

## ベンゼンヘキサチオールとそのジスルフィド体の単結晶構造 Single-crystal structures of benzenehexathiol and its disulfide forms

千葉湧太<sup>1</sup>, 田邊辰平<sup>1</sup>, 小泉和真<sup>1</sup>, 豊田良順<sup>1</sup>, 井口弘章<sup>2</sup>, 高石慎也<sup>1</sup>, 坂本良太<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科化学専攻, 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

<sup>2</sup> 名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻, 〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

Yuta Chiba,<sup>1</sup> Tappei Tanabe,<sup>1</sup> Kazuma Koizumi,<sup>1</sup>

Ryojun Toyoda,<sup>1</sup> Hiroaki Iguchi,<sup>2</sup> Shinya Takaishi,<sup>1</sup> and Ryota Sakamoto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, 6-3 Aramaki Aza-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

<sup>2</sup> Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

### 1 はじめに

ベンゼン環に 6 つのチオール基を有するベンゼンヘキサチオール (BHT) は、多核ジチオレン錯体を形成する架橋配位子として機能し、高伝導性二次元配位高分子の合成に利用されてきた。さらに、ジスルフィド結合を多点で形成できるオリゴチオールとして、動的共有結合材料への応用が期待される。しかしながら BHT は化学的に不安定であるため、BHT 同士のジスルフィド架橋オリゴマーだけでなく、BHT のみからなる単結晶の構造解析すら行われていなかった。本研究では、空気酸化を防ぐことにより BHT の単結晶を作成し、X 線結晶構造解析によりその分子構造を解明した。さらに弱塩基存在下で結晶化させることで、中途半端な酸化状態に制御し、分子間にジスルフィド結合をもつ BHT 二量体の構造を明らかにした。

### 2 実験

BHT のジクロロメタン溶液を窒素雰囲気下で徐々に蒸発させることで、酸化されていない BHT を結晶化させることに成功した。また、テトラヒドロフランにイミダゾールと BHT を溶かし、エーテル蒸気を徐々に拡散することで、BHT 一分子とイミダゾール 4 分子からなる塩 BHT·4im が得られた。さらにテトラブチルアンモニウムフルオリド水溶液に BHT を溶かし、エタノールを添加させて大気下で静置させたところ、BHT 間に二本のジスルフィド結合を有する二量体 BHT<sub>2</sub> が 2 つの TBA イオンと結晶化した塩 BHT<sub>2</sub>·2TBA を得た。単結晶 X 線回折測定により、これらの結晶構造および分子間相互作用を調べた。

### 3 結果および考察

単結晶 X 線構造解析の結果を図 1 に示す。BHT 結晶では、水素結合と  $\pi$  積層により BHT は 1 次元カラムを形成しており、 $\pi$  積層間距離は 3.540(4) Å であった。一方 BHT·4im では、BHT は 4 分子のイミダ

ゾールによって架橋され、一次元の水素結合鎖を成していた。ディスオーダーしたチオール基が観測され、5%の占有率で隣接した BHT 間でジスルフィド結合を形成していた。さらに BHT<sub>2</sub>·2TBA では、大気下での酸化を受けて BHT の 2 箇所のチオール基が酸化された。このように一部のチオール基のみがジスルフィド結合を形成したのは、弱塩基による弱いプロトン引き抜きにより BHT が穏やかな酸化を受けやすくなったためと考えられる。

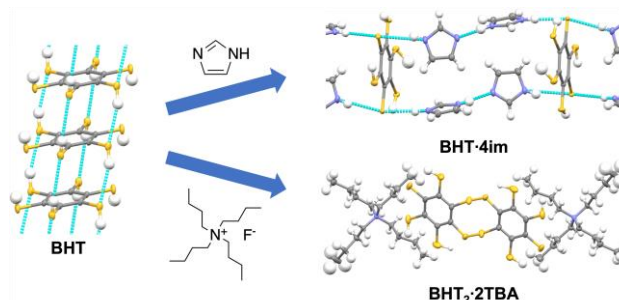


図 1 : BHT 単量体および二量体の結晶構造

### 4 まとめ

本研究では BHT の酸化状態が塩基の添加や結晶化におけるガス雰囲気によって制御され、ジスルフィド結合により多様な分子構造を形成できることが明らかとなった。今後のジスルフィド結合による動的材料の精密な分子設計において、酸化状態を制御するための指針となることが期待される。

### 参考文献

[1] Y. Chiba *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*, 11731–11736.

\*ryota.sakamoto.e3@tohoku.ac.jp