

大環状金(I)錯体を鍵中間体としたシクロパラフェニレン類の新規合成法：多重官能基化された CPP の合成と機能

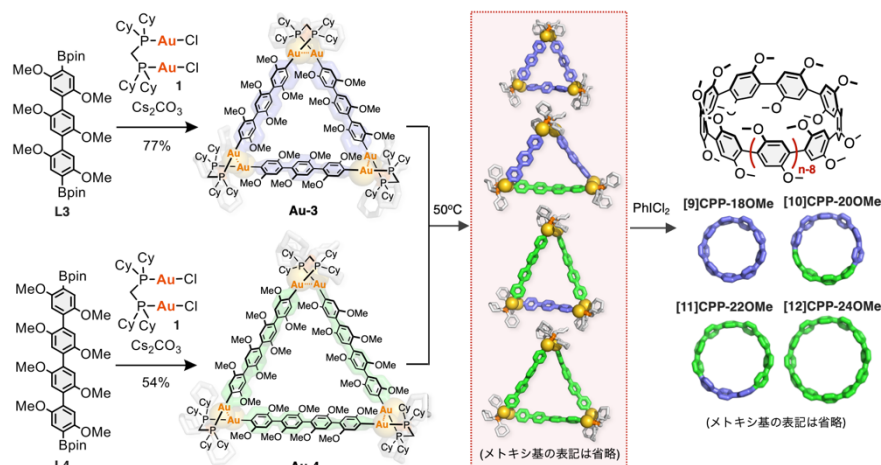
(東理大理¹・東工大化生研²・東京高専物質工³) ○土戸 良高¹・成田 直生¹・栗田 祐輔¹・井手 智仁³・小坂田 耕太郎²・河合 英敏¹

Cycloparaphenylene Synthesis via a Macrocyclic Gold(I) Complex: Multiply Functionalized CPPs (¹Tokyo University of Science, ²Tokyo Institute of Technology, ³National Institute of Technology, Tokyo College) ○Yoshitaka Tsuchido,¹ Naoki Narita,¹ Yusuke Kurita,¹ Tomohito Ide,³ Kohtaro Osakada,² Hidetoshi Kawai¹

We have synthesized a series of [n]cycloparaphenylenes (n = 9 – 12) with methoxy groups at the 2,5-positions of all benzene rings. The transmetalation between two macrocyclic Au complexes, [Au₂(C₆H₂-2,5-(OMe)₂)_n(Cy₂PCH₂PCy₂)₃] (n = 3, **Au-3**; n = 4, **Au-4**), was conducted at 50 °C. The resulting reaction mixture was directly treated with PhICl₂ afforded a mixture of [n]CPP-2n(OMe) (n = 9 – 12). This result indicates the formation of isosceles triangular macrocyclic complexes in which were incorporated two different oligoarylene linkers reorganized from **Au-3** and **Au-4** though the dynamic Au(I)-C bond exchange process. **Keywords:** Cycloparaphenylene, Gold(I) complex, Functionalization, Host-Guest Chemistry

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結合した分子であり、湾曲したベンゼン環に起因した光物性や電気化学物性を有する。我々は大環状金錯体を経由する新規 CPP 合成法を開発し^[1], さらに本手法を応用することで全てのベンゼン環に 2,5-ジメトキシ基が導入された[6]CPP 誘導体の合成にも成功している^[2]。本研究では環サイズの大きい[n]CPP-2n(OMe) (n = 9, 10, 11, 12)を合成した。

オリゴフェニレンボロン酸 (**L3, L4**) と金クロライド錯体(**1**)を反応させることで大環状金錯体 (**Au-3, Au-4**) をそれぞれ得た。二種類の大環状金錯体を 1:1



のモル比で加熱混合した後、PhICl₂ で処理すると[9]CPP-18OMe, [12]CPP-24OMe に加えて[10]CPP-20OMe, [11]CPP-22OMe が生成していることが NMR・MS より確認された。これは動的な Au(I)-C 結合によって錯体間で結合交換が起き^[1b], 異なるリンカーが組み込まれた大環状金錯体が生成したことを示唆している。

[1] a) Y. Tsuchido, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22928; b) *ChemRxiv*, **2021**, DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-v89w1; [2] 土戸ら, 日本化学会第 101 回春季年会, **2021**, A17-3am-16.