

# 連続反応を駆使した含ヘテロ原子非平面 $\pi$ 共役系多環式化合物群 の合成と評価

## Synthesis and Evaluation of Heteroatom-Containing Non-Planar $\pi$ -Conjugated Polycyclic Compounds by Using Consecutive Reactions

早稲田大学 柴田 高範

本研究では、ヘテロ原子、特に窒素、硫黄原子を環内に有する多環式共役系化合物の合成を目指した。特に、短工程での効率的なアプローチの達成を目的として、連続反応を駆使することにより所望の骨格構築を行った。

### (1) 置換ヘキサアザトルキセンの短工程合成と光基礎物性の評価

報告者は既に、市販試薬である 2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリンと種々のアニリン誘導体から僅か 2 工程で、環内に 4 つの窒素原子を有するアザ[7]ヘリセンの合成に成功した。この環化体に酸添加を行うと蛍光量子収率は 80%に達し、さらに光学分割した光学異性体は、有機化合物としては比較的大きな  $10^3$  オーダーの円偏光発光異方性因子 ( $g_{lum}$ ) を示した<sup>1)</sup>。本戦略の展開として、連続的アミノ化、連続的 N-H/C-H カップリングを用いることにより、過去に合成例がない主骨格にヘテロ原子を 4 つ以上有するヘテロトルキセンとして、ヘキサアザトルキセンの短工程合成を達成した。すなわち、市販の 1,3,5-トリブロモベンゼンと置換 2-アミノピリジンを原料として、連続的 Buchwald-Hartwig アミノ化により、環化前駆体として 1,3,5-トリス (2-ピリジルアミノ) ベンゼンを得た。引き続き、超原子価ヨウ素としてヨードベンゼンジアセテート (PIDA) を用いることにより、連続的酸化的環化カップリングを行い、所望の置換ヘキサアザトルキセンを得た。可視光照射下、極性溶媒として 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパノール (HFIP) を用いることが鍵であった<sup>2)</sup>。

### (2) 炭素-硫黄結合開裂を起点とする含硫黄多環式化合物の合成

報告者は既に、チオ基を配向基とする  $sp$  C-S 結合の開裂を起点としたアルキニルスルフィドのアルキンへの反応により、エンインスルフィドの合成を達成している<sup>3)</sup>。今回報告者は、硫黄ならびにオルトフェニレン架橋 1,8-ジインを基質として用いた。Ni 触媒を用いることにより  $sp^2$  C-S 結合の開裂を起点として、連続的アルキンの分子内挿入により、含硫黄四環式骨格の構築を達成した。すなわち、アリールチオ部分の Ni(0)錯体への酸化的付加により、アリールニッケル種が生成する。引き続き、アルキン部分の分子内挿入により、五員環メタラサイクルが生成し、さらにアルキン部分の分子内挿入により七員環メタラサイクルが生成し、還元的脱離により、4H-チオクロメンを含む多環式化合物を与えた。本反応では、ジイン上の置換基としてアルキル基、種々のアリール基の導入が可能であり、さらに 4 つのアルキン部分を有する基質を用いた連続的分子内反応、2 つの同一、あるいは異なるアルキンを用いるホモ、ならびにヘテロカップリングへの展開も可能であった<sup>4)</sup>。

### 【参考文献】

- 1) T. Otani, A. Tsuyuki, T. Iwachi, S. Someya, K. Tateno, H. Kawai, T. Saito, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3906.
- 2) Y. Wu, T. Sasayama, T. Gotoh, M. Ito and T. Shibata, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200438.
- 3) T. Shibata, A. Mitake, Y. Akiyama, K. S. Kanyiva, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9016.
- 4) T. Shibata, A. Sekine, M. Akino, M. Ito, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 9048.