

## メチレン架橋シクロパラフェニレンの合成とサイズ依存的性質の 解明

(名大院理<sup>1</sup>・福州大学<sup>2</sup>・名大 WPI-ITbM<sup>3</sup>) ○河野 英也<sup>1</sup>・Yuanming Li<sup>2</sup>・八木 亜樹子<sup>1,3</sup>・伊丹 健一郎<sup>1,3</sup>

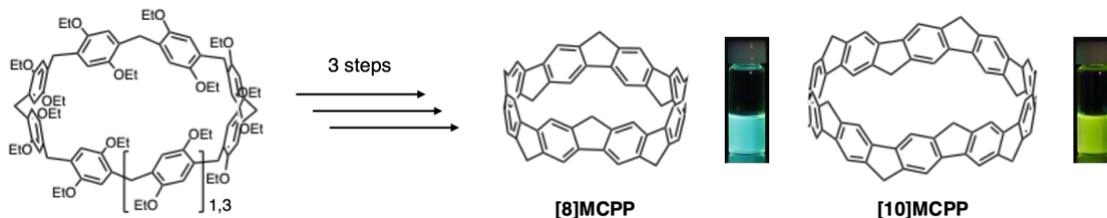
Synthesis and Size-dependent Properties of Methylene-bridged [*n*]Cycloparaphenylene (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>Fuzhou University, <sup>3</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University) ○Hideya Kono,<sup>1</sup> Yuanming Li,<sup>2</sup> Akiko Yagi,<sup>1,3</sup> Kenichiro Itami<sup>1,3</sup>

Cycloparaphenylene (CPP) is a molecule in which the benzene rings are cyclically linked at the *para* position. In 2020, we reported the synthesis of methylene-bridged [6]CPP ([6]MCPP), which is a methylene-bridged nanobelt consisting of six benzene rings<sup>1</sup>. In this work, we have synthesized new sizes of MCPPs, [8]MCPP and [10]MCPP. They were obtained through three-step transformations from pillar[8]arene and pillar[10]arene in 8.2% for [8]MCPP and in 11% for [10]MCPP. The structural and electronic properties of odd-numbered MCPPs were investigated to reveal their size-dependent properties.

**Keywords:** pillararene; cycloparaphenylene; aromatic belts; size-dependent properties

シクロパラフェニレン(CPP)はベンゼン環がパラ位で環状に繋がった分子である。近年、CPPの隣接するベンゼン環を炭素ユニットで架橋した筒状分子(ナノベルト)の合成が隆盛を迎えている。2020年、当研究室はベンゼン環6個から成る[6]CPPをメチレン架橋したナノベルトであるメチレン架橋[6]CPP([6]MCPP)の合成に成功した<sup>[1]</sup>。類似分子である[6]CPPや(6,6)カーボンナノベルト<sup>[2]</sup>と比べて、大きな歪みエネルギーをもつことや小さな分子半径およびHOMO-LUMOギャップをもつことを明らかにしている。

CPP架橋ナノベルトの化学をさらに進展させることを目指し、今回我々は8個および10個のベンゼン環から成る[8]MCPPおよび[10]MCPPの合成を行った。[6]MCPPの合成に倣い、ピラー[8]アレーンおよびピラー[10]アレーンを合成し、3段階の変換を行うことで[8]MCPPを3段階8.2%で、[10]MCPPを11%で合成することに成功した。[10]MCPPの単結晶X線構造解析を行い、[6]MCPPと同様の筒状の楕円構造およびパッキング状態をもつことを明らかにした。またMCPPの<sup>1</sup>H NMRスペクトルや紫外可視および蛍光スペクトルは環サイズに依存して異なることがわかり、量子化学計算を用いてそのサイズ依存的性質を調査した。



[1] Li, Y.; Segawa, Y.; Yagi, A.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12850.

[2] Povie, G.; Segawa, Y.; Nishihara, T.; Miyauchi, Y.; Itami, K. *Science* **2017**, *356*, 172.