

## アセチレン環化異性化を利用した新規ジナフトアントラセン誘導体の合成と構造

(東京科学大理) ○森田 匠・鶴巻 英治・豊田 真司

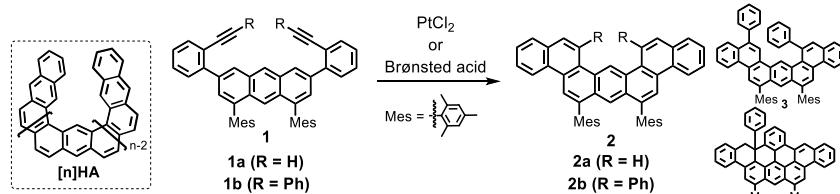
Synthesis and structures of novel dinaphthoanthracene derivatives by acetylene cycloisomerization (*School of Science, Institute of Science Tokyo*)

○Takumi Morita, Eiji Tsurumaki, Shinji Toyota

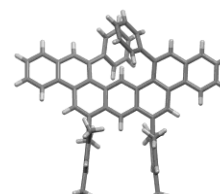
We previously reported that helical aromatic compounds **[n]HA** consisting of multiple fused anthracenes were synthesized by acetylene cycloisomerization. In this study, we synthesized novel dinaphthoanthracene derivatives **2** and investigated their structures and properties. Upon heating precursor **1a** having 2-ethynylphenyl groups with  $\text{PtCl}_2$  catalyst, **2** was obtained via 6-*endo* cyclization. For the reaction of phenylethynyl derivative **1b**, not only **2b** but also rearranged product **3** and multi-cyclized product **4** were formed depending on the catalyst. The structure of **2b** was confirmed by single crystal X-ray analysis, and its aromatic framework was helically twisted due to the steric hindrance between the adjacent two phenyl groups. The helical inversion barrier was estimated to be  $45.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  based on DFT calculations. We also synthesized an isomeric dinaphthoanthracene and a dianthraanthracene from the corresponding precursors by the same method. The molecular structures, UV-vis and fluorescence spectra, and DFT calculations of these novel aromatic compounds will be presented.

**Keywords:** *Dinaphthoanthracene; Cycloisomerization; Rearranged product; X-ray analysis.*

当研究室は、アセチレンの環化異性化を用いて複数のアントラセンが縮合したらせん形芳香族化合物**[n]HA**を報告した<sup>[1]</sup>。本研究では、この $\pi$ 拡張反応を利用して**[n]HA**と異なる向きに芳香環が縮合した新規ジナフトアントラセン誘導体 **2** を合成し構造と性質を調べた。2-エチニル基をもつアントラセン前駆体 **1a** を  $\text{PtCl}_2$  触媒の存在下で加熱すると、6-*endo* 型環化が進行して化合物 **2a** が得られた (Scheme 1)。フェニルエチニル体 **1b** の反応では、触媒の種類により **2b** の他にフェニル転位生成物 **3** や多重環化生成物 **4** が得られた。単結晶 X 線解析により構造を確認し、化合物 **2b** は2つのフェニル基間の立体障害により、芳香環骨格がらせん形にねじれていることが分かった (Figure 1)。DFT 計算から見積もった **2b** のらせん反転障壁は  $45.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。また同じ方法を用いて、相当する前駆体から縮合位置の異なるジナフトアントラセンやジアントラアントラセンも合成した。これらの合成した新規芳香族化合物の分子構造、UV-vis および蛍光スペクトル、DFT 計算の結果を報告する。



**Scheme 1.** Synthesis of **2** and other products **3** and **4**.



**Figure 1.**

X-ray structure of **2b**.

[1] K. Fujise and S. Toyota *et al.*, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2456.