

## パラジウム触媒による C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)カップリング反応を利用した [1<sub>n</sub>]パラシクロファンの新規合成法の開発

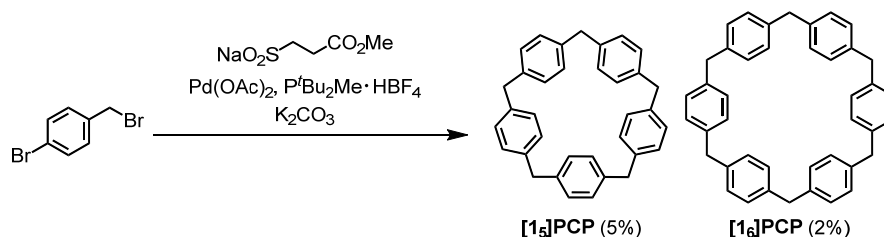
(成蹊大理工) ○高橋 大地・楽満 憲太・横山 明弘

New Synthetic Method for [1<sub>n</sub>]Paracyclophanes by Palladium-Catalyzed Coupling Reaction between C(sp<sup>2</sup>) and C(sp<sup>3</sup>) (*Faculty of Science and Technology, Seikei University*) ○Daichi Takahashi, Kenta Rakumitsu, Akihiro Yokoyama

Among paracyclophanes (PCPs), pillararenes and related compounds have been mainly synthesized via electrophilic aromatic substitution reaction of electron-rich aromatic compounds. Therefore, the central cavity of pillararenes interacts with electron-deficient guest molecules. On the other hand, there are few reports of pillararenes constructed with electron-deficient aromatic units, and the development of those synthetic methods is required. Recently, Pd-catalyzed coupling reaction with sodium sulfinic acid between aryl bromide and benzyl bromide was reported.<sup>1)</sup> This reaction doesn't require aryl metal reagents, uses the substrates that is relatively easy to prepare, and can apply to the reaction of electron-deficient substrates. In this work, we aimed to develop a new synthetic method for [1<sub>n</sub>]PCP using the above-mentioned Pd-catalyzed reaction. The Pd-catalyzed coupling reaction of 4-bromobenzyl bromide gave [1<sub>5</sub>]PCP and [1<sub>6</sub>]PCP in 5% and 2% yields, respectively. In addition, the synthesis of other PCPs will be reported.

**Keywords:** Paracyclophane; Pd-Catalyzed Coupling Reaction; Pillararene

パラシクロファン (PCP) 類のうち、ピラーアレーンなどは主に電子豊富な芳香環に対する芳香族求電子置換反応を利用して合成されてきた。そのため、中心の空孔は電子不足なゲスト分子と相互作用が可能である。一方、電子不足な芳香環で構築されたピラーアレーン類の報告例は少なく、これらの合成法が求められている。近年、臭化アリールと臭化ベンジルのスルフィン酸ナトリウム試薬を用いる Pd 触媒カップリング反応が報告された<sup>1)</sup>。本反応はアリール金属試薬が不要かつ基質が比較的容易に調製可能であり、電子不足な基質にも応用可能である。本研究では、上の Pd 触媒カップリング反応を用いた [1<sub>n</sub>]PCP の新規合成法の開発を目指した。すなわち、モノマーの 4-ブロモベンジルブロミドから一挙に環状分子を合成できると着想した。現在までに、[1<sub>5</sub>]PCP および [1<sub>6</sub>]PCP の合成をそれぞれ収率 5% および 2% で達成しており、講演では他の PCP 類の合成も報告予定である。



1) J. McKnight *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202116775.