大環状金(I)錯体を鍵中間体としたシクロパラフェニレン類の新規合成法：メカニズムから応用まで

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

A New Synthetic Method for Cycloparaphenylenes via a Macrocyclic Gold(I) Complex: from Mechanism to Application

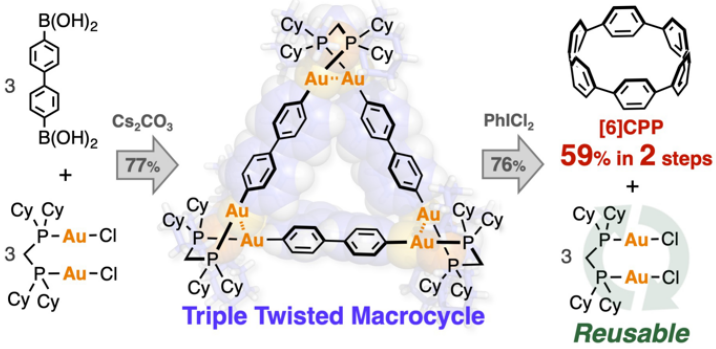
([1]*Tokyo University of Science*, [2]*Tokyo Institute of Technology*, [3]*National Institute of Technology, Tokyo College*) ○Yoshitaka Tsuchido,[1] Naoki Narita,[1] Yohei Tanji,[1] Tomohito Ide,[3] Kohtaro Osakada,[2] Hidetoshi Kawai[1]

The reaction of 4,4'-diphenylene diboronic acid with $[Au_2Cl_2(Cy_2PCH_2PCy_2)]$ produced the triangular hexagold(I) complex, $[Au_2(C_6H_4)_2(Cy_2PCH_2PCy_2)]_3$, which was isolated in 77% yield. The oxidative chlorination of Au complex occurs upon the addition of $PhICl_2$, which afforded [6]CPP in 76% isolated yield (total 59% yield). Detailed procedure, reaction mechanism, and substrate applicability will be mentioned in the presentation.

Keywords: Cycloparaphneylnene, Gold(I) complex, Aurophilicity, Transmetallation.

n 個のベンゼン環がパラ位で連結した大環状有機化合物である[n]シクロパラフェニレン（[n]CPP）は，歪んだ π 共役系に基づく特異な光物性・電気化学的性質を有していることから注目を集めている化合物群である．これまでに歪みの少ない多角形状の環状分子を経由することで，5 から 18 個のベンゼン環から成る CPP の合成が達成されている[1]．一方，最近我々は三角形状の構造を有する大環状六核金(I)-ビフェニレン錯体を経由した[6]CPP の新規合成法の開発に成功した[2]．具体的には，4,4'-ビフェニレンビスボロン酸と二核金錯体$[Au_2Cl_2(Cy_2PCH_2PCy_2)]$を塩基性条件下，1:1 のモル比で反応させたところ，大環状六核金錯体$[Au_2(C_6H_4)_2(Cy_2PCH_2PCy_2)]_3$が選択的に生成した．この錯体に対して 3 倍モル量の $PhICl_2$ を作用させたところ，アリール配位子の C-C 結合形成を伴う還元的脱離が進行し，[6]CPP が生成した（2 段階の総収率 59%）．

本手法は，従来の合成手法と比較して短工程かつ高収率で[6]CPP を得ることができ，さらに二核金錯体はリサイクルすることが出来るため，コスト・環境面でも有用な合成法である．



発表では，本手法の詳細な合成手順，反応メカニズム，さらに基質適用性に関して包括的に述べる．

[1] Review: a) Y. Segawa, K. Itami *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5136-5158; b) R. Jasti *et al. Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6401-6410; c) S. Yamago *et al J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **2019**, *77*, 1147-1158.
[2] Y. Tsuchido, K. Osakada *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22928-22932.

© The Chemical Society of Japan