

環状（ビニレンーチエニレン）4量体の合成とそのカチオン種の性質

(横国大院環境情報¹・都立大院理²) ○大窪 啓嵩¹・大谷 裕之¹・伊與田 正彦²

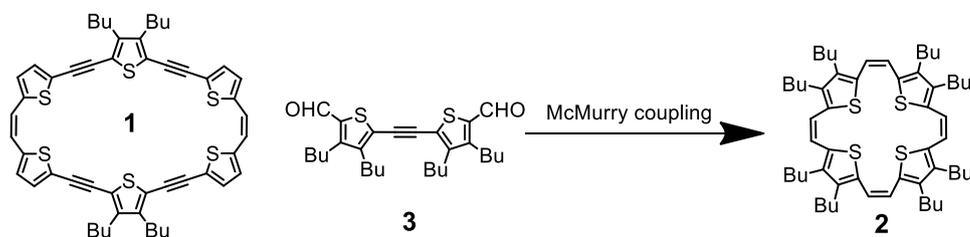
Synthesis and properties of cyclic vinylene-thienylene tetramer and its cation species (¹Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, ²Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Hirotaka Okubo,¹ Hiroyuki Otani,¹ Masahiko Iyoda²

π -Extended macrocyclic oligothiophenes containing vinylene and ethynylene bridges have attracted considerable attention, because of their cyclic conjugation and donor properties. Especially as for their cationic species, the radical cation of butyl-substituted cyclic oligothiophene hexamer **1** was reported to form π -dimer in dichloromethane. Now, we synthesized cyclic vinylene-thienylene tetramer **2** by using McMurry coupling of **3** and investigated properties of the cationic species. We will report the properties of $2^{\bullet+}$ and 2^{2+} in detail.

Keywords : Cyclic vinylene-thienylene oligomer; unusual McMurry coupling; Cyclic Conjugation; Radical cation; Dication

ビニレンとエチニレンで π 拡張した環状オリゴチオフェンは、それらの周辺環状共役とドナー特性に興味を持たれる。特にその酸化種の環状共役と電子物性について、ブチル置換環状6量体 **1** のラジカルカチオンが塩化メチレン中で π ダイマーを形成する旨の興味深い報告がなされた¹⁾。そこで、ビニレンーチエニレン単位を環状に連結した4量体 **2** を合成し、その酸化種の性質を調査した

目的化合物 **2** は、対応するジアルデヒド **3** のエチニレン結合の還元を伴う McMurry 反応によって合成した。**2** のサイクリックボルタモグラムから二電子一段階 ($E_{1/2} = 0.24$ V) の酸化還元過程が観測され、電気化学的酸化によりラジカルカチオン状態は不安定であり、 22π 電子系のジカチオン状態は安定であることが示唆された。また銀試薬を用いた **2** の化学的酸化についてはその吸収スペクトルから、1当量の酸化剤を添加するとニュートラル、ラジカルカチオン、ジカチオンの三状態が系内で共存していると推測された。現在、**2** の酸化種のさらなる性質について調査を行っており、その詳細についても併せて報告する。



1) T. Fujiwara, A. Muranaka, T. Nishinaga, S. Aoyagi, N. Kobayashi, M. Uchiyama, H. Otani, M. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5933-5937