

[9]シクロパラフェニレンと大環状ビピリジンからなるカテナン分子の合成

(名大院理¹・中央研究院化学研究所²・名大 WPI-ITbM³) ○石橋 弥泰¹・赤上 諒¹・前川 健久²・八木 亜樹子^{1,3}・伊丹 健一郎^{1,2,3}

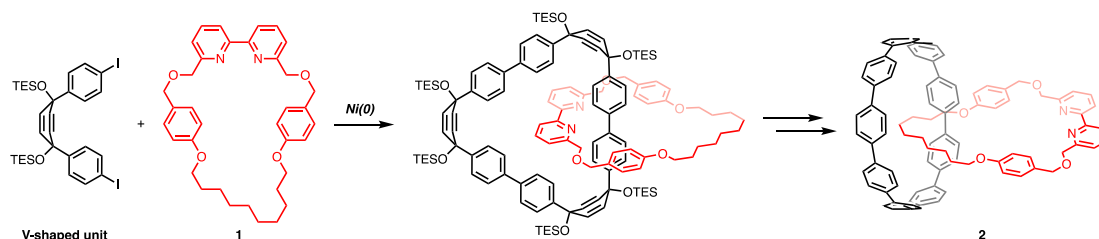
Synthesis of Catenane from [9]Cycloparaphenylene and 2,2'-Bipyridine Macrocycle (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*Institute of Chemistry, Academia Sinica*, ³*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM)*) ○ Hisayasu Ishibashi,¹ Ryo Akagami,¹ Takehisa Maekawa,² Akiko Yagi,^{1,3} Kenichiro Itami^{1,2,3}

Cycloparaphenylene (CPP) is a molecule in which the benzene rings are cyclically linked at the *para* position. Since the first synthesis of CPPs in the late 2000s, a number of CPP derivatives have been synthesized. However, the diversity and synthetic methods for CPP derivatives were very limited. In this work, we have synthesized a catenane consisting of CPP and macrocycle with a bipyridine unit **1**. In 2009, Saito reported the active metal template synthesis of catenane¹. We assumed that a catenane could be obtained by using **1** as a ligand in the macrocyclization of V-shaped unit. Indeed, catenane **2**, consisting of [9]CPP and **1**, was successfully synthesized by nickel-catalyzed Yamamoto coupling reaction, followed by deprotection and reductive aromatization. The bipyridine macrocycle in **2** can be modified in multiple ways leading to the novel modification method for CPP.

Keywords: Cycloparaphenylene; Bipyridine; Catenane

シクロパラフェニレン(CPP)はベンゼン環が環状につながった分子であり、特異な電子的性質を有している。2000年代終盤に CPP の合成が達成されて以降数多くの CPP 誘導体の合成が行われてきたが、そのほとんどが CPP 骨格に対し直接修飾基を有するものであり、また合成法も限られていた。

今回我々は、CPP とビピリジンユニットをもつ大環状化合物 **1** で構成されるカテナン分子の合成を行った。2009年に斎藤らは、active metal template 法を用いたカテナン分子の合成を報告している¹。そこで、CPP 合成で行う V 字型分子の連結反応において、**1** を配位子として用いることでカテナン分子が得られると考えた。実際にニッケル触媒を用いた山本カップリング反応、続く脱保護および還元的芳香族化によって、ベンゼン環 9 個からなる[9]CPP と **1** からなるカテナン分子 **2** を合成することに成功した。**2** における大環状ビピリジンは多様な修飾を施すことができると考えられ、CPP の新たな修飾法の確立が期待される。



- 1) Sato, Y.; Yamasaki, R.; Saito, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 504.