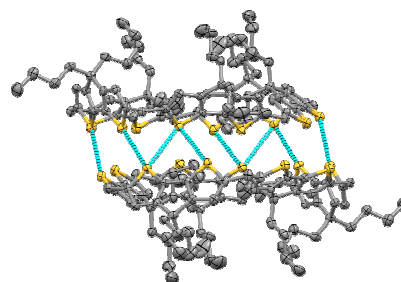


Figure 1. Thermal ellipsoid (probability level 50%) of the dimer structure of **BuS[5]A** (gray, carbon; yellow, sulfur). Blue lines indicate short contacts between sulfur atoms.

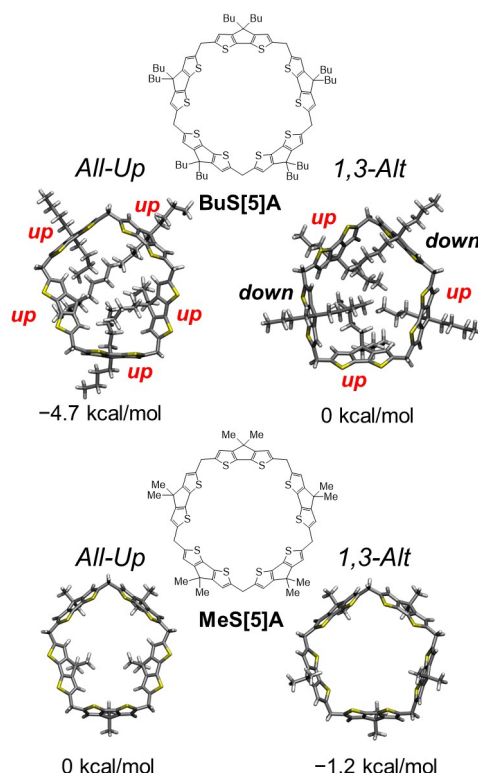


Figure 2. Chemical structures and optimized geometries calculated at ω b97X-D/6-31G(d,p) level of **BuS[5]A** and **MeS[5]A**.