

フェニル置換大環状オリゴチオフェン 4 量体および 6 量体の合成と固体状態の構造

(横浜国大院・環境情報¹、首都大院・理²) ○渡部 裕太¹・高鹿 聖崇¹・大谷 裕之¹・伊與田 正彦²

Synthesis and solid-state structures of macrocyclic oligothiophene 4-mer and 6-mer (¹Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, ²Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University) ○Yuhta Watanabe,¹ Masataka Takashika,¹ Hiroyuki Otani,¹ Masahiko Iyoda,²

π -Extended macrocyclic oligothiophenes containing vinylene and ethynylene bridges possess a medium to large inner cavity, and therefore, these macrocycles show unique solid structures different from unsubstituted small macrocycles. In this presentation, we report the synthesis and solid state structures of phenyl-substituted macrocyclic oligothiophene tetramer and hexamer. We compared optical properties of the tetramer and hexamer, together with morphological changes of these cyclic oligomers.

Keywords : *Macrocyclic oligothiophenes, Vinylene and ethynylene bridges, Cyclic tetramer, Cyclic hexamer, Morphological changes*

ビニレンおよびエチニレンで π 拡張した大環状オリゴチオフェンは、分子の持つ内部空孔と置換基の相互作用によって無置換体とは異なる固体状態を形成し、それが分子の多機能性の発現に関与するという特徴をもつ。今回、我々はフェニル置換大環状オリゴチオフェン 4 量体 (**1** および **2**) を合成して、その溶液中と固体状態での光学特性の変化および固体状態のモルフォロジーの多様性をすでに合成が報告されている 6 量体 (**4**)¹⁾ と比較検討したので報告する (Figure 1)。

フェニル置換大環状オリゴチオフェン 4 量体 (**1** および **2**) の合成は、対応するジアルデヒド **3** の McMurry 反応を用いて行った。**3** の McMurry 反応の条件を変えることによって、**1** および **2** は選択的に合成できる²⁾。**1** および **2** は橙色結晶として得られ、その固体の色は濃縮する溶媒によって変化することから固体状態のモルフォロジーの多様性が示唆された。現在、**1** および **2** の光学特性と結晶構造を調べており、固体状態のモルフォロジーの詳細を発表する。

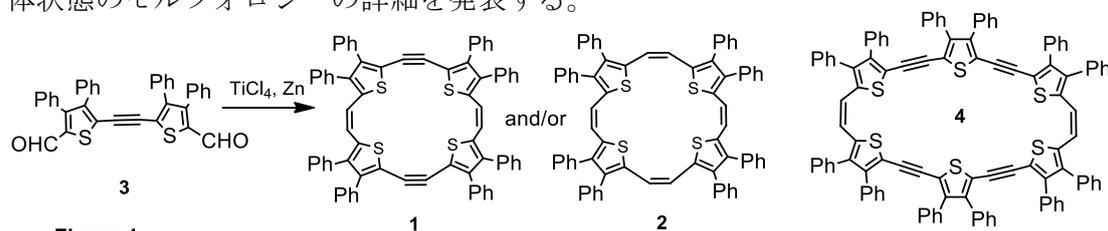


Figure 1

1) M. Iyoda, M. Takashika, M. Hasegawa, H. Otani, S. Mizuno, K. Miwa, W. Kariya, T. Fujiwara, H. Shimizu, S. Aoyagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13662-13666.

2) K. Shirahata, M. Takashika, K. Hirabayashi, M. Hasegawa, H. Otani, K. Yamamoto, Y. Ie, T. Shimizu, S. Aoyagi, M. Iyoda, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 302-309.