

## トリアリールトリヒドロキシスマネンの合成と反応性

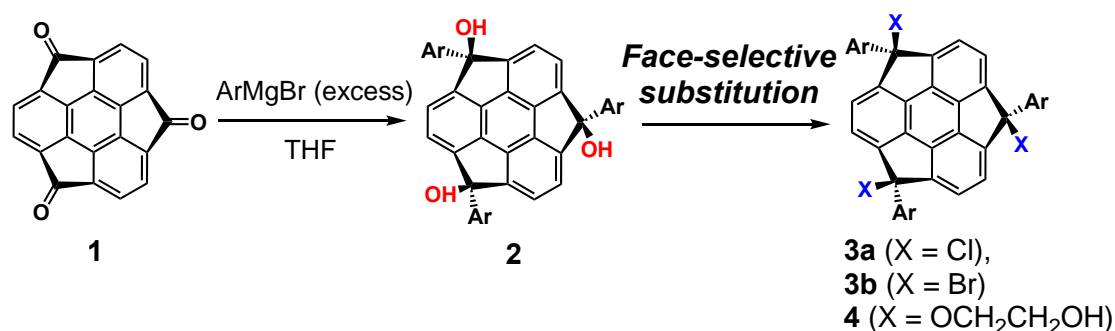
(阪大院工<sup>1</sup>・阪大 ICS-OTRI<sup>2</sup>) ○田口 正宗<sup>1</sup>・大東 優也<sup>1</sup>・史 青雨<sup>1</sup>・植竹 裕太<sup>1,2</sup>・  
焼山 佑美<sup>1,2</sup>・櫻井 英博<sup>1,2</sup>

Synthesis and Reactivity of Tri-aryl-tri-hydroxy-sumanene (<sup>1</sup>*Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.*,  
<sup>2</sup>*ICS-OTRI, Osaka Univ.*) ○Masamune Taguchi,<sup>1</sup> Yuya Ohigashi,<sup>1</sup> Yuqing Shi,<sup>1</sup> Yuta Uetake,<sup>1,2</sup>  
Yumi Yakiyama,<sup>1,2</sup> Hidehiro Sakurai<sup>1,2</sup>

Sumanene is a curved  $\pi$ -conjugated molecule having three benzylic positions, and various derivatizations with keeping its three-fold symmetry were reported. We previously reported the selective introduction of three aryl and three hydroxyl groups onto the convex and concave side of the sumanene skeleton, respectively, by applying an excess amount of aryl Grignard reagent to sumanenetrione **1** to give **2**. Further utilization of this enables bifacial molecules which will possess different chemical environments on the convex and concave sides of the bowl to show unique response against the outer stimuli. In this study, we focused on the reactivity of the three hydroxy groups of **2** to find that **2** was highly applicable to the selective halogenation onto the concave side of the bowl by using thionyl chloride or acetyl bromide, affording trihalides **3a** and **3b**. Similarly, selective introduction of alkoxy groups onto the concave side of **2** was also achieved by using ytterbium triflate as a Lewis acid.

**Keywords** : curved  $\pi$ -molecule, sumanene, stereoelectronic effect, triphenylmethane

スマネンは 3 つのベンジル位を有する曲面  $\pi$  共役分子であり、その高い対称性を利用して 3 回対称性を有する誘導体が数多く報告されている。我々は、これまでにその 1 つであるスマネントリオン **1** に対し、過剰量のアリールグリニャール試薬を作用させることで、立体電子効果に基づき 3 つのアリール基とヒドロキシ基が、それぞれお椀の凸面と凹面に選択的に配向した分子 **2** が得られることを明らかにしている。この性質を利用することで、お椀の凸面と凹面とで異なる化学的環境を有する二面性分子への展開が可能となり、その外場応答性をはじめとした諸物性に興味を持たれる。そこで今回、**2** のお椀凹面部に位置するヒドロキシ基の反応性に着目し、さらなる誘導化を指向して塩化チオニルや臭化アセチルによるハロゲン化を検討した。その結果、ベンジル位での立体を保持したままトリハロゲン化体 **3a**, **3b** を得ることに成功した。同様にアルコキシ基についても、**2** に対しイッテルビウムトリフラートをルイス酸として親水性アルコールと作用させることにより、選択的なお椀凹面への導入が可能であることを見いだした。



1) T. Amaya, M. Hifumi, M. Okada, Y. Shimizu, T. Moriuchi, K. Segawa, Y. Ando, and T. Hirao, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 8049.