

5,9-直接結合型環状ピレン多量体の合成

(奈良先端大先端科技¹) ○黒崎 濤¹・山田 容子¹・荒谷 直樹¹

Synthesis of 5,9-cyclopyrenylene oligomers (¹*Division of Science and Technology, Nara Institute of Science and Technology*) ○Ryo Kurosaki,¹ Hiroko Yamada,¹ Naoki Aratani¹

Ni-mediated coupling of a 5,9-diiodopyrene gave a series of directly-linked cyclic pyrene hexamer, heptamer, and octamer in one-pot reaction. All the macrocyclic products as synthesized were assigned as *C_s*-symmetric structures, judging from their ¹H NMR spectra. The structure of cyclic pyrene hexamer was confirmed by single crystal X-ray analysis. This low symmetric structure was converted into high symmetric conformation up on heating.

Keywords : Pyrene; Cyclopyrenylene; Atropisomer

芳香族炭化水素で形成する大環状分子は特異な構造をもつナノカーボンであり、有機エレクトロニクス材料への応用も期待されている。これまでに我々は、Ni(cod)₂を用いた 1,8-ジブロモピレンのカップリング反応により、1,8 位直接結合型環状ピレン多量体を合成し、それぞれの環サイズに応じて独自の特性を明らかにしている^[1-3]。

今回、Ni(cod)₂を用いた 5,9-ジヨードピレンのカップリング反応により、一段階で一連の 5,9-直接結合型環状ピレン 6 量体、7 量体および 8 量体を合成することに成功した (**Scheme 1**)。合成直後の環状 6 量体は、¹H NMR および単結晶 X 線構造解析より *C_s* 対称性をもつことを明らかにした。興味深いことに、この低対称の 6 量体は固体状態で 260°C で加熱することで、徐々に *D_{3d}* 対称性をもつ構造へと変換した (**Figure 1**)。環状 7 量体および 8 量体も同様に、加熱による構造変換を確認した。

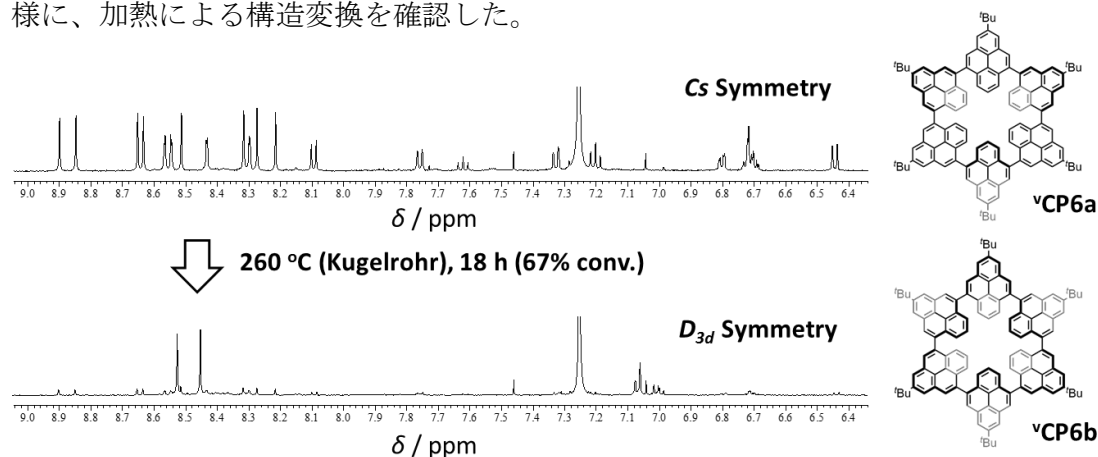
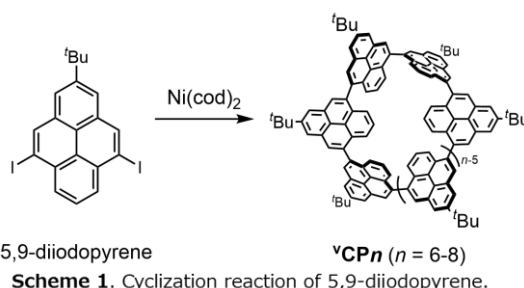


Figure 1. Structural change of ^vCP6 up on heating. (¹H NMR spectra in CDCl₃)

[1] R. Kurosaki, et al. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6785–6790. [2] R. Kurosaki, et al. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9618–9621. [3] R. Kurosaki, et al. *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 892–895.