

シクロプロペン誘導体の二量化を経由するシクロヘキサジエン骨格の合成、反応と物性

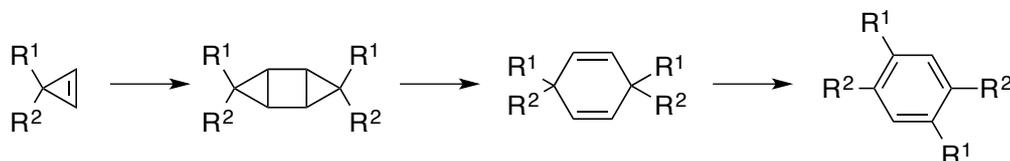
(東京理大) ○遠藤 恆平・小谷 龍人

Synthesis and optical properties of cyclohexadiene derivatives (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science*)○Kohei Endo, Ryuto Kotani

We developed the novel synthetic approach to tetraarylbenzene using tetrasubstituted 1,4-cyclohexadienes. The dimerization of cyclopropenes and subsequent thermal ring opening gives the desired 1,4-cyclohexadienes, which reacts with Br₂ to give 1,2,4,5-tetraarylbenzene derivatives. We focus on the optical properties of fused tricyclohexanes and 1,4-cyclohexadienes. The homoconjugation and/or through space conjugation might give unique optical properties in fused tricyclohexanes and 1,4-cyclohexadienes.

Keywords : cyclohexadiene; optical properties

我々はシクロプロペンの二量化による縮環型トリシクロヘキサンの合成, 縮環型トリシクロヘキサンの熱的開環による 1,4-シクロヘキサジエンの合成, 1,4-シクロヘキサジエンの臭素による酸化的転位による 1,2,4,5-テトラアリアルベンゼン誘導体の合成に成功している¹⁾. 本研究では, 特異な構造を有する縮環型トリシクロヘキサンと 1,4-シクロヘキサジエンの光学特性に注目した.



光学特性を有する化合物のなかで sp³-炭素原子に置換した2つ以上の芳香環骨格同士の homoconjugation と呼ばれる相互作用の効果が知られている. また励起状態における近接芳香環同士の相互作用による HOMO-LUMO ギャップの減少も知られている. そこでベンゼン環を2つ置換した sp³-炭素原子を2つ有する 1,4-シクロヘキサジエン誘導体の UV-vis スペクトル, 蛍光スペクトルを測定したところ, 吸収帯は 400 nm に達し λ_{ex} = 374 nm の励起光にて λ_{em} = 479 nm の蛍光発光を確認した. 一方で縮環型トリシクロヘキサン誘導体の UV 吸収帯は 300 nm 以下に現れたが蛍光スペクトルでは励起光 λ_{ex} = 371 nm にて λ_{em} = 456 nm の蛍光発光が観察された. 縮環型トリシクロヘキサンについては光照射を繰り返すほど蛍光強度が増大し, 測定後のサンプルの一部は分解していた. すなわち縮環型トリシクロヘキサンでは励起光の吸収により開環反応が進行し 1,4-シクロヘキサジエン誘導体または関連する化合物が測定中に発生したと考えられる.

1) Kishida, S.; Takano, M.; Sekiya, T.; Ukaji, Y. Endo, K. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 14833–14839.