

## 環状白金錯体を用いた環状パラフェニレンジケトンの直接合成

(京大化研) ○森 隆博・茅原 栄一・加藤 立久・山子 茂

Direct synthesis of cyclic paraphenylene diketones through cyclic platinum complexes  
(Institute for Chemical Research, Kyoto University) ○Takahiro Mori, Eiichi Kayahara,  
Tatsuhisa Kato, Shigeru Yamago

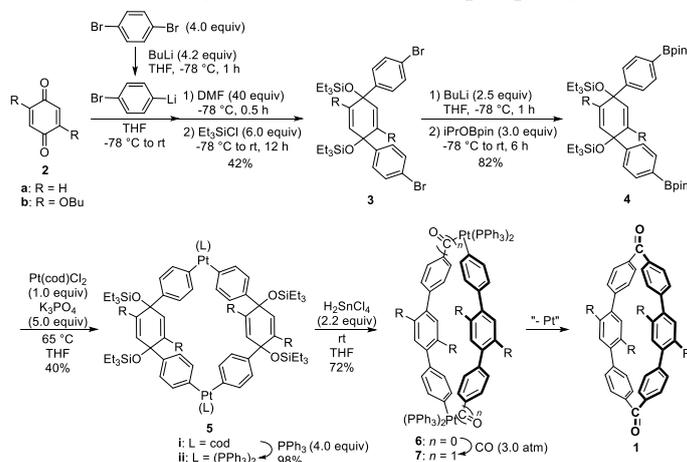
We report an alternative synthetic route of the cyclic paraphenylene diketone **1b** from the U-shaped three-ring unit **4b** having 1,4-bis-(triethylsiloxy)-2,5-cyclohexadiene-1,4-diyl moiety synthesized from dialkoxybenzoquinone **2b**. The platinum-mediated cyclization of **4b**, reductive aromatization of the diyl group by  $\text{H}_2\text{SnCl}_4$ , and subsequent carbonylation afforded acyl platinum complex **7b** in good overall yield. Conversion from **7b** to **1b** is currently under consideration.

**Keywords :** Cycloparaphenylene; Platinum; Ketone; Reductive elimination; Reductive aromatization

環状 $\pi$ 共役分子は、歪んだ環状構造に由来する物性など、興味深い分子群である。我々は新しい環状 $\pi$ 共役分子の合成研究の一環として、シクロパラフェニレン (CPP) の変換反応による、環状パラフェニレンジケトン**1a** ( $\text{R}=\text{H}$ ) の合成をすでに報告している。<sup>1</sup>しかし、CPPの合成に多段階を要するとともに、**1a**の溶解性が低い点が物性解明の妨げであった。そこで本研究では、テトラアルコキシ体**1b** ( $\text{R}=\text{OBU}$ ) を標的分子とし、従来法と反応の順序を変えることで、短段階での合成法の開発について検討を行った(Scheme 1)。

ジアルコキシベンゾキノン**2b**<sup>2</sup>にリチオベンゼンを付加反応させ、中間体であるジオール体をシリル化し三環性ユニット**3b**を42%で得た後、ホウ素化することで**4b**が82%の収率で得られた。続いて、**4b**に $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ を作用させ、環状白金二核錯体**5b**を40%の収率で得た。次に、**5b**に $\text{PPh}_3$ を作用させ配位子交換を行った後、 $\text{H}_2\text{SnCl}_4$ を用いて**5bii**の還元的芳香族化を行ったところ、環状白金二核錯体**6b**が72%で得られた。さらに、**6b**に3気圧の一酸化炭素を作用させたところ、白金アシル錯体**7b**の生成が示唆された。**7b**の白金の還元的脱離による、**1b**の合成について現在検討中である。

**Scheme 1.** New synthetic route of cyclic paraphenylene diketone.



### References:

- 1) Kayahara, E.; Hayashi, T.; Takeuchi, K.; Ozawa, F.; Ashida, K.; Ogoshi, S.; Yamago, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11418.
- 2) Kayahara, E.; Sun, L.; Onishi, H.; Suzuki, K.; Fukushima, T.; Sawada, A.; Kaji, H.; Yamago, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18480-18483.
- 3) Patel, V. K.; Kayahara, E.; Yamago, S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5742.