

部分フッ素置換シクロパラフェニレンの合成と性質

(名大院理¹・名大 WPI-ITbM²・分子研³・総研大⁴) ○加藤 智紀¹・周戸 大季¹・桑山 元伸²・瀬川 泰知^{3,4}・八木 亜樹子^{1,2}・伊丹健一郎^{1,2}

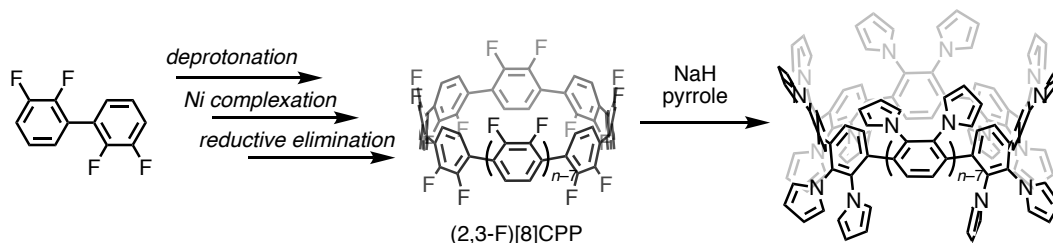
Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Cycloparaphenylenes (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*, ²*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*, ³*Institute for Molecular Science*, ⁴*SOKENDAI*) ○Tomoki Kato,¹ Hiroki Shudo,¹ Motonobu Kuwayama,² Yasutomo Segawa,^{3,4} Akiko Yagi,^{1,2} Kenichiro Itami^{1,2}

Cycloparaphenylene (CPP) is a molecule in which the benzene rings are cyclically linked at the *para* position. In 2021, we successfully synthesized perfluoroCPPs (PF[n]CPPs, $n = 10, 12, 14, 16$), in which all the hydrogen atoms of CPP are replaced by fluorine atoms.¹ PF[n]CPPs are expected to be key molecules for the progress of π -conjugated molecules. In this work, a novel fluorinated CPP, a partially fluorinated CPP (ParFCPP) is synthesized. Through the formation of macrocyclic nickel complex with 2,2',3,3'-tetrafluoro-1,1'-biphenyl, [8]CPP with fluoro groups at the 2 and 3 positions of phenylene units ((2,3-F)[8]CPP) was synthesized. Furthermore, the carbon-fluorine bonds in (2,3-F)[8]CPP have been converted to give a CPP bearing 16 pyrrolyl groups.

Keywords : Fluorine; Cycloparaphenylene

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。我々は2021年、CPPの水素原子が全てフッ素原子に置換された構造をもつパーフルオロCPP (PFCPP)の合成に成功した^[1]。オクタフルオロビフェニルを出発物質に用い、環状ニッケル錯体形成および還元的脱離を行うことで、種々の環サイズのPFCPPを得ている。CPPと比べて大きなHOMO-LUMOギャップをもつことや低温において燐光を発することなどの特性をもち、 π 共役系分子の化学に新展開をもたらす分子として期待されている。

本研究では新たなフルオロCPPとして、CPPの水素原子が部分的にフッ素原子に置換された分子であるpartially fluorinated CPP (ParFCPP)の合成を行った。2,2',3,3'-テトラフルオロ-1,1'-ビフェニルを出発物質に用いて、PFCPP合成と同様に環状ニッケル錯体形成および還元的脱離を行ったところ、全てのベンゼン環の2位および3位にフルオロ基をもつ[8]CPP ((2,3-F)[8]CPP)を2段階1%の収率で得た。(2,3-F)[8]CPPの結晶構造はPFCPPとは異なるパッキング構造をとるほか、PFCPPよりも強い蛍光発光を示すことがわかった。また、(2,3-F)[8]CPPにおける炭素フッ素結合を変換し、16個の1-ピロリル基が導入されたCPPを得た。



1) Shudo, H.; Kuwayama, M.; Shimasaki, M.; Nishihara, T.; Takeda, Y.; Kuwabara, T.; Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. *ChemRxiv*, **2021**, DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-7kd63