

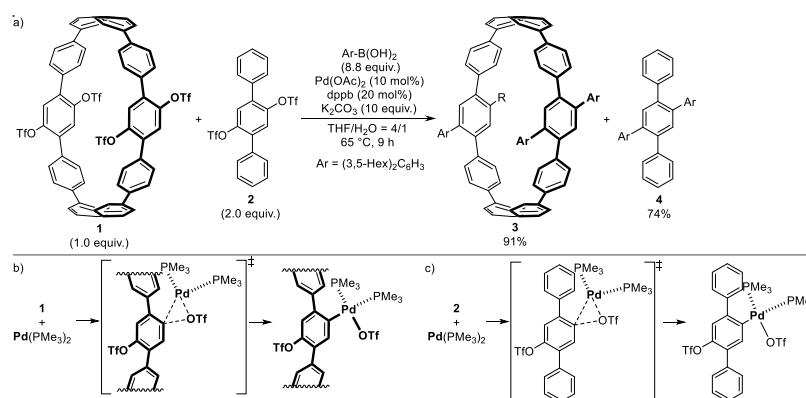
含歪み π 共役化合物の合成とその物性評価

Synthesis of Strained π -Conjugated Molecules and Evaluation of their Physical Properties

京都大学 化学研究所 材料機能化学研究系 高分子制御合成研究領域 茅原 栄一

[*n*]シクロパラフェニレン ([*n*]CPP) は、大量合成法が確立されたことから、CPP の歪んだ π 結合や σ 結合に由来する反応性の解明や、それを利用した CPP 誘導体や新しい環状 π 共役分子の合成には大きな興味を持たれている。この研究の一環として、我々は、最近、大量合成に成功したテトラトリフラート[10]CPP (**1**)と遷移金属錯体との反応について検討を行った。¹⁾その結果、**1**の歪んだ骨格が、パラジウム錯体に対する酸化的付加反応に対して有利であることを明らかにした。

まず、**1**と直鎖状ビストリフラートターフェニル**2**との競争反応を行った (Scheme 1a)。**1**と**2**の1:2の混合物に対して、パラジウム触媒存在下、8.8当量のアリールボロン酸を加え、65°Cで加熱し、それぞれの基質の消費の経時変化を¹⁹F NMRにより観



Scheme 1. (a) Competition experiments between **1** and **2**. Calculated pathways of the oxidative addition of $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ to (b) **1** and (c) **2**.

察した。その結果、**1**, **2**の半減期はそれぞれ約1分、10分であり、**1**が約10倍優先的に消費された。この結果はCPP骨格が酸化的付加に対して有利であることを示す結果である。

さらに、**1**の高い反応性の起源を明らかにするために、**1**および**2**と $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ の酸化的付加反応をモデル反応として用い、DFT計算($\omega\text{B97X-D//6-311G(d)}(\text{C,H,O,F,P,S})$, SDD(Pd)// $\omega\text{B97X-D//6-311G(d)}(\text{C,H,O,F,P,S})$, LANL2DZ(Pd))を行った。その結果、3中心遷移状態を経由し、アリールパラジウム錯体が生成する経路が見つかった (Scheme 1b-c)。**1**の反応における活性化エンタルピーと生成エンタルピーは、**2**の反応に比べ、約10kJ/mol低く、約20kJ/mol発熱性が高いことが分かった。この傾向は実験で明らかになった反応性の傾向と一致していた。さらに、反応における歪みエネルギーの変化を計算したところ、反応点ではない**1**のパラフェニレン骨格の歪みの解消が反応の駆動力になっていることが分かった。

発表論文(謝辞あり)

1) Kayahara, E.; Nakano, M.; Sun, L.; Ishida, K.; Yamago, S. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2451-2455.