

「カップリング反応による金属鑄型多量化を用いた大環状化法」による金属ドーピング型ナノカーボン分子合成

(東大院理¹・日本電子²) ○池本 晃喜¹・梁 承民¹・宮地 景¹・松野 太輔¹・武藤仁美²・笹川拓明²・磯部寛之¹

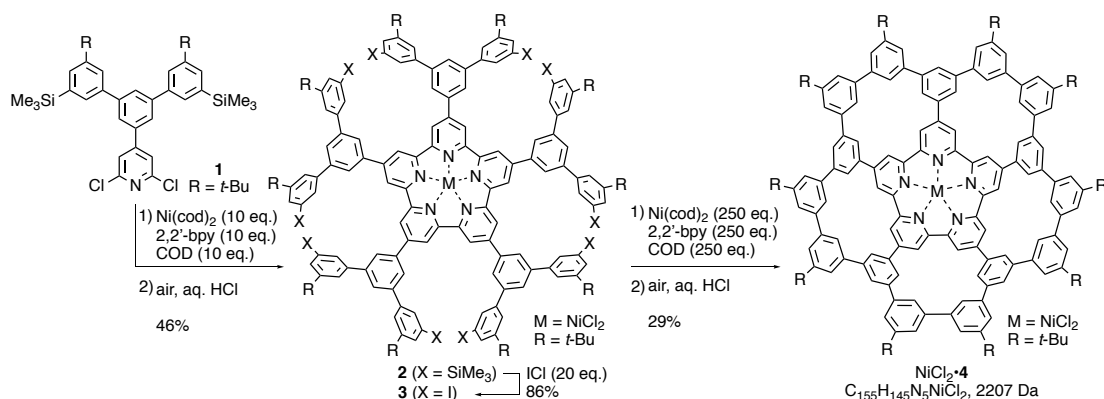
Synthesis of Metal-doped Nanocarbon Molecules by Metal-Templated Oligomeric Macrocyclization via Coupling (¹*Department of Chemistry, The University of Tokyo*, ²*JEOL Resonance Inc.*) ○Koki Ikemoto,¹ Seungmin Yang,¹ Akira Miyachi,¹ Taisuke Matsuno,¹ Hitomi Muto,² Hiroaki Sasakawa,² Hiroyuki Isobe¹

The synthetic method, metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling (MOMC), was adopted for the synthesis of a large nanocarbon molecule having a paramagnetic metal center. Dihalo-substituted pyridine **1** was designed by introducing a terphenyl substituent and was subjected to Ni-mediated Yamamoto coupling. The MOMC was effective in the presence of the large substituents, and pentameric macrocycle **2** was obtained selectively in 46% yield. After MOMC, the terphenyl rims were closed again by Yamamoto coupling to afford NiCl₂·**4** of 2207 Da. Single-crystal X-ray diffraction analysis of NiCl₂·**4** revealed a contorted, bowl-shaped structure with a pentagonal bipyramidal Ni center located at the center of a 3-nm bowl.

Keywords : Metal-templated oligomerization; Coupling; Macrocycles; Nanocarbon molecules

カップリング反応による金属鑄型多量化を用いた大環状化法 (MOMC) を活用し、常磁性金属中心をもつ巨大ナノカーボン分子の合成を行なった (Scheme 1)¹。ターフェニル置換基をもつジクロロピリジン **1** を設計し、Ni を用いた山本カップリングに付した。巨大な置換基の存在にも関わらず MOMC は効率的に進行し、収率 46% で選択的に環状 5 量体 **2** を与えた。MOMC 後、ターフェニル周縁部を再度山本カップリングにより閉環反応することで、分子量 2207 Da の巨大ナノカーボン分子 NiCl₂·**4** を合成した。単結晶 X 線構造解析より、曲がったボウル状構造の存在が明らかとなり、3 nm のボウル構造の中央に五方両錐型 Ni 中心を配置した構造を明らかにした。

Scheme 1. Synthesis of a metal-doped nanocarbon molecule



1) S. Yang, A. Miyachi, T. Matsuno, H. Muto, H. Sasakawa, K. Ikemoto, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15017-15021.