

ヘキサブロモメチル化による周縁アリール位完全置換 スマネンの合成

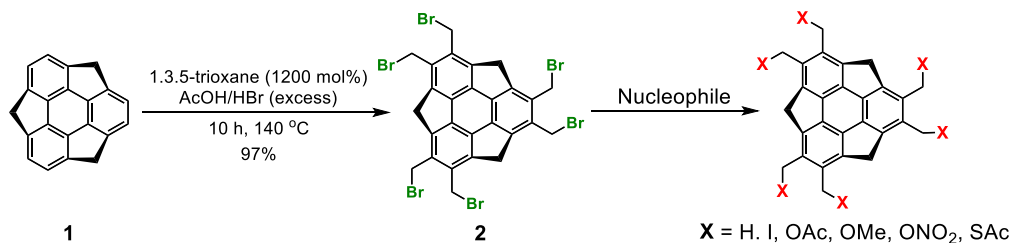
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○中澤 廣宣¹・植竹 裕太^{1,2}・焼山 佑美^{1,2}・
櫻井 英博^{1,2}

Synthesis of fully substituted sumanenes at the aromatic periphery through hexabromomethylation (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²ICS-OTRI, Osaka Univ.) ○Hironobu Nakazawa,¹ Yuta Uetake,^{1,2} Yumi Yakiyama,^{1,2} Hidehiro Sakurai^{1,2}

Introduction of bromine to the molecular skeleton is a useful strategy for further derivatization to various functional materials. Sumanene **1** is a curved- π conjugated molecule which possesses six reactive aryl carbons and the synthesis and application of its hexabrominated compound was already achieved¹⁾ to give functional systems²⁾. In this context, we tried to further extend haxa-substituted sumanene library by synthesizing hexakis(bromomethyl)sumanene **2**, which has active benzyl moieties. The application of *p*-formaldehyde to sumanene in HBr/AcOH at 140 °C afforded **2** in 97% yield. The product showed high dipole moment (3.8 D). The nucleophilic substitution on **2** realized the introduction of several substituents such as OAc and SAc groups.

Keywords : Sumanene; Bromomethylation; Benzyl substitution; Curved- π conjugated molecule

骨格上への臭素の導入はさらなる誘導化の基点として有用な戦略であり、カップリング反応や芳香族求電子置換反応などによる機能性分子への変換を可能にする。曲面 π 共役分子スマネン **1** は、周縁部に置換基導入可能な6つのアリール位を有し、既に我々はこれら6つのアリール位への臭素の導入¹⁾、ならびにこれを起点とした官能基化により、液晶やMOFへの展開を報告している²⁾。本研究ではさらなる6置換スマネンの合成を目指し、スマネンの周縁アリール位に、反応活性なベンジル位を有するヘキサキスブロモメチルスマネンの合成を試みた。スマネンに対し、パラホルムアルデヒドをHBr/酢酸溶液中140 °Cにて10時間反応させたところ、周縁アリール位6か所全てでブロモメチル化が進行した**2**が得られた。**2**は大きな双極子モーメント(3.8 D)を有し、種々の有機溶媒に可溶であった。また、**2**は求核置換反応によりOAc基やSAc基といった種々の置換基の導入が可能であることが分かった。



- 1) H. Toda, Y. Yakiyama, Y. Shoji, F. Ishiwari, T. Fukushima, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1368.
- 2) a) Y. Shoji, T. Kajitani, F. Ishiwari, Q. Ding, H. Sato, H. Anetai, T. Akutagawa, H. Sakurai, T. Fukushima, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 8405. b) T. Hasegawa, Y. Yakiyama, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 18099.