

$n/2$  個の窒素が含まれた  $\pi$  伸長 $[n]$ シクロパラフェニレン ( $n = 12, 16, 20$ )  
の合成と構造

Synthesis and Structures of  $\pi$ -Extended  $[n]$ Cyclo-*para*-phenylenes ( $n = 12, 16, 20$ )  
Containing  $n/2$  Nitrogen Atoms

池本晃喜<sup>1</sup>, 藤田昌暉<sup>2</sup>, Too, Pei Chui<sup>3</sup>, Tnay, Ya Lin<sup>3</sup>, 佐藤宗太<sup>1,2</sup>,  
千葉俊介<sup>3,\*</sup>, 磯部寛之<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>JST, ERATO, 磯部縮退  $\pi$  集積プロジェクト・東北大学原子分子材料科学高等研究機構,  
〒980-8577 仙台市青葉区

<sup>2</sup>東北大学理学研究科化学専攻, 〒980-8578 仙台市青葉区

<sup>3</sup>南洋理工大学, 〒637371 シンガポール

Koki Ikemoto<sup>1</sup>, Masahiro Fujita<sup>2</sup>, Pei Chui Too<sup>3</sup>, Ya Lin Tnay<sup>3</sup>, Sota Sato<sup>1,2</sup>,  
Shunsuke Chiba<sup>3,\*</sup>, Hiroyuki Isobe<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>JST, ERATO, Isobe Degenerate  $\pi$ -Integration Project and Advanced Institute for Materials Research,  
Tohoku University, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai, 980-8578, Japan

<sup>3</sup>Division of Chemistry and Biological Chemistry, School of Physical and Mathematical Sciences,  
Nanyang Technological University, Singapore, 637371, Singapore

## 1 はじめに

$[n]$ シクロパラフェニレン ( $[n]$ CPP) は、フェニレンをパラ位でフープ状に連結した化合物であり、特徴的なフープ状  $\pi$  電子系に由来する興味深い性質および物性を有するため、近年注目を集めている。我々は、その中でもフェニレンをさらに  $\pi$  伸長した多環芳香族化合物ユニットを用い、剛直な筒状構造を有する化合物の合成と構造化学を報告してきた[1,2]。今回、我々は含窒素  $\pi$  伸長 $[n]$ CPP ( $n = 12, 16, 20$ ) の合成に成功し、その構造を単結晶 X 線構造解析によって明らかにした[3]。

## 2 実験

ジアザピレンを有するジボリル体を新規に合成し、CsF 存在下  $\text{PtCl}_2(\text{cod})$  との錯形成を行った後、 $\text{PPh}_3$  を加えて還元的脱離を行った。この反応は、配位結合能を有する窒素原子が存在しても上手く進行することが分かり、その結果、含窒素  $\pi$  伸長 $[n]$ CPP ( $n = 12, 16, 20$ ) をそれぞれ収率 4%, 11%, 3% の収率で得ることができた。

## 3 結果および考察

含窒素  $\pi$  伸長 $[16]$ CPP について、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  溶液から良質な単結晶を得ることができ、KEK PF BL17A ビームラインにて測定を検討した。室温でキャピラリー封入した試料から得たデータを用い、単結晶 X 線構造を明らかにした。その結果、直径 21.3 Å の含窒素フープ状構造、ヘキシル基がフープ内に編み込まれたパッキング構造および細孔構造を明らかにすることができた (図 1)。

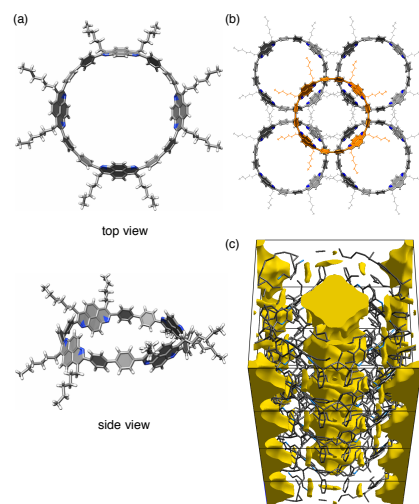


図 1. 含窒素  $\pi$  伸長 $[16]$ CPP の結晶構造. (a) 分子構造. (b) 編み込みパッキング構造. (c) 細孔構造.

## 4 まとめ

含窒素  $\pi$  伸長 $[n]$ CPP ( $n = 12, 16, 20$ ) の合成に成功し、単結晶 X 線構造解析により巨大なフープ状構造に由来する編み込み構造、細孔構造を明らかにすることができた。なお、本研究成果を記載した論文は選考の結果、Editor's Choice に採択された[3]。

### 参考文献

- [1] S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2**, 492 (2012).
- [2] T. Matsuno, S. Kamata, S. Hitosugi, H. Isobe, *Chem. Sci.* **4**, 3179 (2013).
- [3] K. Ikemoto, M. Fujita, P. C. Too, Y. L. Tnay, S. Sato, S. Chiba, H. Isobe, *Chem. Lett.* **45**, 658-660 (2016)