

アカデミックプログラム [A講演] | 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物：口頭A講演

📅 2025年3月27日(木) 9:30 ~ 11:30 🏢 [F]2303(第4学舎 2号館 [3階] 2303)

[[F]2303-2am] 14. 有機化学—芳香族・複素環・ヘテロ原子化合物

座長：原口 亮介、北岡 賢

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2303-2am-01]

効果的テトラフェニルポルフィリン合成を可能とする酸性深共晶溶媒の最適構造

○北川 佑太¹、大久保 一輝¹、信岡 かおる²、北岡 賢¹ (1. 近畿大学、2. 大分大学)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2303-2am-02]

硫黄原子の酸化を伴うチアゾクロリン化合物の光物性評価

○宮脇 脩¹、中野 健央¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

9:50 ~ 10:00

[[F]2303-2am-03]

環状ジアリールヨードニウム塩のモノアリール化反応によるオルトアリーレン化合物の迅速合成

○池下 大智¹、新敷 茉央¹、吉戒 直彦¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2303-2am-04]

芳香族エポキシアルコールの脱水・芳香族化によるアセン及びアフエンの分岐型合成

○長谷川 諒¹、野田 京花¹、山岡 隆太郎¹、羽村 季之¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2303-2am-05]

複数種のヘテロ原子を導入した非対称カーボンナノベルトの合成

○鷺崎 円香¹、中村 彰太郎^{1,2}、藤内 謙光^{1,2} (1. 阪大工、2. 阪大院工)

10:20 ~ 10:30

休憩

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2303-2am-06]

トリチルアジドを用いたジフルオロメチレン類の合成における置換基効果

○藤本 誠也¹、大平 佳代子¹、吉田 優¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2303-2am-07]

誘導基を用いた芳香族化合物のオルト位選択的な求電子的ホスフィノ化の開発

○宮内 元睦¹、田中 信也¹、大井 秀一¹ (1. 東北大学)

◆ 日本語

10:50 ~ 11:00

[[F]2303-2am-08]

トロポン骨格の新規構築法の開発研究

○Yeom Sangeun¹、大森 建¹ (1. 東京科学大)

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2303-2am-09]

イソフラノ[2.2]パラシクロファンをアライノフィルとして用いる π 拡張[2.2]パラシクロファンの合成

○宇都 湖菜実¹、田口 純平¹、細谷 孝充¹ (1. 東京科学大学)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2303-2am-10]

Grignard反応剤の求核付加を鍵とするジアリールイソナフトフランの合成

○佐藤 優輝¹、宮脇 虎太郎¹、内野 夏月¹、羽村 季之¹ (1. 関西学院大学)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2303-2am-11]

ジアリールイソナフトフランの環化付加反応によるテトラアリアルヘキサセンの合成

○内野 夏月¹、宮脇 虎太郎¹、羽村 季之¹ (1. 関西学院大学)

効果的テトラフェニルポルフィリン合成を可能とする酸性深共晶溶媒の最適構造

(近大工¹・大分大理工²) ○北川 佑太¹・大久保 一輝¹・信岡 かおる²・北岡 賢¹
 Optimal structure of acidic deep eutectic solvents for effective tetraphenylporphyrin synthesis
 (¹Faculty of Engineering, Kindai University, ²Faculty of Science and Engineering, Oita University) ○Yuta Kitagawa,¹ Kazuki Okubo,¹ Kaoru Nobuoka,² Satoshi Kitaoka¹

Tetraphenylporphyrin (TPP) is effectively formed by heating pyrrole and benzaldehyde in propionic acid. The objective of this study is to synthesize TPP in an environmentally friendly method, utilizing deep eutectic solvent (DES) instead of propionic acid. The reaction was conducted using a variety of DESs, and TPP was obtained in the highest yield (23%) in btn:pa (1:4), which consists of betaine and propionic acid. The reaction in btn:pa (1:4) yielded higher than the conventional method employing propionic acid (15%).

Keywords : Tetraphenylporphyrin; Green chemistry; Deep Eutectic Solvent

TPP はピロールとベンズアルデヒドをプロピオン酸を溶媒とする Adler(アドラー)法で効果的に合成される。この方法では、高い収率で TPP が得られるが、反応後に大量の廃酸が生じること、プロピオン酸の分離がしにくいなどの問題点が挙げられる。本研究室では、難燃性、難揮発性などの特性をもち、かつ容易に調製可能な深共晶溶媒 (DES) に着目した。DES は水素結合アクセプター(HBA)と水素結合ドナー(HBD)を混合することで、水素結合が形成され、共晶融点降下が起こることで液体となる物質である。本研究では、効果的な TPP 合成を実現する DES 構造を探索した。HBA は水溶性の高いベタイン(btn)、塩化コリン([Ch][Cl])、グリシン(Gly)、アラニン(Ala)を選択した。HBD はこの反応の触媒となるカルボン酸として、乳酸(lac)、酢酸(AcOH)、プロピオン酸(pa)、ギ酸(fa)などを選択した。

調製した DES にピロールとベンズアルデヒドを加え、1 時間 120℃で加熱して TPP を合成した。このうち btn:pa(1:4)

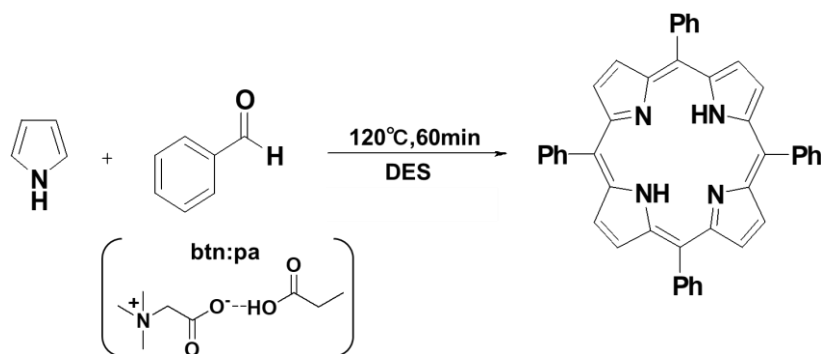


図 1 btn:pa(1:4)を用いた TPP 合成

中で 23%と最も高い収率で TPP が得られた(図 1)。これは、プロピオン酸を溶媒とした従来法よりも高収率であった。DES はイオン性であるため、反応により生成する水を効果的に溶媒和することで、反応が促進されていると考えた。

硫黄原子の酸化を伴うチアゾクロリン化合物の光物性評価

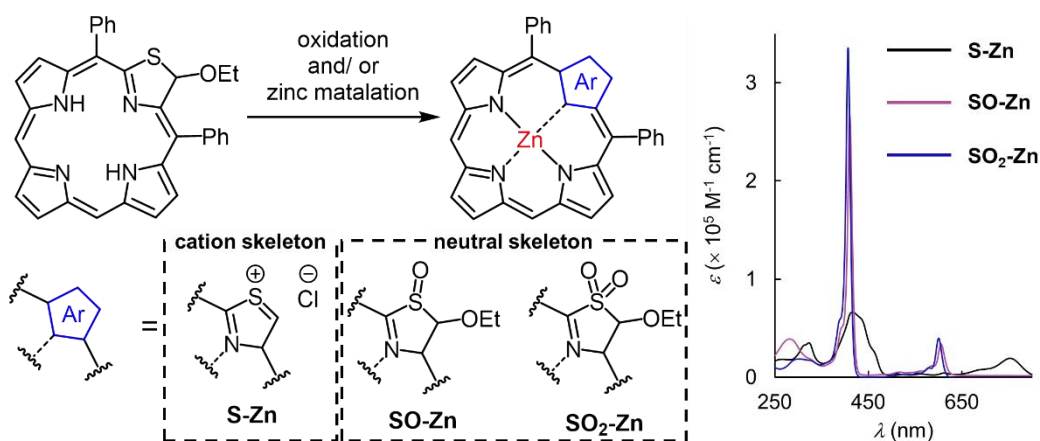
(信州大院理工) ○宮脇脩・中野健央

Sulfur-Oxidation of Thiazolochlorin Compounds and Their Optical Properties (*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University,*) ○Shu Miyawaki, Takeo Nakano

Porphyrin compounds exhibit unique absorption spectra, which could be useful for variety of applications. However, improvement of absorption intensity in longer wavelength region is challenging. On the other hand, chlorins, which are partially reduced π -skeleton, show distinct bathochromically shifted absorption band with increasing intensity, which is derived from asymmetric π -structure. Furthermore, introduction of hetero atom could lead control of absorption wavelength. In the present work, we synthesized thiazolochlorins, which contains sulfur atom at circumference edge. The oxidation of sulfur atom was useful to control the optical properties and reactivity of monothioacetal moiety, which drastically changed the structure of metal complexes.

Keywords : chlorin; thiazole; sulfur oxidation; zinc complex; photoabsorption

ポルフィリンは特異な吸収スペクトルを持つことから医療や機能性材料への応用が期待される骨格である。しかし、長波長領域における吸収強度の向上という点において課題が残されている。一方で、ポルフィリンの π 共役系の一部が還元されたクロリンは、 π 骨格の非対称化によって、強度の増大を伴い吸収ピークが長波長化することが知られている。そこで今回は、ヘテロ原子として硫黄原子を導入したクロリン骨格^[1]を合成した。さらなる分子変換として、硫黄原子の酸化、並びに亜鉛錯体化を検証し、得られた化合物の光学測定を明らかにした。



[1] T. Nakano, H. Imoto, K. Naka, *Org. Lett.* **2021**, 23, 7996-8000.

環状ジアリールヨードニウム塩のモノアリール化反応によるオルトアリーレン化合物の迅速合成

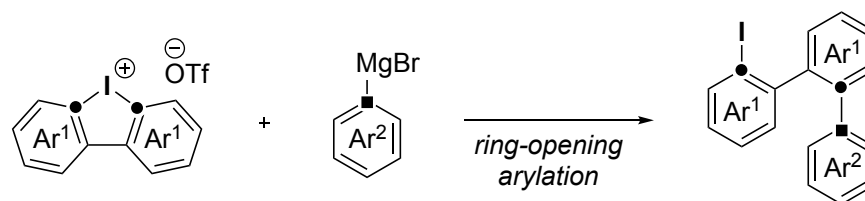
(東北大院薬) ○池下 大智・新敷 茉央・吉戒 直彦

Mono-Arylation of Cyclic Diaryliodonium Salts: Expedient Synthesis of *ortho*-Arylene Motifs (Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University) ○Daichi Ikeshita, Mao Atarashi, Naohiko Yoshikai

Oligo(*ortho*-arylene)s are distinguished by their unique three-dimensional structures, dynamic behaviors, and their potential significance as building blocks for the bottom-up synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). However, the diversity of accessible oligo(*ortho*-arylene) structures remains constrained due to the limited availability of precisely controllable synthetic methodologies. Herein, we present a novel approach for the expedient synthesis of oligo(*ortho*-arylene)s via the ring-opening arylation of cyclic diaryliodonium salts with arylmetal reagents. Specifically, the reaction between cyclic diaryliodonium salts and aryl Grignard reagents affords iodide-capped *ortho*-teraryl derivatives in moderate to good yields, accommodating electronically and sterically diverse aryl groups. Notably, the iodide cap in these products facilitates iterative ring-opening arylation, enabling programmable elongation of the *ortho*-arylene chain by biaryl units.

Keywords : Diaryliodonium salt; *ortho*-Arylenes; Arylation

オリゴ（オルトアリーレン）化合物は、特徴的な三次元構造とその動的挙動が知られている^{1,2}だけでなく、多環芳香族炭化水素（PAHs）のボトムアップ合成の原料としても潜在的に重要である。しかし、オリゴ（オルトアリーレン）化合物の精密合成法はいまだ少なく、既存法で合成可能な構造には制限があった。今回我々は、環状ジアリールヨードニウム塩のアリール金属反応剤による開環アリール化反応に基づくオリゴ（オルトアリーレン）類の合成法を開発した。すなわち、環状ジアリールヨードニウム塩に対してアリール Grignard 反応剤を作用させると、末端アリール基のオルト位にヨウ素置換基を有するオルテルアリーレンが得られる。本手法では電子的・立体的に多様なアリール基を導入することができる。さらに、生成物に残存する炭素-ヨウ素結合を足がかりとして本反応を繰り返し実施することで、逐次的にビアリーレン単位構造を伸長することも可能である。



1) Hartley, C. S. *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 646–654. 2) Ohta, E.; Sato, H.; Ando, S.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Hashizume, D.; Yamasaki, M.; Hasegawa, K.; Muraoka, A.; Ushiyama, H.; Yamashita, K.; Aida, T. *Nat. Chem.* **2010**, 3, 68–73.

芳香族エポキシアルコールの脱水・芳香族化によるアセン及びアフエンの分岐型合成

(関西学院大理工) ○長谷川 諒・野田京花・山岡隆太郎・羽村季之

Divergent synthesis of acene and aphene via dehydrative aromarization of aromatic epoxyalcohol (*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*)

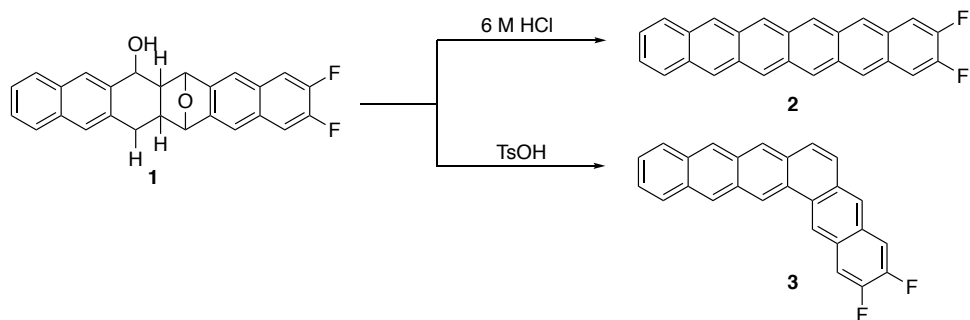
○Ryo Hasegawa, Kyoka Noda, Ryutaro Yamaoka, Toshiyuki Hamura

We previously developed an efficient synthetic method of acenes by [4+2] cycloaddition of epoxyacene and quinodimethane. We now report a divergent synthesis of acene and aphene by dehydrative aromatization of aromatic epoxyalcohol under the suitable conditions. Thus, upon heating of epoxyalcohol **1** with 6 M HCl in CH₃CN, dehydrative aromatization occurred to give difluorohexacene **2**. On the other hand, use of TsOH in chlorobenzene selectively afforded difluorohexaphene **3**.

Keywords: Quinodimethane; aromatic epoxyalcohol; cycloaddition; acene; aphene

先に我々は、エポキシアセンとキノジメタンとの[4+2]環化付加反応を利用したアセンの効率的合成法を開発している¹⁾。今回、この反応の合成中間体である芳香族エポキシアルコールの脱水・芳香族化を再検討した結果、反応条件を適切に選択することによってベンゼン環が直線状に縮環したアセン及び曲線型構造を有するアフエンを選択的に合成できることを見出した。

下に、その一例を示した。すなわち、エポキシアルコール **1** のアセトニトリル懸濁溶液に 6 M HCl を加えて加熱還流を行うと、ジフルオロヘキサセン **2** が得られた。一方、クロロベンゼン懸濁溶液に TsOH を加えて加熱するとジフルオロヘキサフェン **3** を選択的に与えた。



1) 山岡隆太郎, 羽村季之, 第 103 回日本化学会春季年会, K702-1vn-02.

複数種のヘテロ原子を導入した非対称カーボンナノベルトの合成

(阪大院工) ○鷺崎 円香・中村 彰太郎・藤内 謙光

Synthesis of Asymmetric Carbon Nanobelt Incorporating Multiple Heteroatoms

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Madoka Washizaki, Shotaro Nakamura, Norimitu Tohnai,

Aromatic nanobelts have shown promise fields such as gas adsorption and molecular separation because of their inner cavities and structural specificity. However, they are difficult to synthesize due to their large strain, and high reactivity. Thus, they still lack structural diversity. In this study, we design novel nanobelt with functionalities by introducing heteroatoms to develop new research areas.

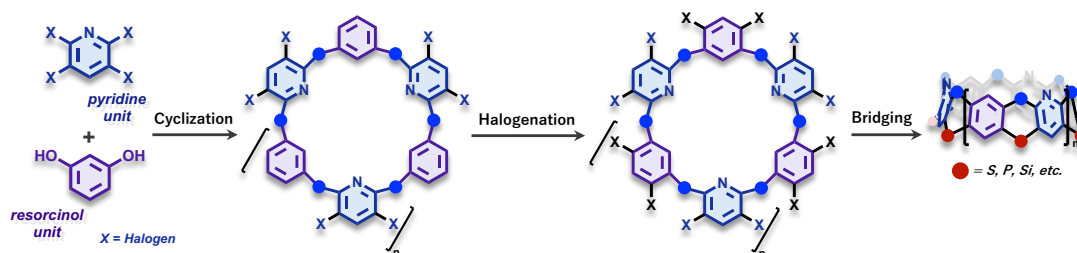
In this presentation, we report the synthesis of a ring molecule composed of a pyridine and resorcinol backbone. The introduction of multiple halogens as reaction sites enables the conversion of the ring molecule to various belt structures. Furthermore, we tried to introduce various bridging sites such as sulfur, silicon, and phosphorus into the ring molecules.

Keywords : carbon nanobelt; heteroatom; 3D structure; heterocyclic compounds

芳香族ナノベルトは、分子内にゲストを内包可能な空間をもつことからガス吸着や物質分離など様々な分野への応用が期待される。しかしベルト分子はその複雑な非平面構造や大きな歪み、高い反応性のため合成が難しく、未だ構造多様性に乏しい。新しい研究領域の開拓のためには、新たなベルト分子の設計指針の構築と高機能化が求められている。

本研究では、ヘテロ原子の導入により物性変調をはかり、機能性の付与を指向した新規ベルト分子を設計、その合成手法の確立を目指す。

我々はまず、ピリジンを骨格としたリング分子の合成を試みた。リング分子へ複数箇所のハロゲンを導入することにより、多様なベルト構造へ変換可能な前駆体を設計した。さらに硫黄やケイ素、リン等、種々の架橋部位を導入することにより、ヘテロ原子を含有したナノベルトの構築を目指す。本発表ではベルト分子の合成経路について報告するとともに、サイズの制御についても議論する。



トリチルアジドを用いたジフルオロメチレン類の合成における置換基効果

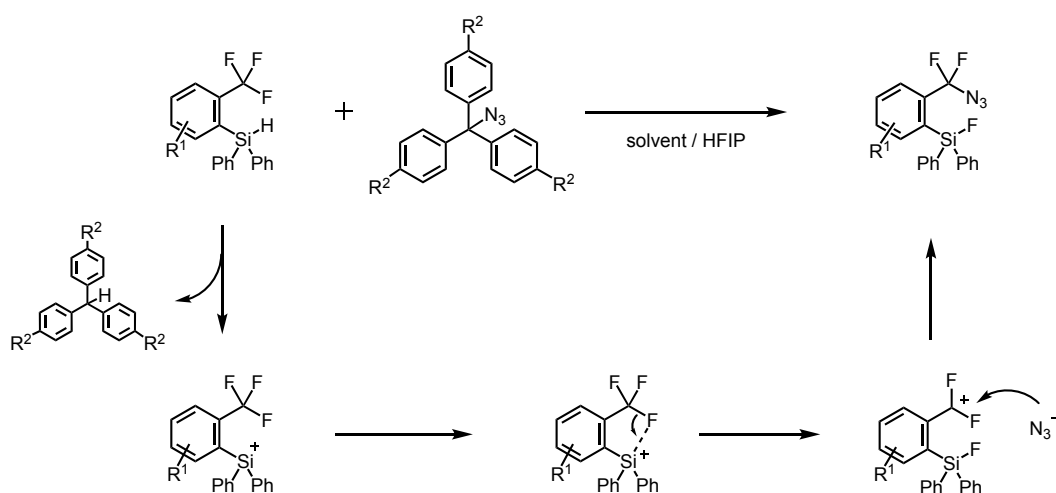
(東理大先進工) ○藤本誠也・大平佳代子・吉田優

Substituent Effects in the Synthesis of Difluoromethylenes with Trityl Azides

(Tokyo University of Science) ○Seiya Fujimoto, Kayoko Ohira, Suguru Yoshida

Synthesis of difluoromethylenes is a significant and challenging issue that have gained the attention of a wide range of researchers in pharmaceutical sciences, agrochemistry, and chemical biology. Herein, we focused on the hydride abstraction by trityl cations and clarified substituent effects in the synthesis of difluoromethylenes by using a wide variety of trityl azides. **Keywords** : Trityl azides; Difluoromethylenes; Hydride abstraction; C–F cleavage; Substituent effects

ジフルオロメチレン類は、医薬品や農薬、ケミカルバイオロジー分野などで幅広く用いられる重要な化合物群である。以前の研究において私たちは、ベンゾトリフルオリドにトリチルアジドとルイス酸を作用させ、トリチルカチオンのヒドリド引き抜きを利用したジフルオロメチレン類の合成に成功した¹⁾。今回我々は、様々な置換基を有するトリチルアジドを作用させることで、置換基が反応性に与える影響を明らかにすることができた。特に、適切なトリチルアジドと反応条件を選択することで、無触媒でのジフルオロメチレン類合成に成功した。本研究によって得られる知見をもとに、適切なアジド化剤の選択によって、緩和な条件でジフルオロベンジルアジド類を合成できると期待される。



1) Y. Kim, K. Kanemoto, K. Shimomori, T. Hosoya, S. Yoshida, *Chem. Eur. J* **2020**, 26, 6136.

誘導基を用いた芳香族化合物のオルト位選択的な求電子ホスフィノ化の開発

(東北大院工¹, 東北大環境セ²) ○宮内元睦¹・田中信也^{1,2}・大井秀一^{1,2}

Development of *ortho*-selective electrophilic phosphination of arenes by directing group

(¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²Environment Conservation Research Institute) ○Motochika Miyauchi¹, Shinya Tanaka,^{1,2} Shuichi Oi^{1,2}

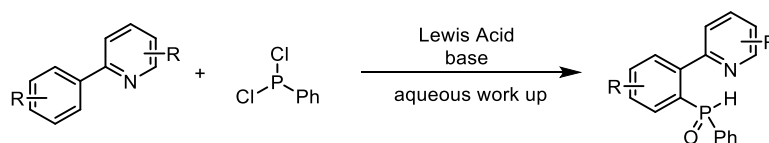
Aryl phosphines are generally synthesized by the transition-metal-catalyzed reactions, and the electrophilic reactions are limited except for some intramolecular reactions. We have succeeded in electrophilic borylation¹⁾ and phosphination²⁾ of alkenes by the combined use of appropriate Lewis acids and bases. On the other hand, in recent years, *ortho*-selective borylation of aromatic compounds using a coordinating functional group as the directing group have been reported³⁾. In this study, we developed electrophilic phosphination of arenes using pyridine as a directing group in the presence of Lewis acid and base.

The reaction of 3-methyl-2-phenylpyridine as a substrate with dichlorophenylphosphine in the presence of Lewis acid and a base gave the corresponding phosphine oxide in 98% yields.

Keywords : Electrophilic Substitution Reaction, Friedel-Crafts Reaction, Phosphination, Directing Group, Lewis acid

アリールホスフィンの合成は、遷移金属触媒的なC-P結合形成反応が有力である。一方、求電子ホスフィノ化については、いくつかの分子内反応を除いて報告が少ない。我々はアルケンにおいて、適切なLewis酸と塩基を組み合わせることによる求電子的なボリル化¹⁾やホスフィノ化²⁾に成功した。一方、近年、配位性官能基を誘導基とする芳香族化合物のオルト位選択的なボリル化が次々と報告されている³⁾。我々は、誘導基を用いる芳香族求電子置換反応をホスフィノ化に展開し、Lewis酸と塩基を用いてピリジン誘導基とする芳香族化合物の求電子的ホスフィノ化を開発した。

3-メチル-2-フェニルピリジンを基質とし、ジクロロフェニルホスフィンとLewis酸および塩基の存在下で反応させたところ対応するホスフィノ化体が98%で得られた。また、フェニル基上のパラ位もしくはメタ位に置換基をもつ基質では対応するホスフィノ化体は得られなかった。



1) Tanaka, S.; Saito, Y.; Yamamoto, T.; Hattori, T. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1828–1831.

2) 田中大生, 田中信也, 平田大輝, 服部徹太郎, 大井秀一, 日本化学会第102 春季年会, K307-4pm-07.

3) Selected examples: (a) Ishida, N.; Moriya, T.; Goya, T.; Murakami, M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 8709.

(b) Iqbal, S. A.; Cid, J.; Procter, R. J.; Uzelac, M.; Yuan, K.; Ingleson, M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 15381.

トロポン骨格の新規構築法の開発研究

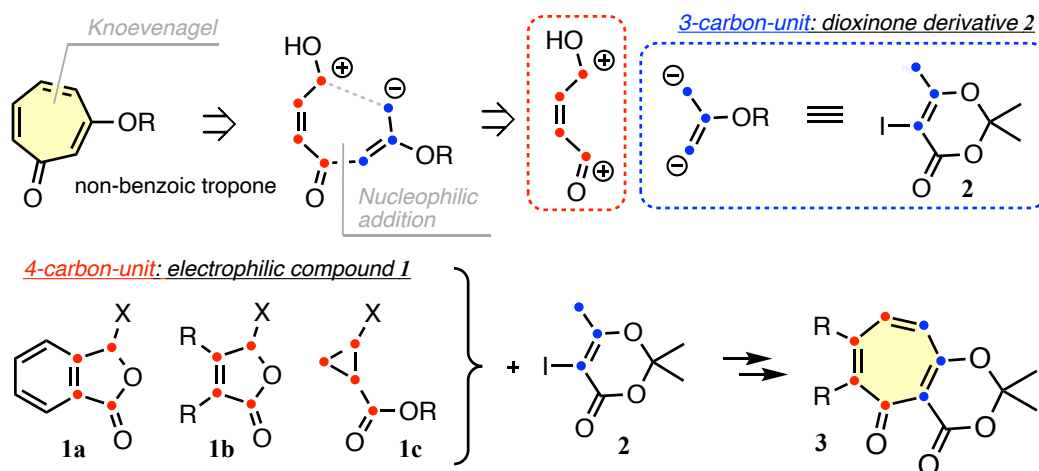
(東京科学大理) ○Yeom Sangeun・大森 建

Construction of benzoic and non-benzoic tropone scaffold (*Department of Chemistry, Institute of Science Tokyo*) ○Sangeun Yeom, Ken Ohmori

Tropones constitutes a class of seven-membered aromatic compounds and show various diverse and distinctive reactivities. However, synthesis of multi-functionalized derivatives remains challenging, and a general synthetic method has not yet been established. Herein, we will report a synthetic study for obtaining tropone derivatives via the annulation reaction using dioxinone derivative. We postulated that the formation of a 7-membered ring skeleton would occur through the reaction of a nucleophile 3-carbon-unit **2** and an electrophile 4-carbon-unit **1**. To realize this strategy for non-benzoic tropones, several substrates were employed as a 4-carbon-unit, conducted nucleophilic addition with dioxinone **2**. Details will be discussed in this presentation.

Keywords : tropones; reaction development; annulation; non-benzoic aromatic compounds

7員環の非ベンゼン系芳香族の一つであるトロポン類は、ベンゼン系化合物には無いユニークな反応性を示す。しかし、様々な置換様式をもつ誘導体の合成を可能とする一般的な方法はほとんどない。今回我々は、非ベンゾ型トロポンの構築法の開発に向けて、様々な基質検討を行った。本研究では、求電子的な4炭素単位と求核的な3炭素単位から7員環骨格を構築する戦略を立て、4炭素単位の変形によってベンゾ型や非ベンゾ型など、多様なトロポン類を合成する手法の開発を目指した。我々は昨年度の春季年会において、3炭素単位としてβ-ケトエステルの等価体であるジオキシノン **2** を、4炭素単位としてフタリド **1a** を用い、リチオ化した **2** と **1a** を反応させることで多様なベンゾトロポン骨格が一挙に形成できることを見出した。今回、この方法を利用し、多様な置換基を有するトロポン誘導体の合成を試みた。さらに、非ベンゾ型トロポンへの拡張を指向して、4炭素単位としてフラノン **1b**、シクロプロパン **1c** などの基質を新たに検討した結果、いくつかの興味深い知見を得たので報告する。



イソフラノ[2.2]パラシクロファンをアライノフィルとして用いる π 拡張[2.2]パラシクロファンの合成

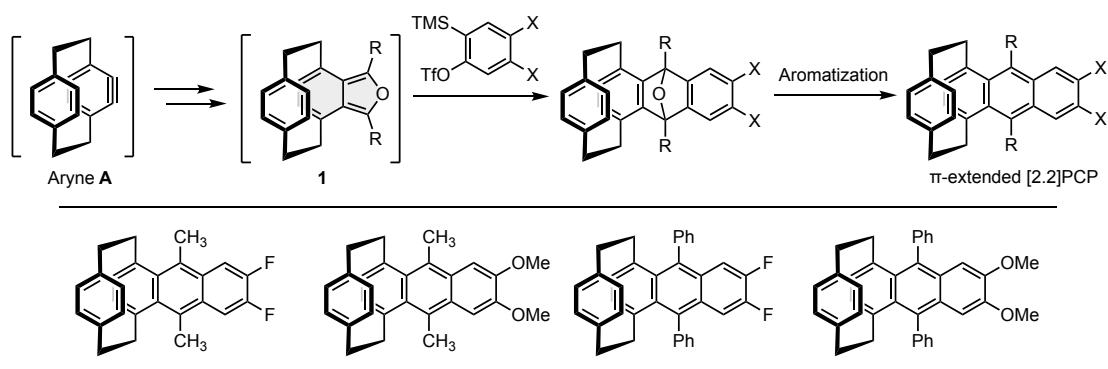
(東京科学大 IIR 生材研) ○宇都 湖菜実・田口 純平・細谷 孝充

Synthesis of π -extended [2.2]paracyclophanes using isofurano[2.2]paracyclophanes as arynophiles
(LBB, IIR, Institute of Science Tokyo) ○Konami Uto, Jumpei Taguchi, Takamitsu Hosoya

π -Extended [2.2]paracyclophanes ([2.2]PCPs), in which the [2.2]PCP skeleton is fused to polycyclic aromatic hydrocarbons, exhibit unique physical properties originating from the interaction between two aromatic rings. To improve the availability of π -extended[2.2]PCPs, we developed a new method using isofurano[2.2]PCPs **1** as arynophiles, which were easily synthesized via the reaction of 4,5-dehydro[2.2]PCP (**A**) with furans, followed by the treatment with a tetrazine derivative. The reaction of isofurano[2.2]PCPs **1** with arynes, and subsequent aromatization afforded diverse π -extended [2.2]PCPs, including a benzene derivative fused with two [2.2]PCP molecules.

Keywords : Aryne; [2.2]Paracyclophane; Arynophile; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); Isobenzofuran

多環芳香族炭化水素に[2.2]パラシクロファン ([2.2]PCP) が縮環した π 拡張[2.2]PCP は、芳香環同士の相互作用に由来する特徴的な物性の発現が期待されるものの、その合成には多段階の変換を要する。最近我々は、[2.2]PCP のアライン種である 4,5-デヒドロ[2.2]PCP (**A**) の発生と変換による、 π 拡張[2.2]PCP の合成に成功した¹。今回我々は、 π 拡張[2.2]PCP の新規合成法として、イソフラノ[2.2]PCP 類 **1** をアライノフィルとして用いる手法の開発に取り組んだ。検討の結果、4,5-デヒドロ[2.2]PCP (**A**) とフランの環化付加体をテトラジン誘導体で処理することでイソフラノ[2.2]PCP **1** を合成した後、これとアラインとの環化付加と、続く芳香族化により多様な π 拡張[2.2]PCP を得ることに成功した。さらに、イソフラノ[2.2]PCP **1** を 4,5-デヒドロ[2.2]PCP (**A**) と反応させることで、[2.2]PCP が 2 分子縮環した誘導体の合成にも成功した。



1) J. Taguchi, Y. Omoto, K. Uto, H. Tabuchi, H. Uekusa, T. Niwa, T. Hosoya, *Adv. Synth. Catal.* **2025**, *in press* (DOI : 10.1002/adsc.202400986).

Grignard 反応剤の求核付加を鍵とするジアリールイソナフトフランの合成

(関西学院大理工)・○佐藤 優輝・宮脇 虎太郎・内野 夏月・羽村 季之

Synthesis of isonaphthofuran via nucleophilic addition of Grignard reagent

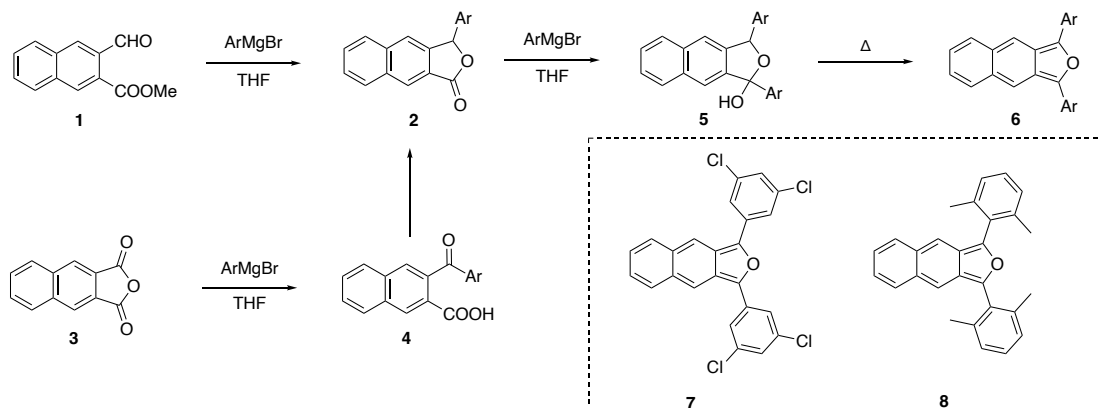
(School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University)

○Yuki Sato, Kotaro Miyawaki, Kazuki Uchino, Toshiyuki Hamura

Isonaphthofuran has a characteristic reactivity and physical property derived from the unique quinoidal structure. We previously developed a synthetic method of diarylisonaphthofuran using Friedel–Crafts reaction of naphthalene dicarboxylic anhydride **3**. However, this method has limitations in view of the regioselectivity of the aromatic nucleophile. In this context, we now report a synthetic access to diarylisonaphthofuran by dehydrative aromatization of naphthofuranol **5**, which was obtained by several transformations after nucleophilic addition of Grignard reagent to formyl benzoic acid ester **1** or dicarboxylic anhydride **3**.

Keywords: *Diarylisonaphthofuran; π -conjugated molecule; nucleophilic addition; Grignard reagent*

イソナフトフランは、キノイド構造に起因する特徴的な反応性や物性を潜在するヘテロアセンである。先に我々は、ナフタレンジカルボン酸無水物 **3** の Friedel–Crafts 反応を利用したジアリールイソナフトフランの合成法を開発した。しかし、この方法では、用いる芳香族求核剤の配向性の点で合成に制限があった。今回、ホルミル安息香酸エステル **1** および酸無水物 **3** に対する Grignard 反応剤の求核付加の後、数段階の変換によって得られるナフトフランオール **5** を脱水・芳香族化させることによって、種々のジアリールイソナフトフラン（例えば、化合物 **7, 8**）を合成することができたので、報告する。



ジアリールイソナフトフランの環化付加反応を利用したテトラアリアルヘキサセンの合成

(関西学院大院理工) ○内野 夏月・宮脇 虎太郎・羽村 季之

Synthesis of Tetraarylhexacene via cycloaddition of diarylisonaphthofuran

(Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University)

○Kazuki Uchino・Kotaro Miyawaki・Toshiyuki Hamura

Rubrene has a characteristic π -conjugated structure and it exhibits extremely high carrier mobility in single crystal. We report herein a synthesis of tetraarylhexacene, corresponding to the π -extended rubrene, by [4+2] cycloaddition of diarylisonaphthofuran. Thus, upon treating of dibromoanthracene **1** with *n*-BuLi in the presence of diarylisonaphthofuran **2**, [4+2] cycloaddition occurred to give the epoxyhexacene **3**. Subsequent reductive aromatization of **3** cleanly produced the tetraphenylhexacene **4**. Based on this method, substituted tetraaryl derivatives could also be prepared.

Keywords: *Diarylisonaphthofuran; rubrene; cycloaddition; tetraarylhexacene*

ルブレンは、特徴的な π 共役構造を有し、単結晶において非常に優れた電荷移動度を示すことが知られている。今回我々は、ジアリールイソナフトフランを合成ブロックとする環化付加反応を利用して、 π 拡張型ルブレンに相当するテトラアリアルヘキサセンの合成に成功したので、報告する。

下に、その一例を示した。すなわち、ジブロモアントラセン **1** とジアリールイソナフトフラン **2** のトルエン溶液に *n*-BuLi を作用させると、アラインの発生とともに環化付加反応が進行し、エポキシヘキサセン **3** が得られた。次に、得られる環化付加体 **3** を還元的芳香族化の条件に付すことにより、テトラフェニルヘキサセン **4** を合成することができた。この方法では、芳香環上に種々の置換基を持つ誘導体の合成も可能であることがわかった。

