

カチオン性環拡大反応を活用した八員環骨格を含む多環芳香族炭化水素の合成と物性

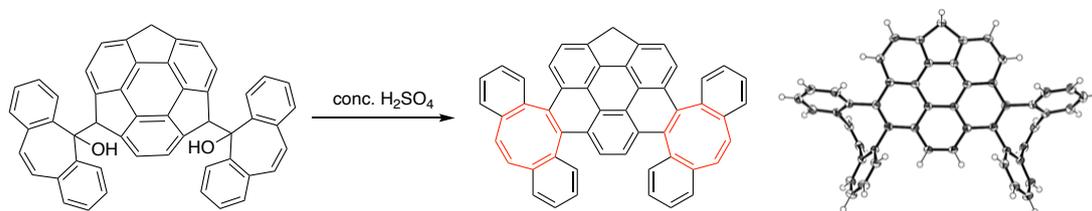
(京大院工¹・京大 WPI-iCeMS²・京大 ILAS³) ○内田 恵介¹・東野 智洋¹・今堀 博^{1,2,3}
 Synthesis and Properties of Polycyclic Hydrocarbons with Cyclooctatetraene Skeletons by Cationic Ring-Expanding Rearrangement (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-iCeMS, Kyoto University, ³ILAS, Kyoto University) ○Keisuke Uchida,¹ Tomohiro Higashino,¹ Hiroshi Imahori^{1,2,3}

Polycyclic aromatic hydrocarbons with fused cyclooctatetraene (COT) structures have been actively studied as negatively curved nanographenes. However, bottom-up synthetic approaches toward COT-fused polycyclic hydrocarbons are still rare. Considering that the cationic skeletal rearrangements can be an effective strategy to realize nonplanar polycyclic hydrocarbons, we envisioned that the aromatic-fused sesquifulvalenes would be promising precursors for COT-fused polycyclic hydrocarbons. Herein, we report the synthesis of multiply COT-fused polycyclic hydrocarbons by cationic ring-expanding rearrangements. The treatment of sumanene derivatives possessing seven-membered rings and OH groups with concentrated sulfuric acid afforded the COT-fused polycyclic hydrocarbons. In addition, we examined their structural and optical properties.

Keywords : polycyclic hydrocarbons; rearrangement reaction; cyclooctatetraene

シクロオクタテトラエン (COT) 骨格をもつ多環芳香族炭化水素は、負の曲面を持つ三次元ナノカーボン分子として大きな注目を集めている。しかしながら、八員環骨格をもつ芳香族炭化水素のボトムアップ的合成法は未だ限られている。一方、カチオン性骨格転位反応が非平面構造をとる多環芳香族炭化水素の合成に有効であることから^[1]、芳香環が縮環したセスキフルバレンを前駆体とすることで、COT 骨格をもつ多環芳香族炭化水素を効率的に合成できると考えられる。

今回我々は、セスキフルバレン骨格をもつ前駆体に対するカチオン性環拡大反応により COT 骨格を有する多環芳香族炭化水素を簡便に合成できる手法を開発した。ヒドロキシ基をもつ七員環骨格を導入したスマネン誘導体に対し濃硫酸を作用させることにより、生じたカチオン種からの環拡大反応が進行し、COT 骨格を有する化合物を得た。また、得られた化合物について構造解析および物性評価を行った。



[1] *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5866