

環状金錯体を経由した[2]シクロ-4,4'-ビフェニレンスルフィドの合成と構造

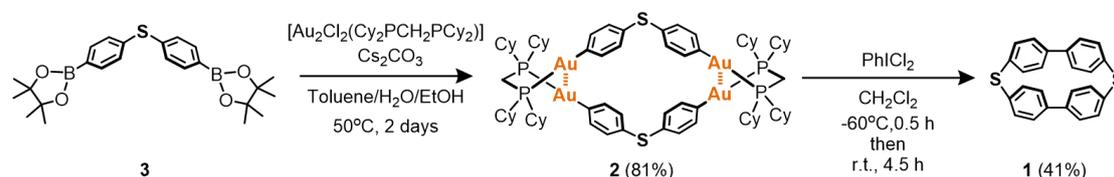
(東理大理¹・東京高専物質工²・東工大化生研³) ○千田 将文¹・土戸 良高¹・井手智仁²・小坂田 耕太郎³・河合 英敏¹

Structure and Synthesis of [2]Cyclo-4,4'-Biphenylene Sulfide via a Macrocyclic Gold(I) Complex (¹Tokyo University of Science, ²National Institute of Technology, Tokyo college, ³Tokyo Institute of Technology) Masafumi Chida¹, Yoshitaka Tsuchido¹, Tomohito Ide², Kotaro Osakada³, Hidetoshi Kawai¹

A sulfur-containing macrocycle (**1**), which two biphenylene groups were connected by a sulfide at the 4,4'-positions, was synthesized by applying our synthetic method developed for cycloparaphenylenes via a macrocyclic gold(I) complex. Compound **1** has strained phenylene groups and narrow angle C-S-C bonds (90°), which was revealed by single crystal X-ray crystallography. The theoretical calculations suggested **1** has an unique π -conjugated system.

Keywords : Sulfur-containing Macrocycle; Cycloparaphenylene; Gold(I) Complex; π -Conjugated System

シクロパラフェニレン(CPP)に代表される湾曲した π 共役系をもつ有機分子は、通常の π 共役分子とは異なる電子状態を示すことが知られている。本研究では、新しい湾曲 π 共役系の構築を目指し、ビフェニレン2分子の4,4'位をスルフィドで架橋した[2]シクロ-4,4'-ビフェニレンスルフィド(**1**)を設計した。湾曲 π 共役系に硫黄を導入することで金属配位や酸化還元能といった機能の付与も期待できる。



目的化合物の合成は、我々が開発した CPP の新規合成法¹⁾を応用することで達成した。具体的にはジフェニルスルフィド誘導体(**3**)と二核金錯体 $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)_2]$ を反応させたところ菱形の大環状金錯体(**2**)が選択的に生成した。この金錯体に対して PhICl_2 を作用させたところアリール配

位子の炭素-炭素結合を伴う還元的脱離が進行し、化合物 **1** を得ることに成功した。得られた化合物 **1** は[8]CPP と同程度までベンゼン環が湾曲しており、さらに非常に狭い C-S-C 結合角(90.9°)を有することが結晶構造より明らかとなった。この狭い結合角に起因して、硫黄原子と芳香環の2つの *ipso* 炭素間との軌道間相互作用の形成が量子化学計算により示唆された。

1) Y. Tsuchido, K. Osakada, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22928.

