

アセナフトピロールを有する π 拡張アザコロネン類の合成

(愛媛大理¹・愛媛大院理工²・愛媛大 ADRES³) ○松永昂之¹・沖 光脩²・高瀬雅祥²・森 重樹³・奥島鉄雄²・宇野英満²

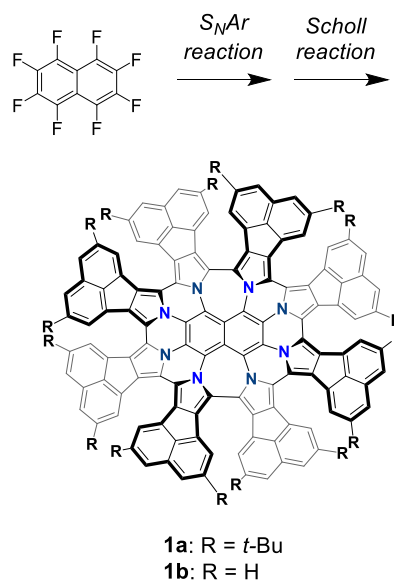
Synthesis of π -Expanded Azacoronenes with Acenaphthopyrrole (¹*Faculty of Science, ²Graduate School of Science and Engineering, and ³Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*) ○Takayuki Matsunaga,¹ Kosuke Oki,² Masayoshi Takase,² Shigeki Mori,³ Tetsuo Okujima,² and Hidemitsu Uno²

Core-expanded azacoronene **1a** composed of acenaphthopyrrole was synthesized from octafluoronaphthalene through S_NAr reaction and Scholl reaction. The formation of **1a** was confirmed by the MALDI-TOF MS, but the ¹H-NMR spectrum was complicated because of the presence of several structural isomers. The inversion of acenaphthopyrrole moieties seemed to be difficult because of the large steric hindrances. From the CV experiment, four reversible oxidation waves were observed. Upon the addition of oxidant, the UV-vis-NIR absorption spectrum drastically changed with isosbestic points, and showed a bathochromic shift compared to those of previous HPHACs.

Keywords : Acenaphthopyrrole; Redox properties; S_NAr reaction; Scholl reaction

ピロール縮環アザコロネン (HPHAC) は、多段階の可逆的な酸化還元挙動を示す平面分子であり、ジカチオン状態では大環状共役に基づく芳香族化合物となる¹。最近我々は、アセナフトピロールを用いることにより放射状に π 拡張した HPHAC² や中心骨格をベンゼン環からナフタレン環へとコア拡張した類縁体³において、HPHAC の特徴的な性質を保ちながら、立体的な要因により二重凹面構造やねじれ構造を示す湾曲分子となることを明らかにした。本研究では、アセナフトピロールを用いることでキラルな二重凹面構造をとることが予想される π 拡張アザコロネン類の合成を試みた。

オクタフルオロナフタレンへの S_NAr 反応及び Scholl 反応によって目的化合物 **1a** を合成した。MALDI-TOF MS により目的化合物の生成が確認されたが、¹H NMR スペクトルは複雑なものとなり、複数の異性体の存在が示唆される。一方、電気化学測定により、先行研究と同様に 4 つの可逆な酸化波が観測された。吸収スペクトルは π 拡張により長波長シフトしており、酸化剤を用いた滴定の結果、等吸収点を伴う吸収スペクトルの段階的な変化が観測された。



1. M. Takase *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5524–5527.
2. Y. Sasaki *et al.* *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4290–4295.
3. K. Oki *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10430–10434.