

環状インドール四量体の合成と酸化還元特性及び反芳香族性の評価

(静岡大工¹⁾) ○廣瀬 瞭¹・藤本 圭佑¹・高橋 雅樹¹

Synthesis of Cyclic Tetraindole and Evaluation of Its Redox Activity and Antiaromaticity
(¹*Faculty of Engineering, Shizuoka University*) ○Ryo Hirose,¹ Keisuke Fujimoto,¹ Masaki Takahashi¹

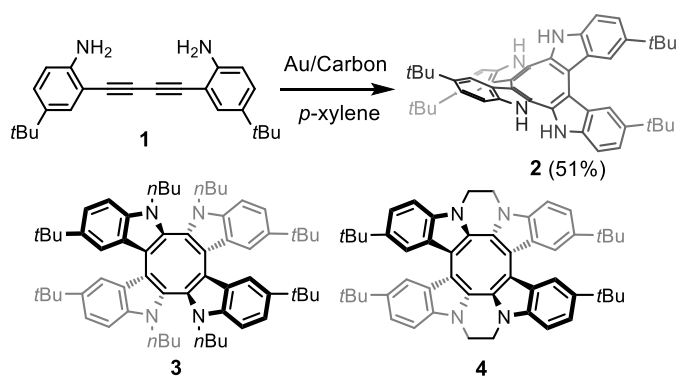
Cyclooctatetraene (COT), a representative $4n\pi$ electronic system, exhibits weak antiaromaticity due to boat-like distortion. However, its antiaromaticity increases as the planarity of the COT ring improves. Therefore, structural control of COT derivatives is useful for developing functional materials with unique properties derived from antiaromaticity.

In this study, we developed a cyclic tetraindole **2** containing a central COT ring through the multiple cyclization of alkynylaniline derivative **1**. Furthermore, *N*-alkylation successfully led to the synthesis of derivative **3** with a more extent of distortion, and derivative **4** with an enhanced planarity. These compounds exhibited significantly different degrees of planarity, with the dihedral angles between adjacent indole units ranging from 36° to 62°. Furthermore, spectroscopic and electrochemical analyses revealed that properties arising from antiaromaticity became more pronounced with improved planarity.

Keywords : Indole; Cyclooctatetraene; Redox Activity; Antiaromaticity; Cyclization

代表的な $4n\pi$ 電子系であるシクロオクタテトラエン(COT)は舟形ひずみに起因した弱い反芳香族性を示す一方で、平面性の向上とともに COT 環の反芳香族性は増大する¹⁾。そのため、COT 誘導体の構造制御は反芳香族性に由来する特異的な電子的特性および酸化還元特性を有する機能性材料の開発に有用である。

本研究では、金/活性炭触媒を用いたアルキニルアニリン誘導体 **1** の多重環化反応により、中央に COT 環を有するインドール四量体 **2** を開発した。また、*N*-アルキル化反応により、立体障害によりひずみが増大した誘導体 **3** および構造固定により平面性が向上した誘導体 **4** の合成に成功した。これらの化合物の平面性を隣り合うインドール間の二面角で評価したところ、36-62° の範囲で大きく変化することがわかった。さらに、各種分光測定および電気化学測定の結果、平面性の向上とともに反芳香族性に由来する性質が強く現れることが明らかとなった。



1) T. Nishinaga, et al., *Symmetry*, **2010**, 2, 76-97.