イソアセノフランの環化二量化を用いたアセノファンの合成

(関西学院大院理工)○北村 薫乃・山名 弘祥・羽村 季之 Synthesis of acenophanes via cyclodimerization of isoacenofurans (*Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*) ○ Yukino Kitamura, Hiroaki Yamana, Toshiyuki Hamura

Acenophanes, which consist of two acenes connected by ansa chains, exhibit unique physical properties due to their characteristic pi-conjugated structure. We previously developed an efficient synthetic access to belt-shaped molecules by cyclodimerization of donor-acceptor type of isoacenofurans. We report herein an improved synthesis of the belt-shaped molecule and its conversion to acenophanes by functionalization and aromatization.

First, the reaction was monitored by NMR in order to find the optimum conditions for the construction of the belt structure. As a result, we found that when quinone 2 and tetrazine 3 was refluxed in CDCl₃ for 4 h, the starting material 2 was completely consumed. After that, addition of CSA to the reaction mixture led to the formation of isonaphthofuran by dehydrative aromatization, and subsequent cyclodimerization gave the belt-shaped molecule 1 in good yield. Keywords: belt-shaped molecule; acenophane; isoacenofuran; cyclodimerization; piconjugated structure

2つのアセンをアンサ鎖で連結したアセノファンはユニークな π 共役構造に起因する独特な物性・機能の発現が期待できる。先に我々は、ドナー・アクセプター型構造を有するイソアセノフランの環化二量化を利用したベルト状分子の簡便合成法を開発している。今回、この合成法の合成ルートを再検討するとともに、ベルト状分子の官能基化・芳香族化によるアセノファンへの変換を検討したので、報告する。

まず、ベルト構造構築の最適条件を探るため、NMR による反応の追跡を行った。 その結果、キノン 2 とテトラジン 3 の重クロロホルム溶液を 4 時間加熱還流したと ころ、原料は完全に消失し、イソベンゾフラン 4 へときれいに変換できることがわか った。そこで、これに CSA を作用させると、脱水・芳香族化によるイソナフトフラ ンの発生と環化二量化が連続的に進行し、ベルト状分子 1 を収率良く得ることがで きた。