

大環状金錯体を鍵とした シクロパラフェニレン合成法の新展開

金錯体が可能にする多彩な分子設計

飛翔する
若手研究者

土戸良高

東京理科大学理学部第一部化学科 講師

筆者は大環状金錯体を經由する独自のシクロパラフェニレン (CPP) 合成法を開発し、その高い基質適用範囲を活かして多様な CPP 誘導体を合成してきた。本稿では最近の展開を紹介する。

はじめに

$[n]$ シクロパラフェニレン ($[n]$ CPP) は、 n 個のベンゼン環がパラ位で環状に連結した有機化合物であり、その特異な構造ゆえに長らく合成困難な「夢の分子」と呼ばれてきた。しかし、2008 年以降に R. Jasti, K. Itami, S. Yamago らが合成法を確立し¹⁾、様々なサイズの CPP や種々の置換基・縮合環を含む CPP 誘導体の合成が次々と達成された。その結果、湾曲した環状 π 共役系に起因する特異な光物性、電気化学的特性、さらにはホスト-ゲスト化学など、多様な機能が明らかとなり、現在大きな注目を浴びている。

筆者は 2020 年に、大環状金錯体を經由する独自の CPP 合成法を開発した²⁾。その後の研究により、本手法は 3 の倍数個のベンゼン環からなる CPP を高収率で合成できるのみならず、高い基質適用範囲を有しており、嵩高い置換基や化学安定性が乏しい置換基を CPP 骨格上に導入できることが

明らかとなった。さらに、Au-C σ 結合が分子間で動的に組み替わる性質を発見し、異なるユニットを自在に組み込む「再組織化法」³⁾も開発し、既存の手法では構築できなかった新しい構造の合成に成功している。

動的 Au-C 結合を利用した合成法

2~5 個のベンゼン環が連結したジボロン酸誘導体と $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)]$ を塩基性条件下で反応させたところ、対応する大環状金錯体がいずれも約 7 割の収率で、対応する大環状金錯体を与えた。単離した錯体に PhICl_2 を作用させたところ、C-C 結合形成反応を伴う還元的脱離が進行し、 $[n]$ CPP ($n=6, 9, 12, 15$) へと変換することに成功した (図 1)。

本合成法の特筆すべき点は、生成する三角形状の大環状錯体が高選択的に得られることにある。一般的に環化反応は熱力学的に不利であるため低収率になりやすいが、本研究の系ではリンカー長によらず高収率

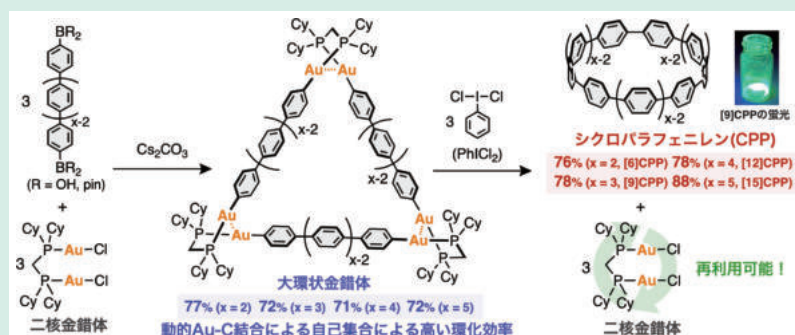


図 1 大環状金錯体を經由した $[n]$ CPP ($n=6, 9, 12, 15$) の合成スキーム

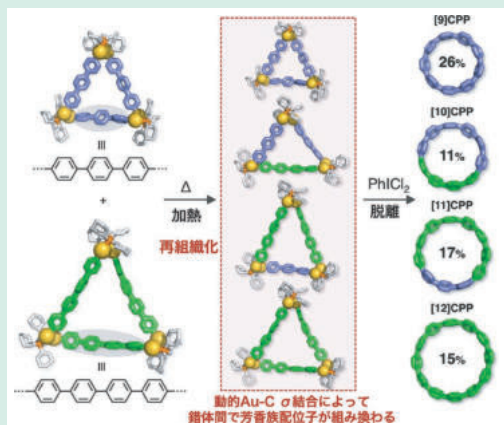


図2 「再組織化法」による CPP 合成

で環状錯体が生成している。この原因について筆者らは、Au-C σ 結合が動的であり、分子間での可逆的な結合交換を経て最も安定な構造に収束する「自己集合」が起こっていることを実験的に明らかにし、これが高い選択性を示すポイントであると結論づけた。さらに筆者らは、この動的な Au-C σ 結合の性質を利用し、2種類の大環状金錯体の再組織化を介する新しい CPP 合成法の開発に成功した (図2)³⁾。

基質適用範囲

本合成法は、基質の設計自由度にも優れている。筆者らは、大環状金錯体の金(I)中心が立体的に空いているため嵩高い置換基を CPP 骨格上に導入可能であることを見だし、すべてのベンゼン環の2,5位にメトキシ基を導入した[6]CPP 誘導体の合成に成功している (図3a)⁴⁾。また、反応が穏和な条件で進行するため、エステル基など分解しやすい基質を導入することもでき、最終的にカルボキシレートへと変換することで CPP の水溶化にも成功している (図3b)⁵⁾。さらに、キラルな環状アントラキノジメタン⁶⁾、ヘリカル構造が組み込まれた CPP 類縁体⁷⁾、3つのBODIPYユニットが連結した環状分子⁸⁾など、共同研究を通じて多彩な分子を報告している。さらに再組織化法を応用することで、窒素ドーブ[2]CPP カテナンの効率的合成にも成功している⁹⁾。

おわりに

このように本合成法を応用し、多彩な

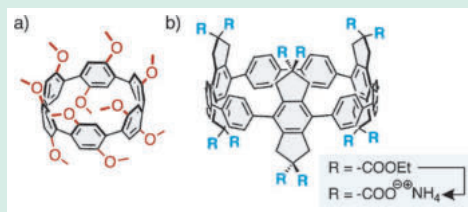


図3 合成に成功した環状分子の例

CPP 誘導体の合成を達成している。しかし本合成法は、金錯体に関する研究の過程で「金アリール錯体を酸化したら分解して有機物が生成した」という錯体化学の視点から見るとネガティブなデータが契機となり、紆余曲折を経て完成したものである。ふと「この反応を使えば CPP を合成できるのでは？」と閃いたときの全身が震えるような感覚は今でも鮮明に覚えている。一見するとネガティブなデータも、少し視点を変えたと世界を変えるような研究に変化する可能性を秘めていることを実感した瞬間であった。今後も本合成法の特徴を活かし、より複雑で魅力的な構造と機能をもつ π 共役分子の創製へと研究を広げていく所存である。最後に、本研究を進めるにあたりご指導を賜った河合英敏先生 (東京理科大学)、小坂田耕太郎先生 (東京科学大学)、そして共同研究を共に進めて下さった先生方、日々実験に励んでくれた学生の皆様に厚く御礼申し上げる。

- 1) a) R. Jasti, C. R. Bertozzi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17646; b) K. Itami et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 6112; c) S. Yamago et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 757.
- 2) Y. Tsuchido, R. Abe, T. Ide, K. Osakada, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59, 22928.
- 3) Y. Yoshigoe, Y. Tanji, Y. Hata, K. Osakada, S. Saito, E. Kayahara, S. Yamago, Y. Tsuchido, H. Kawai, *JACS Au* **2022**, 2, 1857.
- 4) N. Narita, Y. Kurita, K. Osakada, T. Ide, H. Kawai, Y. Tsuchido, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 8091.
- 5) R. Morito, T. Kataoka, K. Saito, K. Osakada, T. Ide, Y. Tsuchido, H. Kawai, *ChemistryEurope* **2024**, 2, e202400025.
- 6) S. Sugiyama, K. Murotani, F. Ishiwari, A. Saeki, H. Kawai, T. Suzuki, Y. Tsuchido, Y. Ishigaki, *Chem. Lett.* **2024**, 53, upae102.
- 7) N. Ishida, Y. Tsuchido, Y. Shimoi, K. Marumoto, T. Kanbara, J. Kuwabara, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, 28, ejoc.202500644.
- 8) M. Sugino, Y. Tsuchido, R. Maeda, I. Hisaki, H. Takano, H. Shinokubo, *ChemRxiv* **2025**. doi: 10.26434/chemrxiv-2025-p5339
- 9) H. Yokoyama, M. Kawata, M. Hayakawa, T. Hatakeyama, H. Kawai, Y. Tsuchido, T. Ide, *ChemRxiv* **2025**. doi: 10.26434/chemrxiv-2025-0d4h3

© 2025 The Chemical Society of Japan



つちど・よしとか
〔略歴〕2014年東京工業大学総理工学研究科化学環境学専攻博士課程修了 (小坂田耕太郎教授)、博士 (工学)。15年カナダ・ウィンザー大学博士研究員、17年東京工業大学化学生命科学研究科博士研究員、同年同大学特任助教、20年東京理科大学理学部第一部化学科助教を経て、25年より現職。〔専門〕構造有機化学、有機金属化学、超分子化学。〔趣味〕最近ウィスキーの美味しさに気付いてしまいました。
E-mail: tsuchido@rs.tus.ac.jp