

# 金属ドーピング型 $\pi$ 電子系構築に向けたカップリングによる金属鑄型多量化反応 Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling for metal-doped $\pi$ -systems

梁承民<sup>1</sup>, 宮地景<sup>1</sup>, 松野太輔<sup>1</sup>, 武藤仁美<sup>2</sup>, 笹川拓明<sup>2</sup>, 池本晃喜<sup>1\*</sup>, 磯部寛之<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科化学専攻, 〒113-0033 東京都文京区本郷

<sup>2</sup> 日本電子株式会社, 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野

Seungmin YANG<sup>1</sup>, Akira MIYACHI<sup>1</sup>, Taisuke MATSUNO<sup>1</sup>, Hitomi MUTO<sup>2</sup>, Hiroaki SASAKAWA<sup>2</sup>, Koki IKEMOTO<sup>1\*</sup> and Hiroyuki ISOBE<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan

<sup>2</sup>JEOL Resonance Inc., Tokyo, 196-8558, Japan

## 1 はじめに

機能性材料の開発において、効率的な大量合成法の確立は重要である。金属鑄型多量化反応は、それを実現する手法であるものの、縮合反応や置換反応を用いた既存の例では、簡便・高効率な大環状分子の合成はごく一部の化合物のみに限られていた。本研究では、カップリング反応による金属鑄型大環状化反応 (MOMC) を見出し、金属ドーピング型  $\pi$  電子系分子を合成するための高効率手法を開発した。

## 2 実験

ジクロロピリジン **1** を Ni 錯体存在下、山本カップリング条件下に付したところ、ピリジン環 5 つからなる Cyclic Oligopyridyl (COPy-5) が収率 53% と高選択的に合成できることが分かった (図 1a)。興味深いことに、この COPy-5 は、<sup>1</sup>H NMR にて 40 ppm 付近に <sup>1</sup>H NMR 信号を与える常磁性錯体であることが分かった。この MOMC を活用することで、さらに Ni・窒素ドーピング型ジオデシックフェナインフレームワーク (NiCl<sub>2</sub>·**3**) の合成に成功した (図 1b)。ベンゼン/ヘキサン中から NiCl<sub>2</sub>·**3** の単結晶を得て、KEK PF BL17A ビームラインの高輝度 X 線を用いて測定を行った。

## 3 結果および考察

最終的に結晶構造解析より明らかになった NiCl<sub>2</sub>·**3** の結晶構造を図 1c に示す。COPy-5 構造を中心としたナノメートルサイズのボウル状構造を取っていることを確認した。また、ナノカーボン分子骨格に埋め込まれた Ni の配位構造に着目すると、5 個の窒素原子と 2 個の塩素原子と配位し、珍しい pentagonal bipyramidal 構造を取っていることが分かった。

## 4 まとめ

MOMC 法の開発に成功し、一連の pentagonal bipyramidal Ni 錯体の合成に成功した。本手法は、金属ドーピング型  $\pi$  電子系分子を合成するための高効率手法であり、今後様々な機能性分子の合成に活用できると期待される。

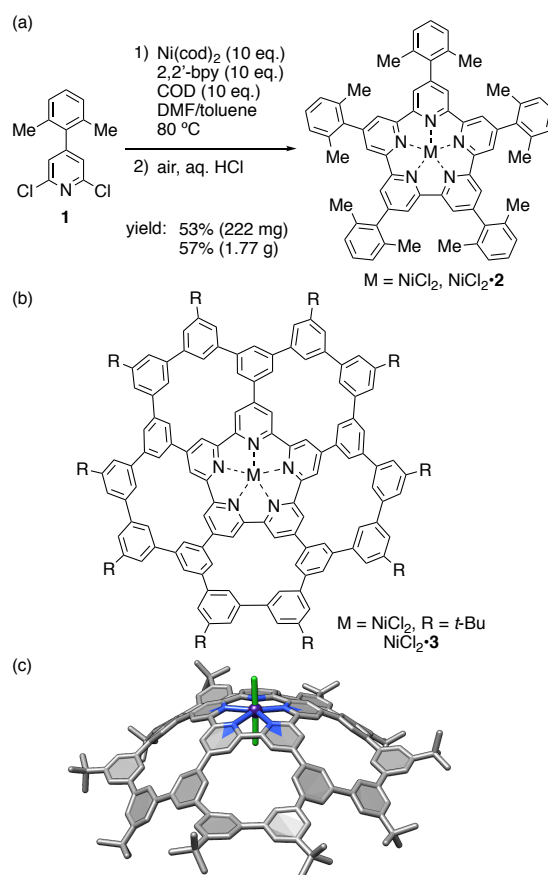


図 1. (a) MOMC による COPy-5 の合成. (b) ニッケル・窒素ドーピング型 GPF 分子の (b) 化学構造, (c) 単結晶 X 線構造.

## 謝辞

本研究は科研費 (20H05672, 20K15254) 及び JSPS 特別研究員奨励費 (21J11391) の支援を受けました。

## 参考文献

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

\* kikemoto@chem.s.u-tokyo.ac.jp

\* isobe@chem.s.u-tokyo.ac.jp