

全てのベンゼン環に 2,5-ジメトキシ基が導入された[6]シクロパラフェニレンの合成とゲスト認識能及び酸化還元特性の調査

(東理大理¹・東京高専物質工²・東工大化生研³) ○成田直生¹・土戸良高¹・井手智仁²・小坂田耕太郎³・河合英敏¹

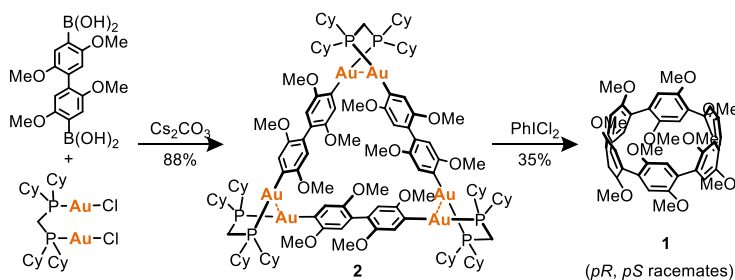
Synthesis, Host-guest, and Redox Properties of Dodecamethoxy[6]cycloparaphenylene (¹Tokyo University of Science, ²National Institute of Technology, Tokyo College, ³Tokyo Institute of Technology) ○Naoki Narita,¹ Yoshitaka Tsuchido,¹ Tomohito Ide,² Kohtaro Osakada,³ Hidetoshi Kawai¹

We have synthesized a novel [6]cycloparaphenylene derivative (**1**) composed of six 1,4-linked 2,5-dimethoxyphenylene rings by using our synthetic method developed for [3n]CPP via a macrocyclic gold complex. Compound **1** complexed with a guest molecule such as alkyl nitriles ($K_a \sim 186 \text{ M}^{-1}$), which was confirmed by ¹H NMR titrations, and single crystal X-ray crystallography. We will also report the redox properties of compound **1**.

Keywords : Cycloparaphenylene; Gold(I) complex; Host-guest chemistry; Redox property

本研究では、最近我々が開発した三角形の大環状金(I)錯体を経由するシクロパラフェニレン(CPP)合成法^[1]を適用することで、全てのベンゼン環の2,5位に電子供与性のメトキシ基を有する新規[6]CPP誘導体 **1** を合成し、超分子ホスト化合物としての機能を調査した。

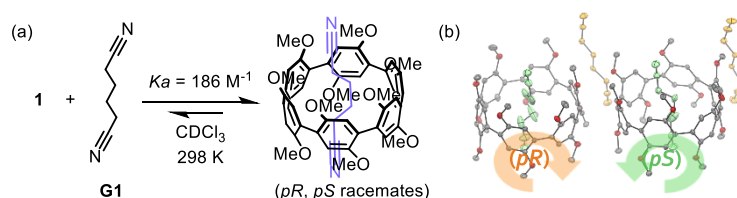
目的化合物 **1** は、2,2',5,5'-テトラメトキシビフェニル-4,4'-ジボロン酸と二核金錯体 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)_2]$ を塩基性条件下で反応させて得られた大環状金錯体



Scheme 1. Synthesis of dodecamethoxy[6]cycloparaphenylene

2 に対し、 PhICl_2 を作用させることで合成に成功した(Scheme 1). X線結晶構造解析により **1** の直径は $8.15 \text{ \AA}$ であることが明らかとなり、アジポニトリル($\text{NC}-(\text{CH}_2)_4\text{-CN}$, **G1**)などに対して有意なゲスト包接能($K_a \sim 186 \text{ M}^{-1}$)を示した(Scheme 2). 興味深いことに、**1** の溶液色は **G1** を包接することで赤色から褐色に変化した。これは分極の少ない

アジポニトリルを内包することによって CPP の電子状態が変化したことを示している。一方、**1** は [6]CPP とは異なる可逆な酸化を起こし、化学酸化



Scheme 2. (a) Formation and (b) crystal structure of inclusion complex

によってカチオンラジカルとジカチオンの生成が確認されたことも併せて報告する。

[1] Y. Tsuchido, K. Osakada *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22928-22932.