ねじれ構造を持つアルケン挿入環状パラフェニレンの合成と物性

（京大化研）○寺林 智昭・茅原 栄一・加藤 立久・山子 茂

Synthesis and properties of twisted alkene-inserted cycloparaphenylenes (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Tomoaki Terabayashi, Eiichi Kayahara, Tatsuhisa Kato, Shigeru Yamago

We report here a new and simple strategy for the synthesis of twisted CPP derivatives (**1**, **2**), and their physical properties. Single crystal X-ray analysis revealed that **1** and **2** have Möbius and Hückel topology. Molecular orbital analysis revealed that the HOMO and LUMO of **1a** are delocalized over the whole molecular, indicating the presence of fully conjugation.

Keywords : Cycloparaphenylene; Twist; Alkene; Conjugation; Radical cation.

環状π共役分子におけるトポロジーの変化は、新たな物性発現の可能性から注目されている。[1] 我々は、曲面環状π共役分子であるシクロパラフェニレン（CPP)の大量合成と物性を報告してきた。[2] しかし、これまでにメビウスあるいは二重ねじれ構造を持つ CPP 誘導体の合成は 3 例に限られている [3]。そこで今回、CPP 骨格にアルケンを挿入することで、ねじれ構造を持つ CPP 誘導体 **1**、**2**（Figure 1）の合成に成功したので報告する。

まず、ジブロモ-*cis*-スチルベン **3**[4] のハロゲン-リチウム交換反応と、続くケトン **4** との反応により、鎖状ユニット **5** を得た(Scheme 1)。続く、分子内環化反応と H_2SnCl_4[2] を用いた還元的芳香族化により、**1a** を合成した。さらに、ホウ素体 **6** と三環性ユニット **7** のカップリング反応から出発し、環サイズを拡大した **1b-c** を合成した。**1a** の単結晶 X 線構造解析(Figure 2a)から、アルケンとパラフェニレン間の二面角は-54°であり、パラフェニレン単位は互いにジグザク構造で配列していた。従って、結晶状態では **1a** はメビウス構造を持つことを確認した。さらに、理論計算により HOMO と LUMO が分子全体に広がっていることから(Figure 2b)、**1a** は共役していることが示唆された。本発表では、**1** と **2** のねじれ構造が与える、光、酸化特性への効果を解明したので併せて報告する。

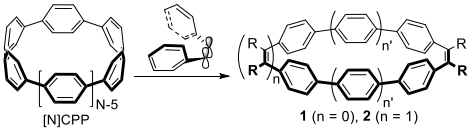
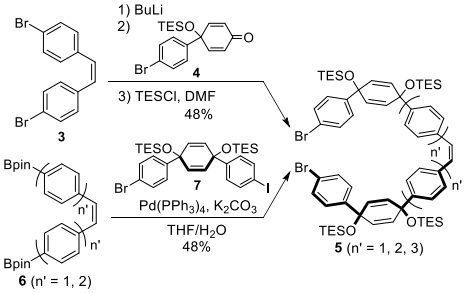


Figure 1. Structures of [N]CPP, **1**, and **2**

Scheme 1. Synthesis of **1**



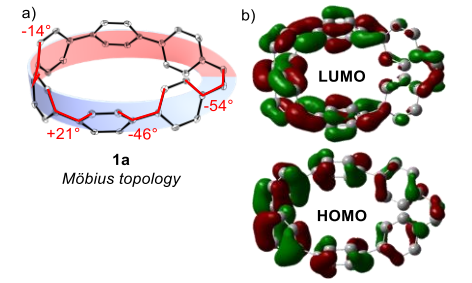


Figure 2. a) Crystal structure of **1a**, **b)** HOMO and LUMO calculated by B3LYP/6-31G*

References:

1. (a) Herges, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 819. (b) Kim, D. *et al. Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2751.
2. Yamago, S. *et al. J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2019**, *77*, 1147.
3. (a)Stępień, M. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7421. (b) Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14955. (c) Yamago, S. *et al. CSJ meeting*, **2019**, 1H1-55. (d) Jasti, R. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8763.
4. Miao, Q. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9003.

© The Chemical Society of Japan