分子内檜山カップリングを基盤とした 1,8,13 位異種置換トリプチセンの合成

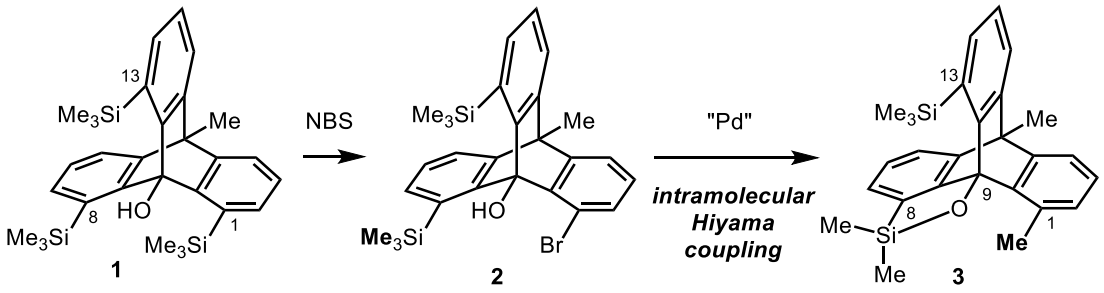
(九大院総理工[1]・九大先導研[2]) ○花田 将人[1]・熊谷 智[1]・岩田 隆幸[2]・新藤 充[2]

Synthesis of triptycenes having different functional groups at 1,8,13 positions based on intramolecular Hiyama coupling ([1]*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University,* [2]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*)
○Masato Hanada,[1] Satoru Kumagai,[1] Takayuki Iwata,[2] Mitsuru Shindo[2]

Triptycenes are propeller-shaped aromatic compounds which are often utilized as building blocks for functional organic materials. We have recently reported synthesis of 1,8,13-trisilyltriptycenes via triple cycloaddition of benzynes to ynolate. In this presentation, we will present the synthesis of triptycenes with different functional groups at 1,8,13-positions based on the intramolecular Hiyama coupling reactions.
Keywords : Triptycene, Hiyama coupling, Intramolecular reactions, Silyl group

トリプチセンは 3 つのベンゼン環が縮環したプロペラ型分子であり、超分子化学や機能性材料分野などでよく利用されている。発表者らは最近、イノラートとベンザインの 3 連続環化付加反応を用いた新規トリプチセン合成法を見出し[1]、1,8,13-トリシリルトリプチセン **1** の位置選択的合成に成功した[2]。本研究では、これらシリル基を足がかりとして、トリプチセンの 1,8,13 位への異なる置換基の導入を検討した。

トリプチセン **1** から調製したブロモトリプチセン **2** に対して、塩基性条件下パラジウム触媒を作用させると、シリル基上のメチル基がトリプチセンの 1 位へ転位した架橋シリルエーテル **3** が得られた。この反応について重水素化標識実験などを用いて精査したところ、本反応は分子内檜山カップリング反応であることが判明した。さらに、得られた架橋トリプチセン **3** の 2 つのシリル基の反応性の違いを利用して、種々の 1,8,13 位異種置換トリプチセンへと変換することに成功した。



(1) Umezu, S.; Gomes, G. P.; Yoshinaga, T.; Sakae, M.; Matsumoto, K.; Iwata, T.; Alabugin, I.; Shindo, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1298. (2) Yoshinaga, T.; Fujiwara, T.; Iwata, T.; Shindo, M. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13855.

© The Chemical Society of Japan