T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ビアリール架橋1,7-ジインを用いた[2+2+2]付加環化反応による多環芳香族化合物合成法の開発と光学特性
Title(English)	
著者(和文)	村山浩一
Author(English)	Koichi Murayama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10457号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,三上 幸一,村橋 哲郎,田中 浩士,伊藤 繁和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10457号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 28 年度　博士論文

ビアリール架橋 1,7-ジインを用いた[2+2+2]付加環化反応による多環芳香族化合物合成法の開発と光学特性

東京工業大学大学院 理工学研究科
応用化学専攻 田中(健)研究室

村山　浩一

目次

序論

第一節　多環芳香族化合物　1
第二節　トリフェニレン　1
第三節　ヘリセン　6
第四節　ベンゾピセン　17
引用文献　20

本論

第一章　ビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成と応用

第一節　緒言　25
第二節　トリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成　29
第三節　反応機構に関する考察　34
第四節　トリフェニレン骨格を有するラダー化合物の合成　36
第五節　トリフェニレン、アザトリフェニレン誘導体とラダー化合物の光学特性　42
第六節　まとめ　47
実験の部　48
引用文献　60

第二章　ビフェニル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性

第一節　緒言　61
第二節　反応基質の合成と反応条件の検討　65
第三節　反応機構に関する考察　72
第四節　単結晶の X 線結晶構造解析および結晶構造に関する考察　74
第五節　トリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの光学特性および円偏光発光特性　80
第六節　まとめ　82
実験の部　83
引用文献　88

第三章　ビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の合成と応用

第一節　緒言 89
第二節　反応基質の合成とベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の合成 91
第三節　反応機構に関する考察 96
第四節　ベンゾピセン骨格を有するラダー化合物の合成 99
第五節　ベンゾピセン、アザベンゾピセン誘導体とラダー化合物の光学特性 100
第六節　まとめ 106
実験の部 107
引用文献 118

第四章　ビナフチル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性

第一節　緒言 119
第二節　反応基質の合成と反応条件の検討 122
第三節　反応機構に関する考察 131
第四節　単結晶の X 線結晶構造解析および結晶構造に関する考察 133
第五節　ベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの光学特性および円偏光発光特性 138
第六節　まとめ 142
実験の部 143
引用文献 148

総括 149

謝辞 153

業績リスト 155

序論

本論文は、ビアリール架橋1,7-ジインを用いた[2+2+2]付加環化反応による多環芳香族化合物合成法の開発と光学特性に関する研究について述べたものである。

第一節　多環芳香族化合物

有機材料は無機材料に比べて、安価である、成形性に優れる、軽量である、柔軟性がある、分子設計により機能や物性の制御が容易である、などの優位性がある。近年、そのような優れた有機材料の特性を活かしたπ共役有機化合物に関する研究が盛んに行われている。π共役有機化合物はそのπ電子により様々な電子的特性、光学特性や磁性が発現することから、有機エレクトロニクス、色素、バッテリー、液晶ディスプレイ、光応答性材料など様々な分野で利用されている[1)]。このような背景から、π共役化合物群の一つである多環芳香族化合物の合成研究がこの四半世紀で目覚ましい発展を遂げている[2)]。さらに1985年にフラーレン、1991年にカーボンナノチューブ、2004年にグラフェンの合成法が発見され、多環芳香族化合物がますます注目されるようになった。多環芳香族からなる高分子は、グラフェンのような平面構造を有するもの、フラーレンやカーボンナノチューブのような非平面構造を有するものに大別される。一方、平面構造を有する多環芳香族低分子の代表例として、ベンゼン環が直線状に縮環したペンタセン[3)]が挙げられ、安定性に課題があるものの有機半導体としての研究が進んでいる。また、ディスク状分子であるトリフェニレン[4)]は液晶材料として利用され、芳香環が環状に6つ縮環したコロネンやそれを核とするヘキサベンゾコロネン[5)]の合成法も開発されている。平面構造を有する多環芳香族低分子化合物だけでなく、シクロパラフェニレン、バッキーボウル、ヘリセンなどの非平面構造を有する多環芳香族低分子化合物の合成法開発も盛んに研究されており、それらの化合物がもつ歪んだ構造に由来する興味深い光学特性、電気化学特性やホスト–ゲスト特性に高い関心が集まっている。

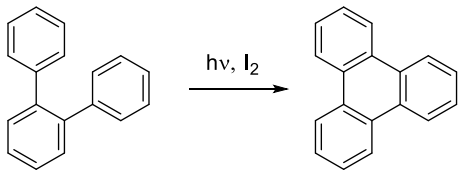
多環芳香族化合物が有機材料として活発に研究されるようになった要因の一つとして、新しい反応や方法論の開発を含む精密有機合成手法の発展により、構築可能な骨格群が飛躍的に増加したことが挙げられる。しかし、現在でも構築不可能な骨格や大量合成が困難な化合物が存在し、これを解決することは現代の有機合成化学が果たすべき重要な役割である。

第二節　トリフェニレン

先に述べた平面構造を有する多環芳香族化合物の一つであるトリフェニレンは、ディス

コチック液晶を形成する有用な化合物であり、液晶性半導体として光導電性デバイス、太陽電池、有機 LED などに用いられている [4]。金属試薬を用いないトリフェニレン誘導体の合成法として、光環化反応 [6]や Diels-Alder 反応 [7]などが挙げられる。一方、金属試薬を用いる合成法として、有機リチウム試薬や Grignard 試薬を用いる反応 [8]、カップリング反応 [9,10]、[2+2+2]付加環化反応 [11-13]などが報告されている。

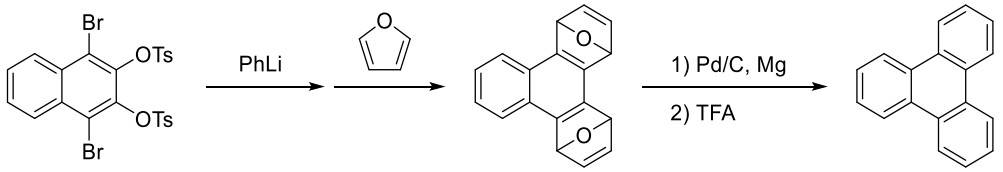
先駆的な合成例として佐藤、畑らは 1971 年に、光環化反応によるトリフェニレン誘導体の合成を報告した（式 1）[6a]。この他にも、同様な反応によるトリフェニレン誘導体の合成が数例報告されている [6b-d]。これらの報告例では、対称なトリフェニレンが比較的良好な収率で得られるものの、非対称なトリフェニレンを得るためには位置選択性の問題が生じ、収率が低下した。また、副反応を抑制するために酸捕捉剤が必要であった。



88%

(1)

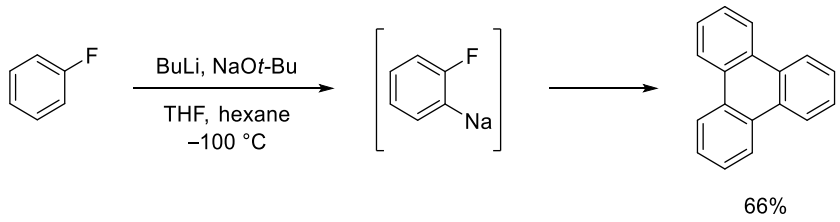
Diels-Alder 反応を用いたトリフェニレンの合成もいくつか報告されている [7]。例えば Gribble らは、系中で発生させたテトラデヒドロナフタレンとフランとの Diels-Alder 反応の後、水素化および芳香環化することで低収率ながらトリフェニレンを合成した（式 2）[7a]。



41%　　38%

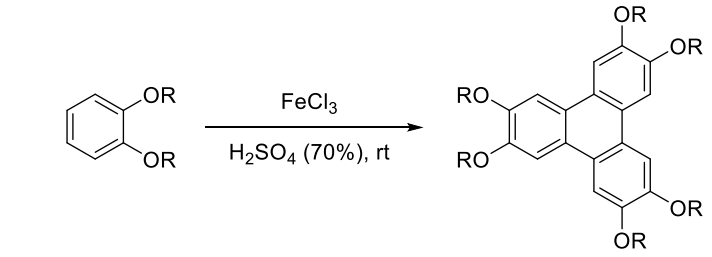
(2)

一方、金属を用いる反応として Brandsma らは、モノフルオロベンゼンに等量のブチルリチウムとナトリウム *t*-ブトキシドを作用させると、トリフェニレンが良好な収率で得られることを報告した（式 3）[8a]。しかし、この方法は低温条件を必要とするため大量合成に適さなかった。



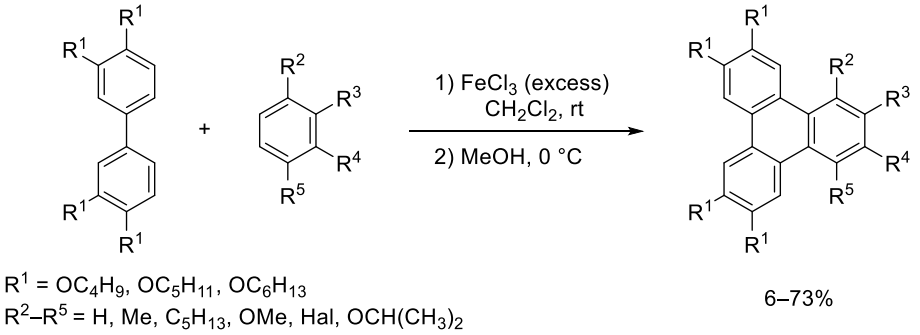
(3)

また、塩化鉄を用いた *o*-ジアルコキシベンゼンの酸化的カップリング反応も報告された（式 4）[9a]。この反応は対称トリフェニレンの合成に利用されているが、等量以上の金属が必要であった。



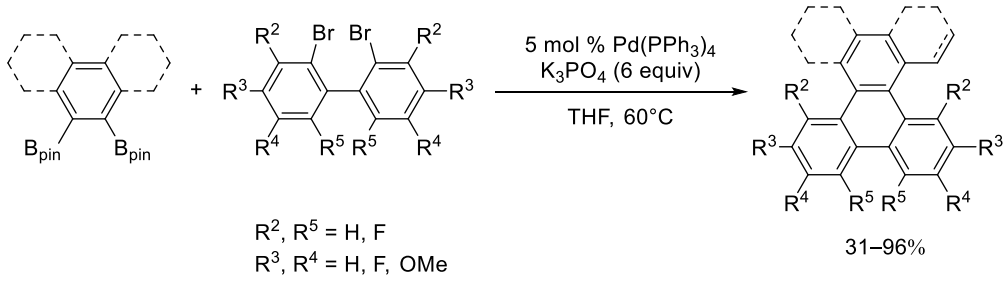
(4)

さらに Bushby らは、塩化鉄を用いたビアリールとベンゼン誘導体の酸化的カップリング反応を報告した（式 5）[9b-d]。この方法を用いると非対称なトリフェニレン誘導体を合成できるが、原料であるビアリールを合成する際に位置異性体が生成すること、等量以上の金属が必要であること、などの問題点があった。また、塩化鉄だけでなくバナジウム、モリブデンを用いた同様な反応も報告されている [9e,f]。



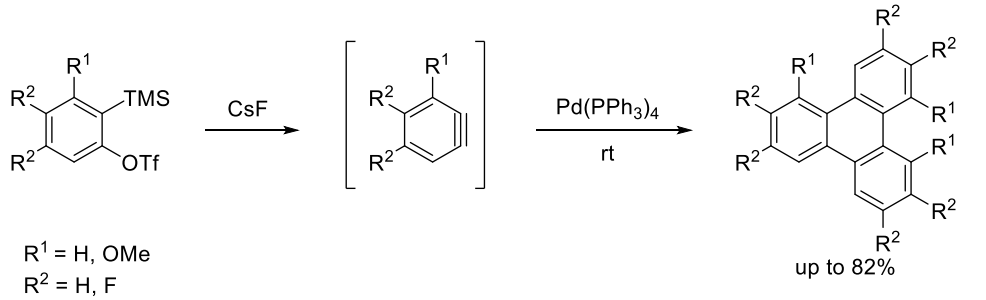
(5)

また、パラジウム触媒を用いたジボロン酸と2,2'-ジブロモビフェニルとの鈴木-宮浦カップリング反応も報告された（式6）[10b]。この手法では過剰量の塩基と加熱条件が必要であるものの、中程度または良好な収率で目的生成物が得られる。



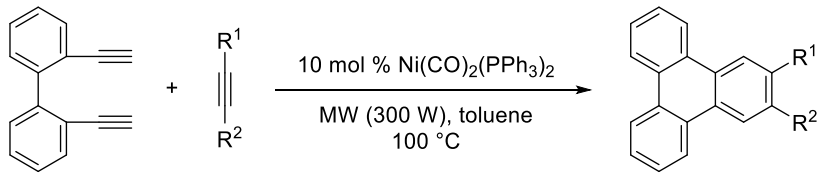
(6)

一方、[2+2+2]付加環化反応を用いたトリフェニレン誘導体の合成も報告されている。まずGuitián、Castedoらは、1998年にパラジウム触媒を用いたベンザインの三量化反応を報告した（式7）[12]。そしてPérezらはこの反応を利用し、ベンゼン環がクローバー状に連なった特異な骨格を有する多環芳香族化合物の合成を達成している[12b–d]。

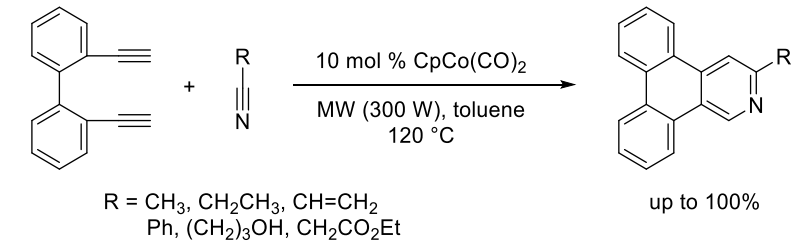


(7)

さらに Deiters らは、ニッケルまたはコバルト触媒を用いたビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応による、非対称トリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成を報告した（式 8,9）[13]。しかしながら、マイクロウェーブの照射が必要であり、また基質適用範囲に制限があった。具体的には、適用可能なジインはアルキン末端が水素である末端ジインに限られること、適用可能なモノインの大部分が末端アルキンであること、またカルボニル基で直接置換された電子不足アルキン、ニトリルは適用できないこと、などの課題が残されていた。

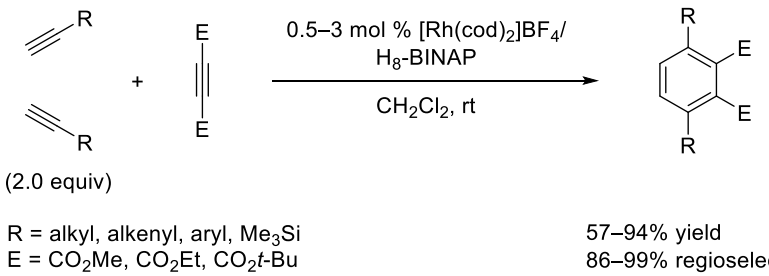


(8)



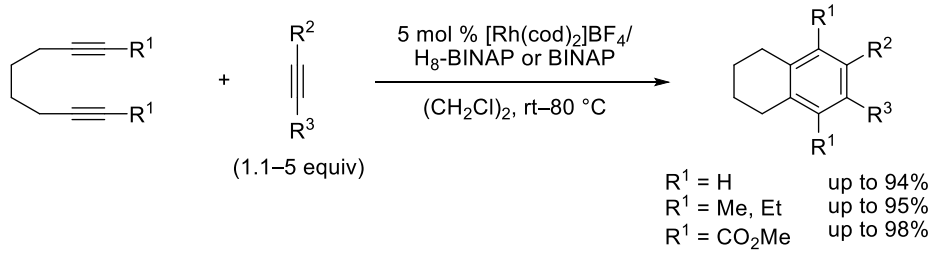
(9)

一方、筆者の所属する研究室ではこれまでに、カチオン性ロジウム/ビスホスフィン錯体触媒がアルキンの[2+2+2]付加環化反応に対し高い活性を有することを見出している [11g,h,s]。最初の報告として 2003 年に、カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒を用いると二種のアルキンを用いた分子間交差[2+2+2]付加環化反応が温和な条件下、高い収率と位置選択性で進行し多置換ベンゼン誘導体を与えることを報告した（式 10）[14]。



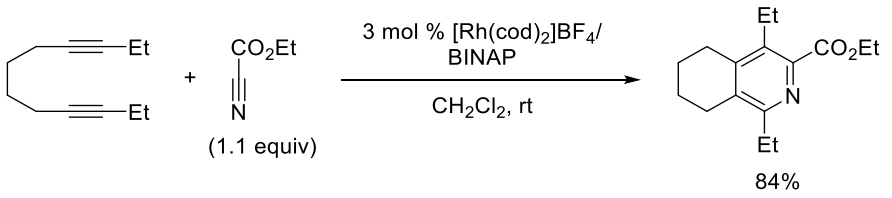
(10)

また、カチオン性ロジウム/BINAP 系錯体触媒を用いると、1,7-ジイン誘導体とアルキンとの[2+2+2]付加環化反応も温和な条件下、良好な収率で進行することを報告した（式 11）[15]。

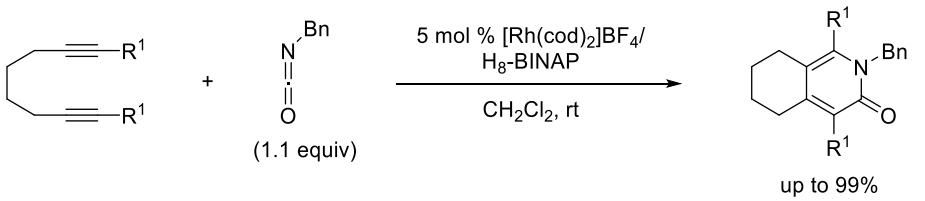


(11)

さらに筆者の所属する研究室では、カチオン性ロジウム/BINAP 系錯体触媒を用いると 1,7-ジインとニトリルまたはイソシアネートとの[2+2+2]付加環化反応も温和な条件下、良好な収率で進行することを報告した（式 12,13）[16,17]。

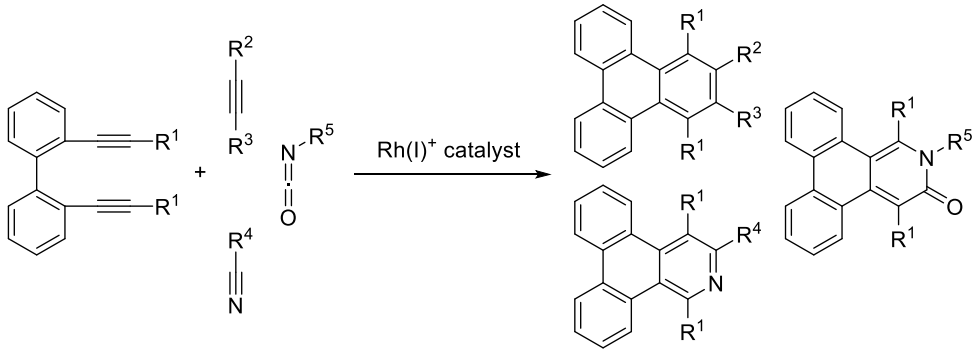


(12)



(13)

以上の背景から筆者は、カチオン性ロジウム触媒を用いればビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキン、ニトリルまたはイソシアネートとの[2+2+2]付加環化反応が温和な条件下、良好な収率で進行し、トリフェニレンまたはアザトリフェニレン誘導体がより簡便に合成できるのではないかと考えた（式 14）。第一章にてその詳細を述べる。



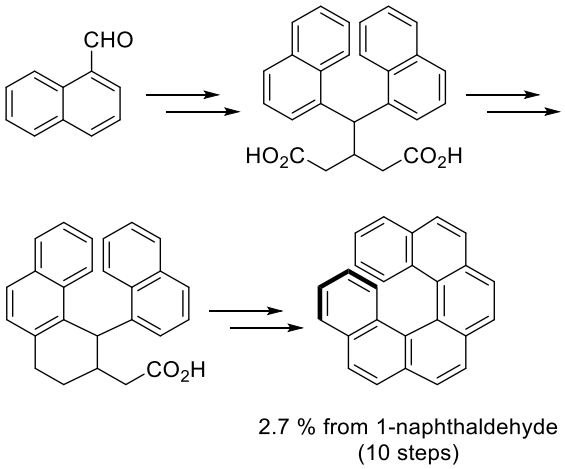
(14)

第三節　ヘリセン

ところで、先に述べた非平面構造を有する多環芳香族化合物の一つであるヘリセンは、ベンゼン環がオルト位で縮環したらせん構造を有する化合物であり、そのキロプティカル特性などに興味が持たれている[18]。また、その特異な構造から有機合成化学における合成標的としても魅力的な分子であり、歪んだπ共役構造を構築しながらせん不斉を構築する手法の開発は、極めて挑戦的な課題である。

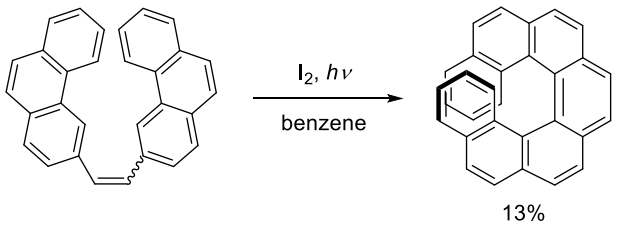
ヘリセンの合成法としては、Friedel-Crafts反応[19]、光環化反応[20]、Diels-Alder反応[21]、ラジカル反応[22]、C-Hアリール化反応[23]、N-およびO-アリール化反応[24]、メタセシス反応[25]、ヒドロアリール化反応[26]、[2+2+2]付加環化反応[27-29]などがこれまでに報告されている。1955

年にNewmanらは、Friedel-Crafts反応を用いてはじめてのカルボヘリセン（[6]ヘリセン）合成を達成した（式15）[19a,b]。本報告では、1-ナフトアルデヒドを出発物質とし、多段階を経由するため目的の[6]ヘリセンの全収率は極めて低かった。



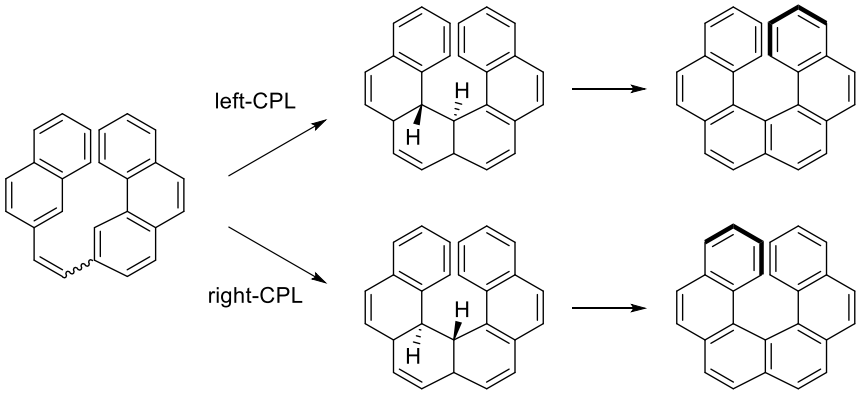
(15)

この報告の後、スチルベンの光環化反応によるカルボヘリセン合成法が開発された。1967年にMartinらは、1,2-ジアリールエチレンを用いた光環化反応による[7]ヘリセンの合成が報告された(式16)[20a]。光環化反応によるヘリセンの合成は、基質合成は比較的容易であるが高希釈条件が必要なため大量合成に不適であった。



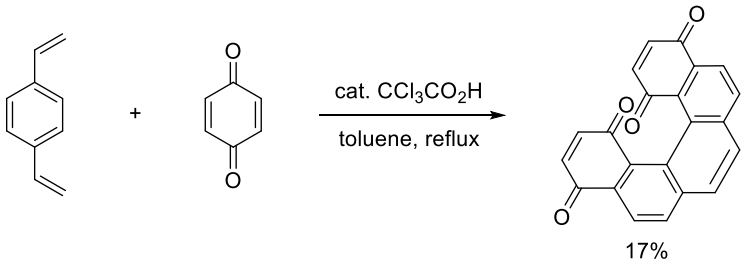
(16)

また1971年にはKaganらにより、左または右の円偏光（Circularly Polarized Light: CPL）を用いた不斉光環化反応が報告された（式17）[20b]。しかしながら、その光学収率は低く（<2.0% ee）、実用的な合成手法とはならなかった。



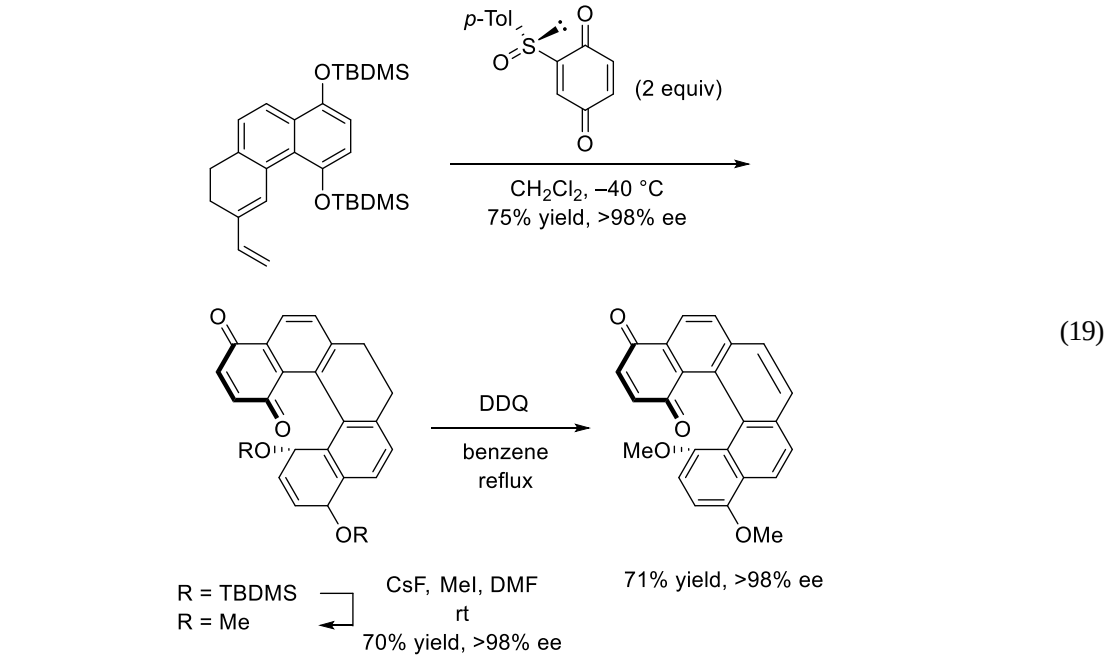
(17)

その後、光環化反応に不可欠な高希釈条件を回避するために、光反応を用いないヘリセン合成が活発に研究された。そのような合成として1990年にKatzらは、ジビニルベンゼンとベンゾキノンのDiels-Alder反応による合成を報告した（式18）[21a]。

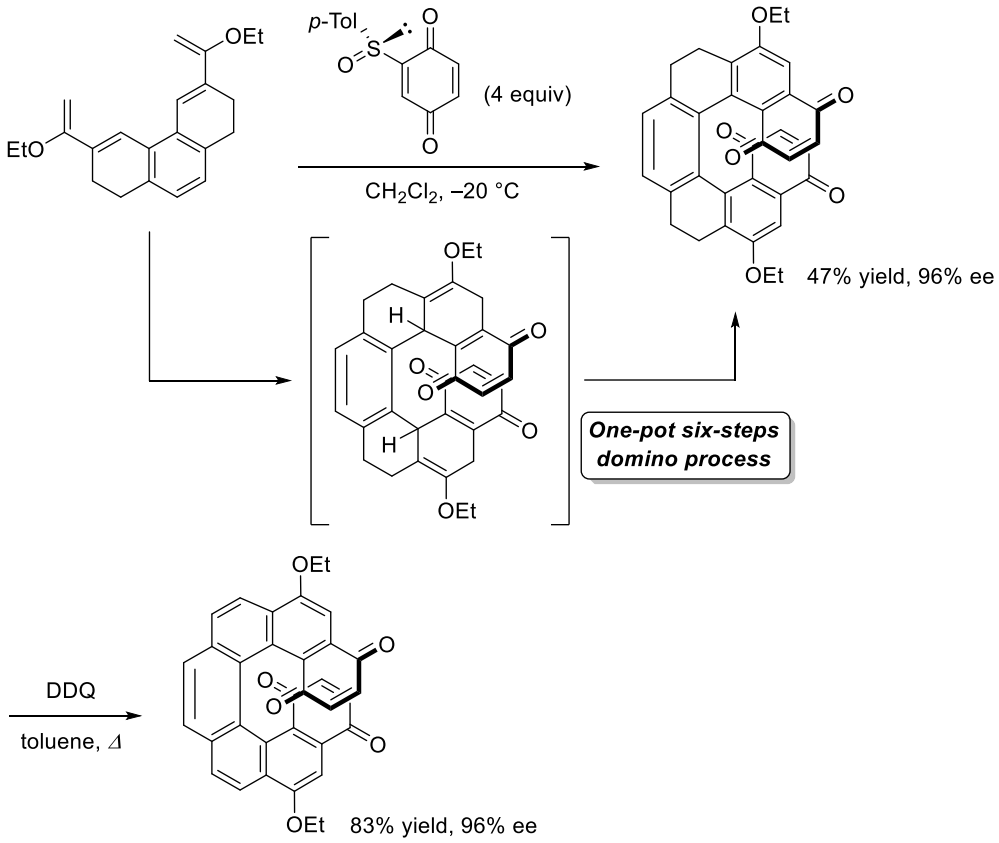


(18)

さらに、Diels-Alder 反応によるヘリセンビスキノンの不斉合成も試みられている。Carreño, Urbano らは 2001 年と 2005 年に、非常に高いエナンチオ選択性で[5]ヘリセンビスキノン[21e]と[7]ヘリセンビスキノン[21f]をそれぞれ合成した（式 19、20）。



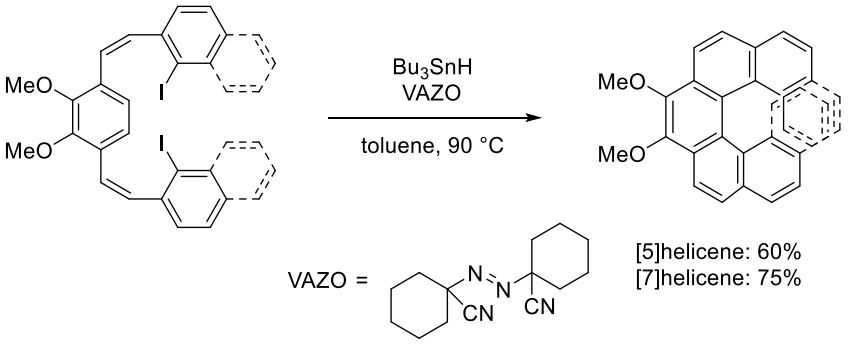
(19)



(20)

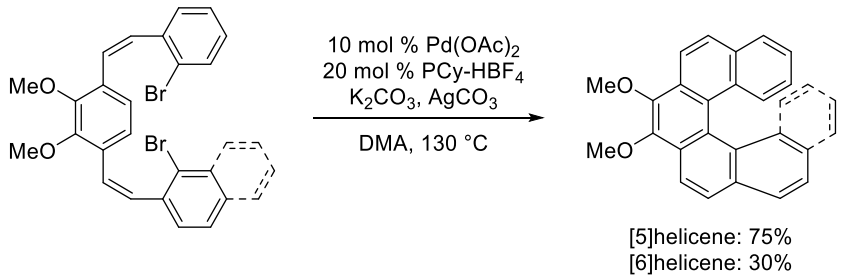
また、カップリング反応による環構築を鍵とする合成も報告されている。2006年にHarrowvenらは、ビスヨードスチルベン誘導体の分子内ダブルラジカル反応によって[5]およ

び[7]ヘリセンの合成を報告した（式21）[22c]。興味深いことに、この方法では[5]ヘリセンより[7]ヘリセンの方が高収率で得られる。



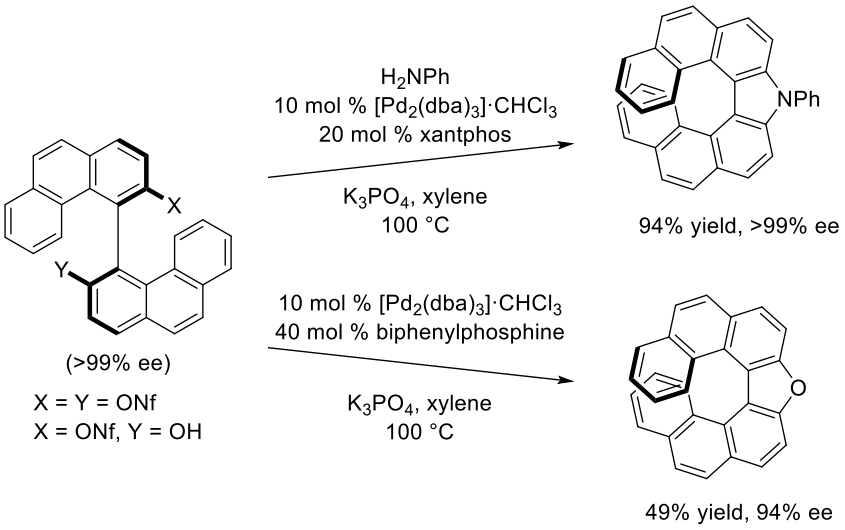
(21)

2007年に神川らは、パラジウム触媒を用いたC-Hアリール化反応を用いたヘリセンの合成を報告した[23]。本反応では[5]ヘリセンは良好な収率で得られるものの、[6]ヘリセンの収率は低かった（式22）。



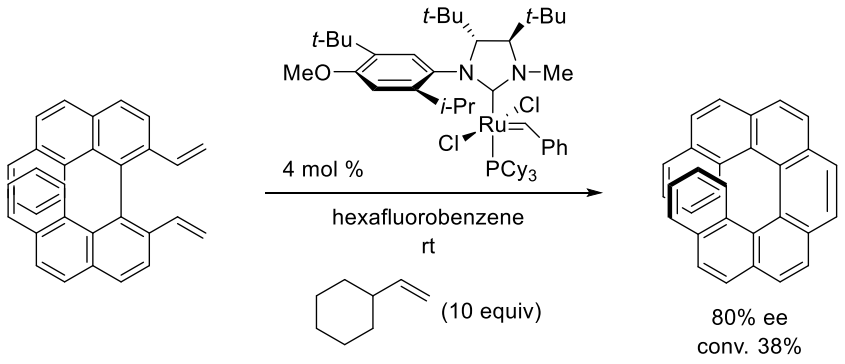
(22)

2005 年に野崎、中野らは、N-アリール化反応において中間原料であるビアリール化合物の光学分割を行い、光学純度を損なわずにアザ[7]ヘリセンを合成した（式 23）[24a]。しかし、O-アリール化反応によるオキサ[7]ヘリセンの合成ではラセミ化が進行し光学純度が低下した（式 23）[24a]。



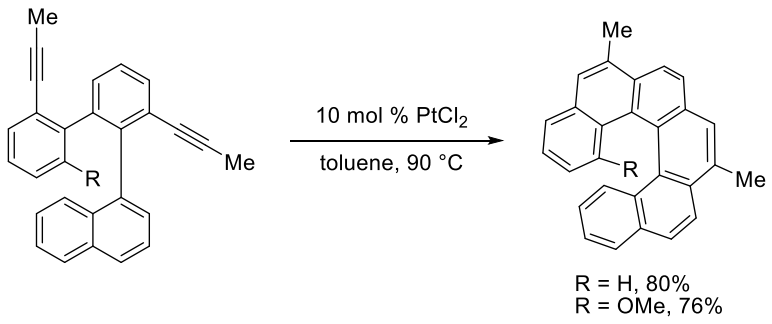
(23)

2008 年に Collins らは、キラルルテニウム錯体触媒を用いた、速度論的光学分割を伴う閉環オレフィンメタセシス反応による[7]ヘリセンの不斉合成を報告した（式 24）[25b]。本反応では、溶媒および添加するアルケンによりエナンチオ選択性および転化率が大幅に変化した。



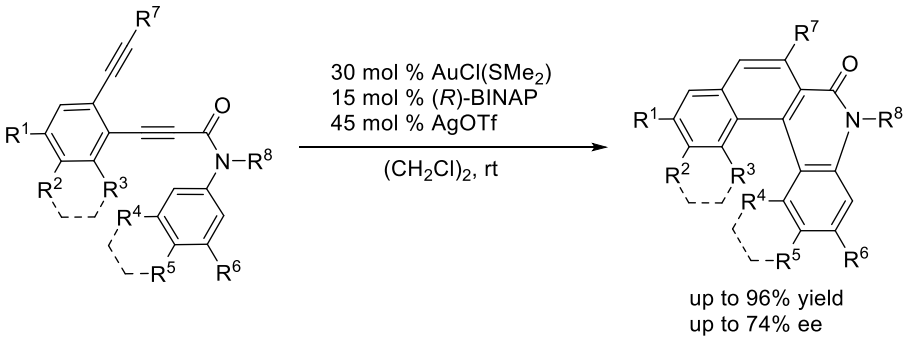
(24)

Storchらは2009年に、塩化白金触媒による分子内ヒドロアリール化反応を用いて[6]ヘリセンを合成した（式25）[26a]。



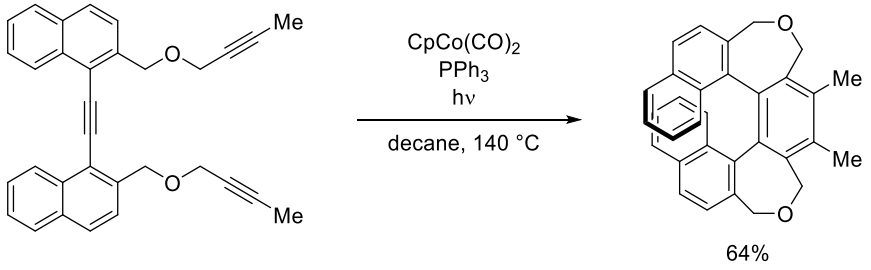
(25)

また筆者の所属する研究室では2014年に、カチオン性金錯体触媒を用いた連続的分子内ヒドロアリール化反応によるアザ[6]ヘリセンの不斉合成を報告した（式26）[26e]。これはアザヘリセンの不斉合成として初めての例である。



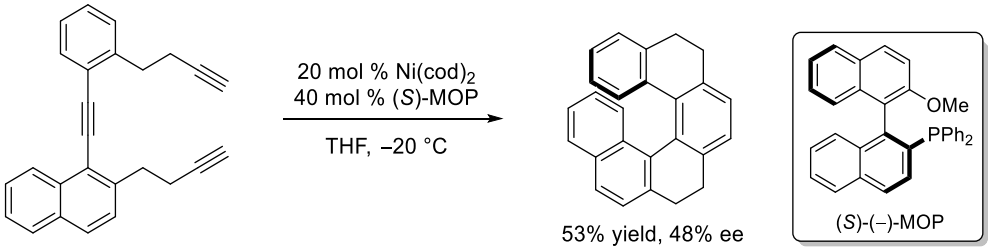
(26)

これまで述べてきたヘリセン合成法では1つまたは2つの環を構築する反応を用いていたが、3つ以上の環を一挙に構築する反応を用いればより高次なヘリセンの合成が可能となる。そのような合成法としてStarýらは1998年に、コバルト錯体を用いた[2+2+2]付加環化反応による[7]ヘリセン誘導体の合成を初めて報告した（式27）[27a]。この合成では、3つの環を単工程にて効率的に構築している。



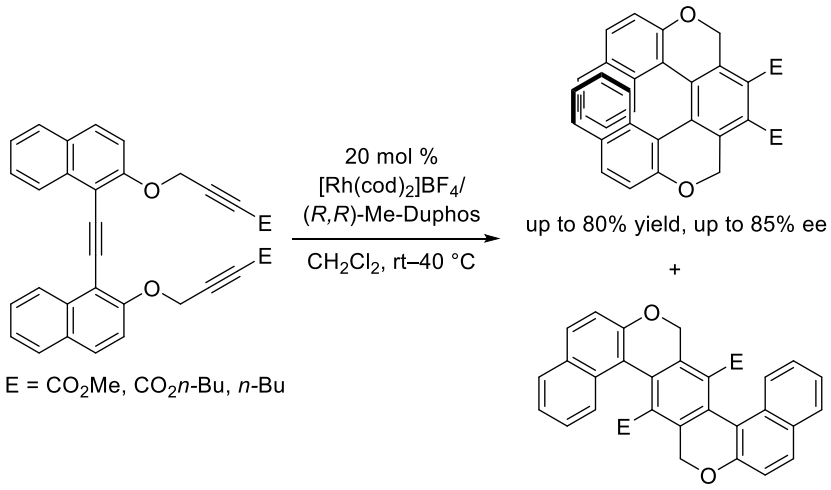
(27)

さらに Starý らは、遷移金属触媒とともに光学活性配位子を用いてヘリセンの不斉合成を検討した。そして 1999 年に Ni/MOP 錯体触媒を用いた[6]ヘリセンの不斉合成を初めて報告したが、収率およびエナンチオ選択性は中程度であり改善の余地を残すものであった（式28）[27b]。また、ニッケル錯体触媒を用いた反応は、[7]ヘリセン以上の高次ヘリセンの合成に適用できないという制限があった。



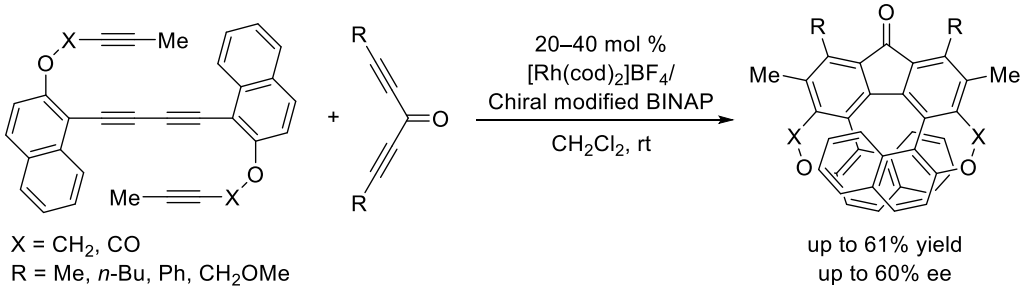
(28)

一方、筆者の所属する研究室は 2007 年に、カチオン性ロジウム錯体触媒を用いると、トリインの[2+2+2]付加環化反応により[7]ヘリセン誘導体が良好な収率かつ高いエナンチオ選択性で得られることを報告した（式 29）[29a]。この反応では興味深いことに、炭素－炭素三重結合の開裂を伴う形式的[2+1+2+1]付加環化反応が進行し S 字型化合物も副生した。



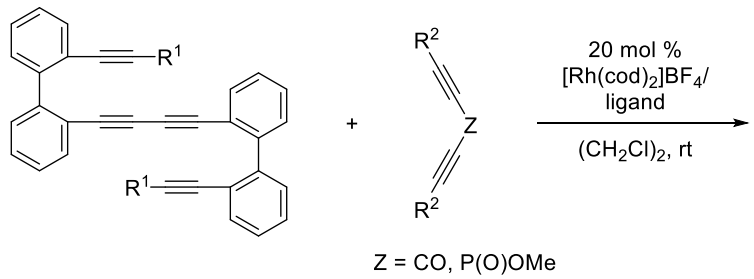
(29)

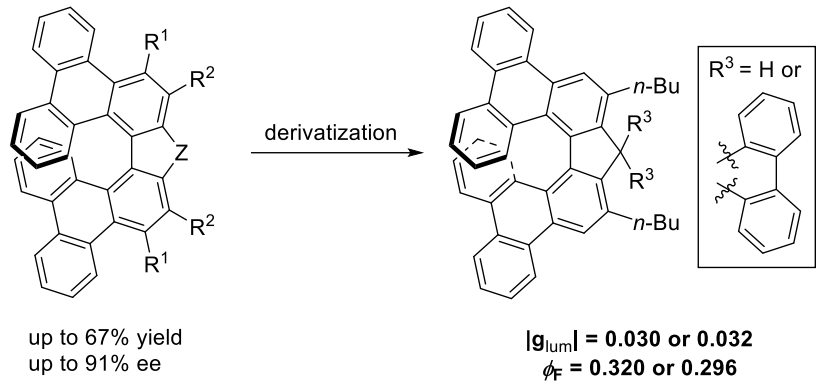
また、カチオン性ロジウム錯体触媒を用いると、テトラインと対称ジアルキニルケトンを用いた分子間不斉[2+2+2]付加環化反応が進行し、フルオレノン骨格を有する[9]ヘリセン誘導体が得られることを報告した（式 30）[29b]。この合成では、5 つの環を単工程にて効率的に構築している。



(30)

さらに筆者の所属する研究室では 2012 年に、カチオン性ロジウム触媒を用いたビフェニル架橋テトラインとジアルキニルケトンまたはジアルキニルホスフィンオキシドとの[2+2+2]付加環化反応による、トリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン誘導体の不斉合成を報告した（式 31）[29d]。合成したヘリセンの円偏光発光特性を測定したところ、その特性を示す g_{lum} 値が 0.030–0.032 であり、低分子有機化合物としては極めて優れた性能を示すことが明らかになった。

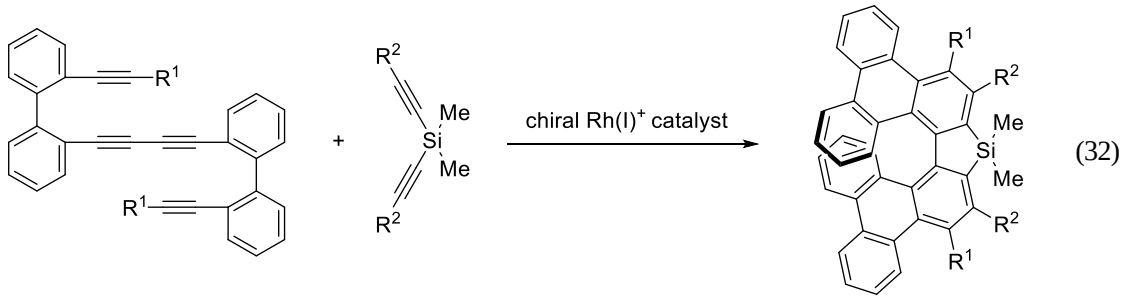




(31)

また、本反応はホスファフルオレン骨格の構築法としても有用である。本反応では架橋部位 Z にヘテロ原子を有する 1,4-ジインを用いることで、ヘテロフルオレン骨格を構築することができる。近年、関心が集まっているヘテロフルオレンの一つとしてシラフルオレンが挙げられ、本化合物はケイ素上の二つの環外 σ 結合と芳香環との σ*-π*共役による低い LUMO を有しているため、電子輸送材料や発光材料などへの応用が研究されている [30]。このような特性を示すシラフルオレンをヘリセンなどのキラリティを有する骨格に組み込むことで、キラルな発光材料への応用が期待される。

そこで筆者は、架橋部位 Z にケイ素を有する 1,4-ジインを用いることでシラフルオレン骨格を有する[7]ヘリセン誘導体が不斉合成できるのではないかと考え、カチオン性ロジウム触媒存在下、ビフェニル架橋テトラインとの[2+2+2]付加環化反応を検討することとした（式 32）。第二章においてその詳細を述べる。



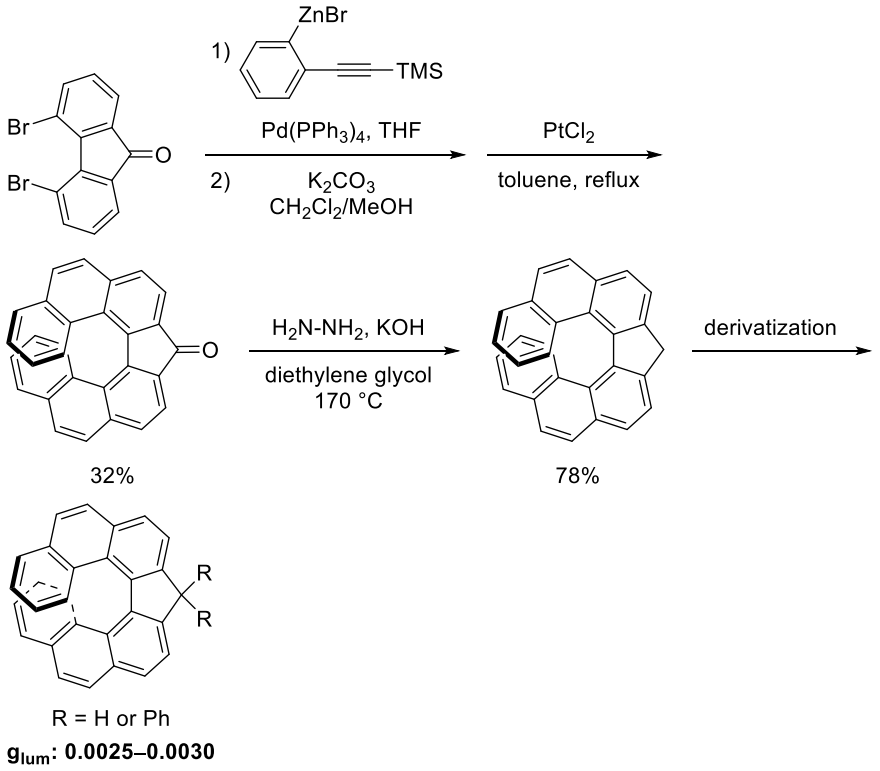
(32)

上述したキロプティカル特性は円偏光二色性（Circular Dichroism: CD）スペクトルと円偏光発光（Circulary Polarlized Luminescence: CPL）を測定することにより評価が可能である[31]。円偏光二色性とは光学活性な物質が円偏光を吸収する際に左円偏光と右円偏光に対して吸光度の差が生じる現象のことである。一方、円偏光発光とは光学活性な物質が発光する際に左円偏光と右円偏光の発光強度の差が生じることである。また、円偏光発光特性を示す発光の異方性因子である g_{lum} 値は円偏光発光強度に占める左右の蛍光強度の割合であり以下の式で与えられる。ここで I_L と I_R はそれぞれ左円偏光と右円偏光の発光強度を表している。

$$g_{lum} = \frac{2(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)}$$

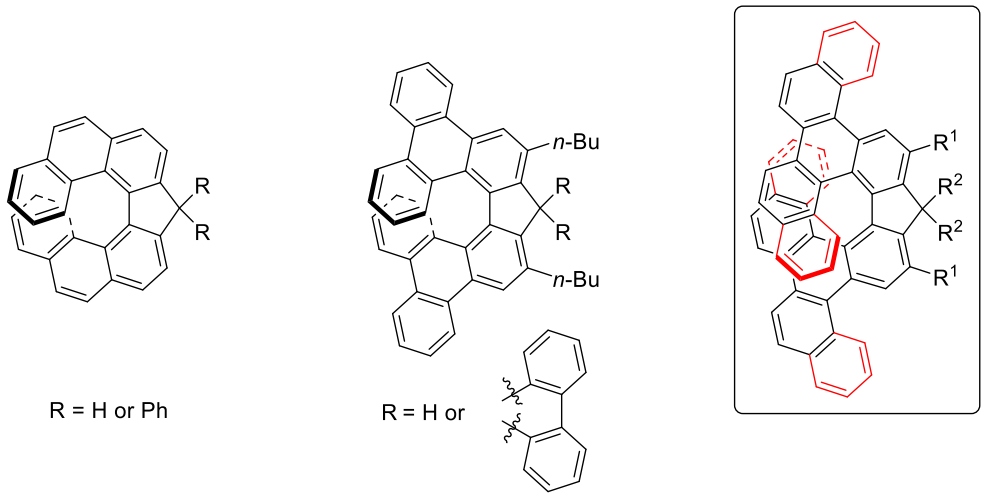
円偏光発光特性を示す低分子化合物は多数報告されているが、その中でもヘリセン誘導体は優れた特性を有する化合物群であるため近年盛んに研究されている。しかしながら、その構造と特性の相関は詳しく解明されていない。

ごく最近に野崎、中野らは、フェナントレン骨格を有する[7]ヘリセンの合成に成功し、その優れた円偏光発光特性（g_{lum}: 0.00025–0.00030）を明らかにした（式 33）[26f]。



(33)

このフェナントレン骨格を有する[7]ヘリセン（g_{lum}: 0.00025–0.00030）と上述のトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン（g_{lum}: 0.030–0.032）とを比較すると、らせん構造の外側に張り出したベンゼン環が円偏光発光特性を向上させていると考えられる。そこで筆者は、さらにらせん構造の外側にベンゼン環が縮環したヘリセンが優れた円偏光発光特性を示すのではないかと考えた（Figure 1）。



phenanthrene-based [7]helicenes
g_{lum}: 0.0025–0.0030

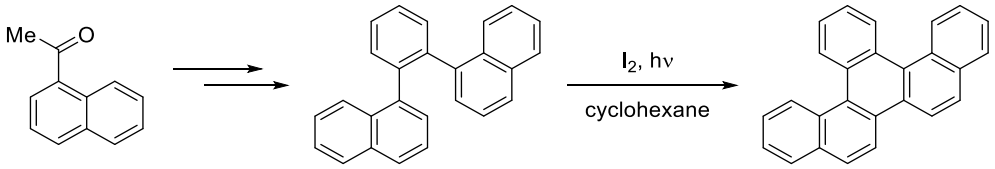
triphenylene-based [7]helicenes
g_{lum}: 0.030–0.032

benzopicene-based [9]helicenes
higher CPL property ?

Figure 1. Structure-property relationship of helicenes.

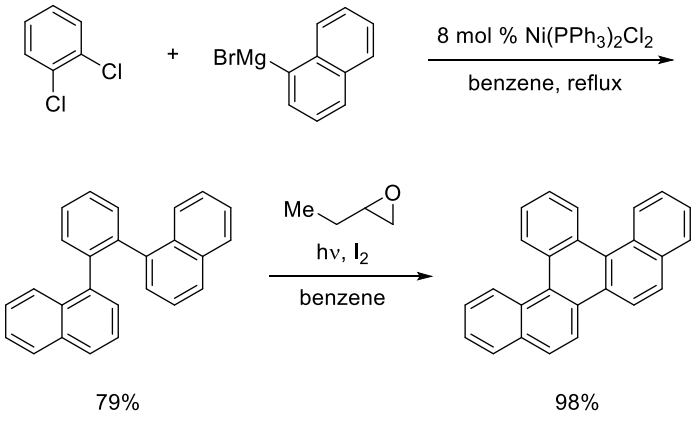
第四節　ベンゾピセン

そこで、上記の[9]ヘリセンの部分骨格であるベンゾピセンの合成を検討することとした。これまでベンゾピセンの合成では光環化反応が鍵反応として用いられてきたものの、その合成例は少数に限られていた。1970 年に Clar らは、アセチルナフタレンを原料としてはじめてのベンゾピセン合成を報告した（式 34）[32a]。



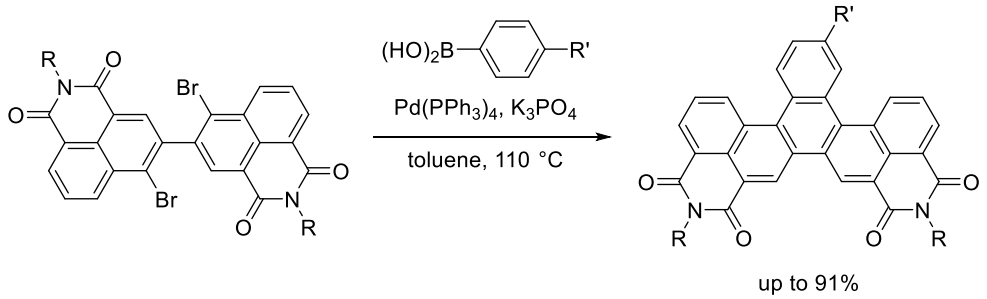
(34)

また 1995 年に Harvey らは、ニッケル触媒を用いた熊田カップリング反応に続く光環化反応によってベンゾピセンを合成した（式 35）[32b]。さらに Harvey らはメトキシ基が導入されたベンゾピセンおよびその誘導体の合成も報告した [32c,e]。また Krebs らは、ベンゾピセンの単結晶 X 線構造解析を行いその歪んだ構造を明らかにした [32d]。



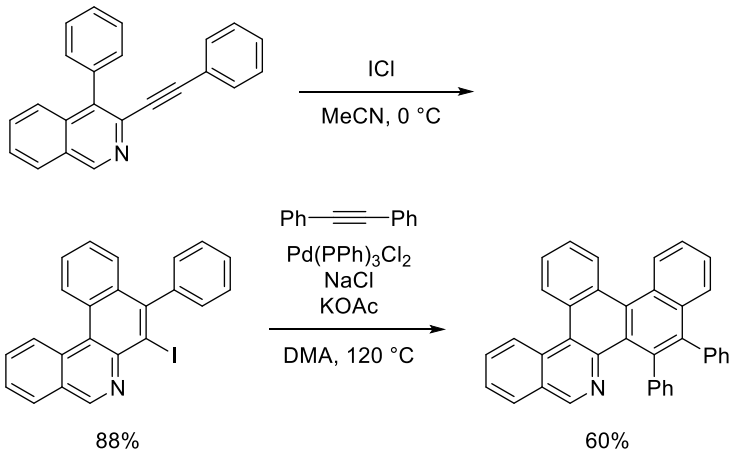
(35)

ごく最近に Yin らは、カップリング反応によるイミド基を有するベンゾピセンの合成および光学特性について報告した（式 36）[32f]。しかし、本化合物においてはイミド部位の影響が大きくベンゾピセン骨格の光学特性については未解明であった。



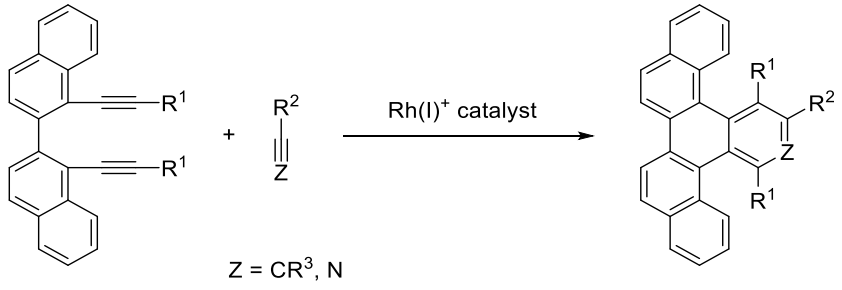
(36)

上述した光環化反応では高希釈条件が必要であり、カップリング反応では等量の副生成物が生成するという問題点があった。また、両反応ともにベンゾピセンに導入できる置換基に制限があった。さらに、窒素を主骨格に含むアザベンゾピセンの合成例は Kundu らの報告に限られており、その光学特性については報告されていない（式 37）[33]。



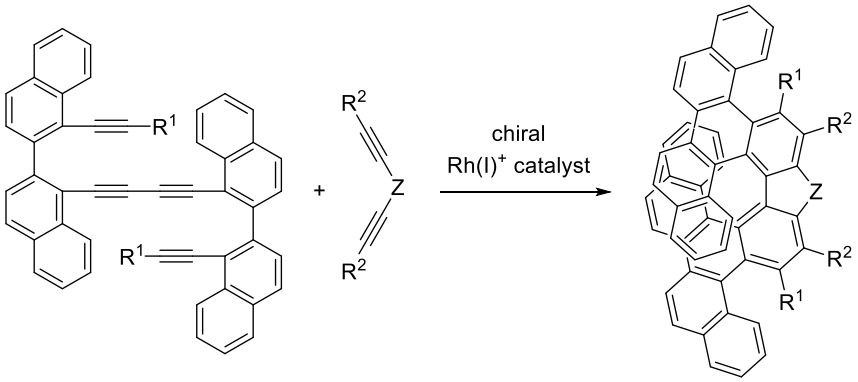
(37)

そこで筆者は、カチオン性ロジウム触媒によるビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンおよびニトリルとの[2+2+2]付加環化反応を用いて、ベンゾピセンおよびアザベンゾピセンの簡便な合成、および様々な置換基を有するベンゾピセン誘導体の合成が可能になるのではないかと考えた（式 38）。また、合成したベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の光学特性を明らかにすることとした。第三章においてその詳細を述べる。



(38)

そして、第三章で検討したビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンとの[2+2+2]付加環化反応によって、ベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの不斉合成を検討した。具体的には、カチオン性ロジウム触媒を用いたビナフチル架橋テトラインと 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応を検討した（式 39)。またヘリセンの円偏光発光スペクトルを測定しフェナントレン骨格およびトリフェニレン骨格を有するヘリセンと比較することにより、らせん構造の外側に張り出したベンゼン環が円偏光発光特性に与える影響を明らかにすることとした。第四章においてその詳細を述べる。



(39)

引用文献

(1) (a) Gsänger, M.; Bialas.; D.; Huang, L.; Stolte, M.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3615. (b) Gao, X.; Hu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3099. (c) Yan, Q.; Luo, Z.; Cai, K.; Ma, Y.; Zhao, D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4199. (d) Sun, Z.; Ye, Q.; Chi, C.; Wu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857. (e) Meng, Q.; Hu, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14152. (f) Chen, Y.; Ma, D. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18718. (g) Ho, M.-H.; Balaganesan, B.; Chen, C. H. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 484. (h) Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947. (i) O'Neill, M.; Kelly, S. M. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566.

(2) (a) Hou, X.-Q.; Sun, Y.-T.; Liu, L.; Wang, S.-T.; Geng, R.-L.; Shao, X.-F. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27* ,1166. (b) M.; Rickhaus, M.; Mayor, Juríček, M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1542 (c) Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616 (d) Feng, X.; Pisula, W.; Müllen, K. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203. (e) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 718. (f) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267.

(3) (a) Takahashi, T.; Kitamura, M.; Shen, B.; Nakajima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12876. (b) Takahashi, T.; Li, S.; Huang, W.; Kong, F.; Nakajima, K.; Shen, B.; Ohe, T.; Kanno, K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7967.

(4) Pérez, D.; Guitian, E. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33,* 274. (b) Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1037.

(5) Kübel, C.; Eckhardt, K.; Enkelmann, V.; Wegner, G.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 879.

(6) (a) Sato, T.; Shimada, S.; Hata, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1971**, *44*, 2484. (b) Bushby, R. J.; Hardy, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 721. (c) Hagen, S.; Scott, L. T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7198. (d) Laarhobene, W. H.; Broekhoven, J. A. M. Van. *Tetrahedron Lett*. **1970**, 73.

(7) (a) Gribble, G. W.; Perni, R. B. *J. Org. Chem*. **1985**, *50*, 2934. (b) Hart, H.; Lai, C. Y.; Nwokogu, G. C.; Shamoulian, S. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5203. (c) Müller, M.; Petersen, M. J.; Strohmeier, R.; Günther, C.; Karl, N.; Müllen, K.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *43*, 5203.

(8) Fossatelli, M.; Brandsma, L. *Synthesis* **1992**, *8,* 756. (b) Heaney, H.; Less, P. *Tetrahedron Lett*. **1964**, 3049.

(9) (a) Naarmann, H. Hanack, M. Mattmer, R. *Synthesis* **1994**, 477. (b) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1994**, 465. (c) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Headdock, G. *Synthesis* **1995**, 31. (d) Boden, N. Bushby, R. J.; Lu, Z.; Headdock, G. *Tetrahedron Lett*. **2000**, *41*, 10117. (e) Kumar, S.; Manicmam, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1615. (f) Kumar, S.; Varshney, S. K. *Synthesis* **2001**, *2*, 305.

(10) (a) Goodby, J. W.; Hird, M.; Toyne, K. J.; Watson, T. *J. Chem. Soc., Chem, Commun.* **1994**, 1701. (b) Shimizu, M.; Nagao, I. Tomioka, Y.; Kadowaki, T.; Hiyama, T. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8014.

(11) (a) Domínguez, G.; Pérez-Castells, J. *Chem.–Eur. J.* **2016**, *22*, 6720. (b) Pellissier, H. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 8855. (c) Amatore, M.; Aubert, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 265. (d) Satoh, Y.; Obora, Y.

Eur. J. Org. Chem. **2015**, 5041. (e) *Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction* (Ed. Tanaka, K.), Wiley, Hoboken, **2013**. (f) Okamoto, S. *Heterocycles* **2012**, *85*, 1579. (g) Shibata, Y.; Tanaka, K. *Synthesis* **2012**, *44*, 323. (h) Tanaka, K. *Heterocycles* **2012**, *85*, 1017. (i) Weding, N.; Hapke, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4525. (j) Domínguez, G.; Pérez-Castells, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3430. (k) Inglesby, P. A.; Evans, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2791. (l) Perreault, S.; Rovis, T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3149. (m) Galan, B. R.; Rovis, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2830. (n) Tanaka, K. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 508. (o) Varela, J. A.; Saá, C. *Synlett* **2008**, 2571. (p) Shibata, T.; Tsuchikama, K. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 1317. (q) Heller, B.; Hapke, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085. (r) Agenet, N.; Buisine, O.; Slowinski, F.; Gandon, V.; Aubert, C.; Malacria, M. *Organic Reactions*; RajanBabu, T. V., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2007**; Vol. 68, p 1. (s) Tanaka, K. *Synlett* **2007**, 1977. (t) Chopade, P. R.; Louie, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2307. (u) Gandon, V.; Aubert, C.; Malacria, M. *Chem. Commun.* **2006**, 2209. (v) Kotha, S.; Brahmachary, E.; Lahiri, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4741. (w) Gandon, V.; Aubert, C.; Malacria, M. Curr. *Org. Chem.* **2005**, *9*, 1699. (x) Yamamoto, Y. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 503. (y) Fujiwara, M.; Ojima, I. In Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions; Evans, P. A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005; Chapter 7, p 129.

(12) (a) Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitian, E.; Castedo, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37,* 2659. (b) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitian, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2000,** *2*, 1629. (c) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitian, E. *Chem. E. J.* **2006**, *12,* 5677. (d) Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E. Crizdo, A. D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitian, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

(13) Deiters, A.; Mclver, A.; Young, D. D. *Chem. Commun.* **2008**, 4750.

(14) (a) Tanaka, K.; Shirasaka, K. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4697. (b) Tanaka, K.; Toyoda, K.; Wada, A.; Shirasaka, K.; Hirano, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1145.

(15) Tanaka, K.; Sawada, Y.; Aida, Y.; Thammathevo, M.; Tanaka, R.; Sagae, H.; Otake, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1563.

(16) Tanaka, K.; Suzuki, N.; Nishida, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *17*, 3918.

(17) Tanaka, K.; Wada, A.; Noguchi, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4737.

(18) (a) Virieux, D.; Sevrain, N.; Ayad, T.; Pirat, J.-L. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2015**, *116*, 37. (b) Saleh, N. M.; Shen, C.; Crassous, J. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3680. (c) Hoffmann, N. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2014**, *19*, 1. (d) Urbano, A.; Carreno, M. C. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 699. (e) Gingras, M.; Félix, G.; Peresutti, R. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1007. (f) Gingras, M. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968. (g) Peng, Z.; Takenaka, N.; *Chem. Rec.* **2013**, *13*, 28. (h) *Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction* (Ed. Tanaka, K.), Wiley, Hoboken, **2013**, chapter 10. (i) Shen, Y.; Chen, C.-F. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463. (j) Stará, I. G.; Starý, I.; in Science of Synthesis (Eds.: J. S. Siegel, Y. Tobe), Thieme, Stuttgart, **2010**, vol. 45b, p. 885 (k) Amemiya, R.; Yamaguchi, M. *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 116. (l) Rajca, A.; Miyasaka, M.; in *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies,*

and Applications (Eds.: T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, p 543. (m) Urbano, A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3986. (n) Schmuck, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2448.

(19) (a) Newman, M. S.; Lutz, W. B.; Lednicer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420. (b) Newman, M. S.; Wise, R. M. *J. Am. Chem. Soc*. **1956**, *78*, 4765.

(20) (a) Flammang, M.; Nasielsk, J.; Martin, R. H. *Tetrahedron Lett*. **1967**, *8*, 743. (b) Moradpou, A.; Nicoud, J. F.; Balavoin, G.; Kagan, H.; Tsoucari, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2353. (c) Martin, R. H.; Marchant, M. J. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3707. (d) Bernstein, W. J.; Calvin, M. *Tetrahedron Lett*. **1972**, *13*, 2195.

(21) (a) Liu, L. B.; Katz, T. J. *Tetraheedron Lett*. **1990**, *31*, 3983. (b) Katz, T. J.; Liu, L. B.; Willmore, N. D.; Fox, J. M.; Rheingold, A. L.; Shi, S. H.; Nuckolls, C.; Rickman, B. H. *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 10054. (c) Fox, J. M.; Goldberg, N. R.; Katz, T. J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7456. (d) Dreher, S. D.; Weix, D. J.; Katz, T. *J. J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3671. (e) Carreño, M. C.; Hernández-Sánchez, R.; Mahugo, J.; Urbano, A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1387. (f) Carreño, M. C.; García-Cerrada, S; Urbano, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7929. (g) Carreño, M. C.; González-López, S; Urbano, A. *Chem. Commun*. **2005**, 611

(22) (a) Harrowven, D. C.; Nunn, M. I. T.; Fenwick, D. R. *Tetrahedron Lett*. **2002**, *43*, 3189. (b) Harrowven, D. C.; Nunn, M. I. T.; Fenwick, D. R. *Tetrahedron Lett*. **2002**, *43*, 7345. (c) Harrowven, D. C.; Guy, I. L.; Nanson, L. *Angew. Chem*., *Int. Ed*. **2006**, *45*, 2242.

(23) Kamikawa, K.; Takemoto, I.; Takemoto, S.; Matsuzaka, H. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7406.

(24) (a) Nakano, K.; Hidehira, Y.; Takahashi, K.; Hiyama, T.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7136. (b) Nakano, K.; Oyama, H.; Nishimura, Y.; Nakasako, S.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2012**, *51*, 695.

(25) (a) Collins, S. K.: Grandbois, A.; Vachon, M. P.; Côté, J. *Angew. Chem*., *Int. Ed*. **2006**, *45*, 2923. (b) Grandbois, A.; Collins, S. K. *Chem.–Eur. J.* **2008**, *14*, 9323.

(26) (a) Storch, J.; Sýkora, J.; Čermák, J.; Karban, J.; Cisařová, I.; Růžička, A. *J. Org. Chem*. **2009**, *74*, 3090. (b) Storch, J.; Čermák, J.; Karban, J.; Cisařová, I.; Sýkora, J. *J. Org. Chem*. **2010**, *75*, 3137. (c) Storch, J.; Bernard, M.; Sýkora, J.; Karvan, J.; Čermák, J. *Eur. J. Org. Chem*. **2013**, 260. (d) Oyama, H.; Nakano, K.; Harada, T.; Kuroda, R.; Naito, M.; Nobusawa, K.; Nozaki, K. *Org. Lett*. **2013**, *15*, 2104. (e) Nakamura, K.; Furumi, S.; Takeuchi, M.; Shibuya, T.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5555. (f) Oyama, H.; Akiyama, M.; Nakano, K.; Naito, M.; Nobusawa, K.; Nozaki, K. *Org. Lett*. **2016**, *18*, 3654.

(27) (a) Stará, I. G.; Starý, I.; Kollárovič, A.; Teplý, F.; Sÿaman, D.; Tichý, M. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 4046. (b)Stará, I. G.; Starý, I.; Kollárovič, A.; Teplý, F.; Vyskočil, Š.; Šaman, D. *Tetrahedron Lett*. **1999**, *40*, 1993. (c) Teplý, F.; Stará, I. G.; Starý, I.; Kollárovič, A.; Šaman, D.; Vyskočil, Š.; Fiedler, P. *J. Org. Chem*. **2003**, *68*, 5193. (d) Shibata, T.; Uchiyama, T.; Yoshinami, Y.; Takayasu, S.;

Tsuchikama, K.; Endo, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1311. (e) Jančařik, A.; Rybáček, J.; Cocq, K.; Chocholoušová, J. V.; Vacek, J.; Pohl, R.; Bednárová, L.; Fiedler, P.; Cisařová, I.; Stará, I. G.; Starý, I. *Angew*. *Chem*., *Int*. *Ed*. **2013**, *52*, 9970. (f) Heller, B.; Hapke, M.; Fischer, C.; Andronova, A.; Starý, I.; Stará, I. G. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 98. (g) Buchta, M.; Rybácek, J. í.; Jančařík, A.; Kudale, A. A.; Buděšínský, M.; Chocholoušová, J. V.; Vacek, J.; Bednárová, L.; Císařová, I.; Bodwell, G. J.; Starý, I.; Stará, I. G. *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 8910. (h) Klívar, J.; Jančařik, A.; Šaman, D.; Pohl, R.; Fiedler, P.; Bednárová, L.; Starý, I.; Stará, I. G. *Chem.–Eur. J.* **2016**, *22*, 14401.

(28) (a) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1863. (b) Caeiro, J.; Pérez, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal*. **2006**, *348*, 2466. (c) Romeo, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem*. **2008**, *73*, 7996.

(29) (a) Tanaka, K.; Kamisawa, A.; Suda, T.; Noguchi, K.; Hirano, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12078. (b) Tanaka, K.; Fukawa, N.; Suda, T.; Noguchi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5470. (c) Fukawa, N.; Osaka, T.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1324. (d) Sawada, Y.; Furumi, S.; Takai, A.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 4080. (e) Kimura, Y.; Fukawa, N.; Miyauchi, Y.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8480.

(30) (a) Chan, K. L.; McKiernan, M. J.; Towns, C. R.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 7662. (b) Mo, Y.; Tian, R.; Shi, W.; Cao, Y. *Chem. Commun*. **2005**, 4925. (c) Usta, H.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 9034. (d) McDowell, J. J.; Maier-Flaig, F.; Wolf, T. J. A. ; Unterreiner, A.-N.; Lemmer, U.; Ozin, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 83. (e) Li, G.; Kang, C.; Gong, X.; Zhang, J.; Li, C.; Chen, Y.; Dong, H.; Hu, W.; Li, F.; Bo, Z. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4645. (f) Erlik, O.; Unlu, N. A.; Hizalan, G.; Hacioglu, S. O.; Comez, S.; Yildiz, E. D.; Toppare, L.; Cirpan, A. *J. Polym. Sci., Part A*: *Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1541.

(31) (a) Riehl, J. P.; Muller, F., *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, Wiley, New York, **2012**. (b) Circular Dichroism: Principles and Applications, 2nd ed.; Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; Wiley-VCH: New York, **2000**. (c) Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 895. (d) Riehl, J. P.; Richardson, F. S. *Chem. Rev*. **1986**, *86*, 1.

(32) (a) Clar, E.; Mcandrew B. A.; Stephen J. F. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5465. (b) Tang, X.-Q.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 3568. (c) Harvey, R. G.; Zhang, J.-T.; Luna, E.; Pataki, J. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 6405. (d) Krebs, F. C.; Jørgensen M.; Larsen, M. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 8758. (e) Zhang, F.-J.; Cortez, C.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 3952. (f) Wu, D.; Ge, H.; Chen, Z.; Liang, J.; Huang, J.; Zhang Y.; Chen, X.; Meng, X.; Liu, S. H.; Yin J. *Org. Biomol. Chem*. **2014**, *12*, 8902.

(33) Mandadapu, A. K.; Dathi, M. D.; Arigela, R. K.; Kundu, B. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8207.

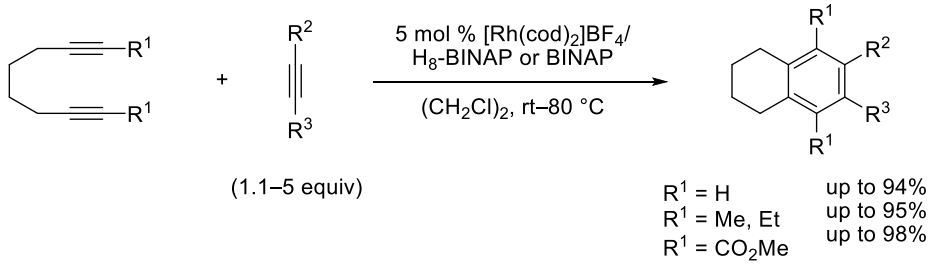
本論

第一章　ビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成と応用

第一節　緒言

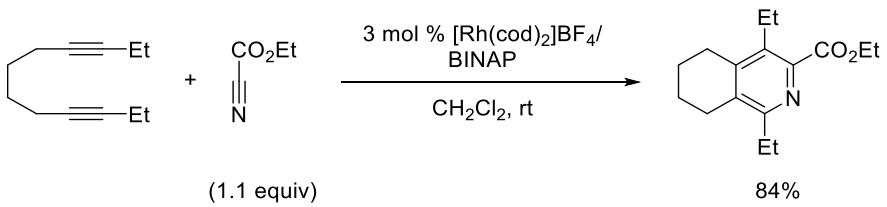
序論で述べたように、ニッケルまたはコバルト触媒を用いたジインとモノインまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成においては、マイクロウェーブの照射が必要であり、導入できる置換基にも制限があった[1]。具体的には、適用可能なジインはアルキン末端が水素である末端ジインに限られること、適用可能なモノインの大部分が末端アルキンであること、またカルボニル基で直接置換された電子不足アルキン、ニトリルは適用できないことである。

一方、筆者の所属する研究室ではカチオン性ロジウム/BINAP 系錯体触媒による 1,7-ジイン誘導体とアルキンとの[2+2+2]付加環化反応が温和な条件下、良好な収率で進行することを報告した（式 1.1）[2]。本反応では、末端ジインおよびアルキン末端がメチル基やメトキシカルボニル基で置換されたジインや、カルボニル基を含む電子求引基および電子供与基で置換されたモノインを用いても、良好な収率で多置換ベンゼンが得られている。



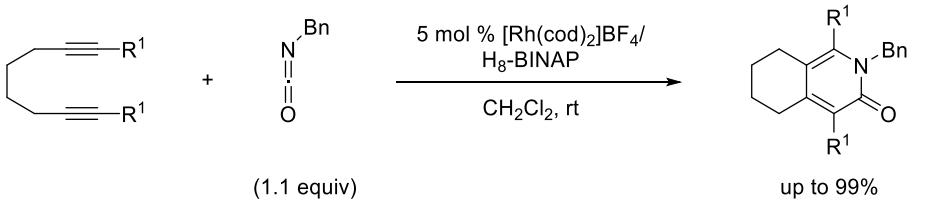
(1.1)

さらに、カチオン性ロジウム/BINAP 錯体触媒による内部 1,7-ジインとエトキシカルボニル基で置換されたニトリルであるシアノギ酸エチルとの[2+2+2]付加環化反応が温和な条件下、良好な収率で進行することを報告した（式 1.2）[3]。



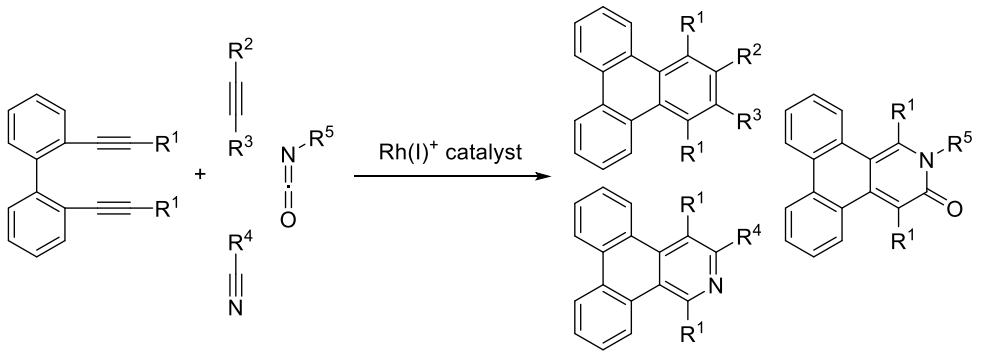
(1.2)

本触媒系を用いることでアルキンやニトリルのみならず、イソシアネートも適用可能である。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒によるアルキン末端に水素またはアルキル基を有する 1,7-ジイン誘導体とベンジルイソシアネートとの[2+2+2]付加環化反応が温和な条件下、良好な収率で進行することが報告されている（式 1.3）[4]。



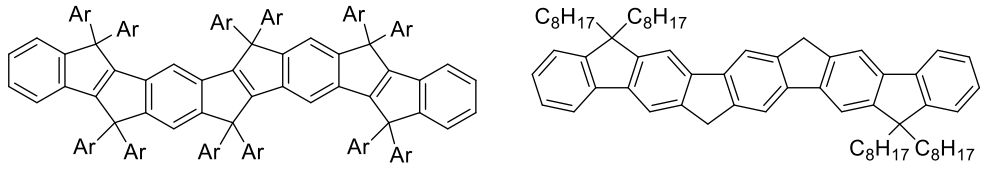
(1.3)

このように、カチオン性ロジウム/BINAP 系錯体触媒は、1,7-ジインの[2+2+2]付加環化反応において広い基質適用範囲と高い活性を有している。そこで筆者は、カチオン性ロジウム触媒を用いることでビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキン、ニトリルまたはイソシアネートとの[2+2+2]付加環化反応が温和な条件下、良好な収率で進行しトリフェニレンまたはアザトリフェニレン誘導体が合成できるのではないかと考えた(式 1.4)。



(1.4)

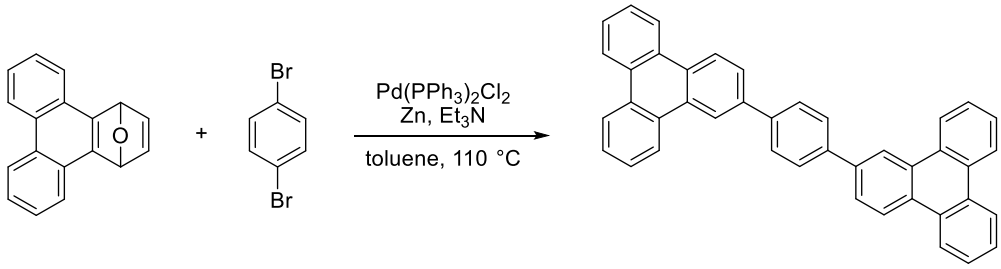
また筆者は、本反応を利用すれば、トリフェニレン骨格とさらに伸長した共役系をあわせもつ多環芳香族化合物も合成できるのではないかと考えた。そして、トリフェニレンおよびアザトリフェニレンの剛直な共役骨格が多環芳香族化合物の積層性や光学特性に与える影響を明らかにすることとした。近年、パラフェニレン構造を有する化合物[5-7]が有機材料として注目を集めており、例えば、架橋されたオリゴフェニレンビニレン[5]やフルオレンが連なったオリゴフルオレン[6]のようなラダー骨格を有する化合物が有機レーザー、分子ワイヤー、有機電界効果トランジスタなどに利用されている（Figure 1.1）。



oligo(*p*-phenylenevinylene)　　oligofluorene

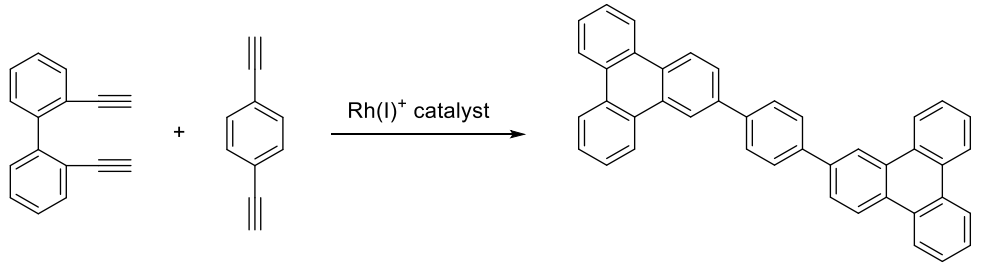
Figure 1.1. Structure of *p*-phenylene molecules.

これらの骨格とトリフェニレン骨格をあわせもつ化合物として、ベンゼン架橋されたビストリフェニレンが青色発光を示し優れた有機EL特性を有することが明らかになっている[7]。本報告ではパラジウム触媒による 1,4-ジヒドロ-1,4-ジエポキシトリフェニレンと 1,4-ジブロモベンゼンとの反応によりベンゼン架橋ビストリフェニレンを合成し、有機発光ダイオードを作製してその EL 特性を評価したところ、優れた外部蛍光量子収率を示すことが明らかになった。しかしながら、ベンゼン架橋ビストリフェニレンを合成する際に高温条件が必要であった。(式 1.5)。

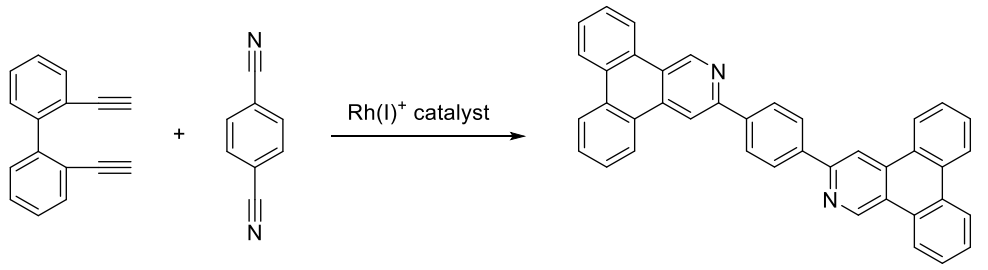


(1.5)

そこで筆者は、ビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンとの[2+2+2]付加環化反応を利用し、トリフェニレンおよびフルオレン骨格を有するラダー化合物を簡便かつ温和な条件で合成することを目的とし検討を行うこととした。ビフェニル架橋 1,7-ジインと 1,4-ジエチニルベンゼンとの[2+2+2]付加環化反応により、フェニレン架橋ビストリフェニレンが合成できる(式 1.6)。また同様に、1,4-ジシアノベンゼンを本反応に用いることでこれまで合成例のないベンゼン架橋ビスアザトリフェニレンを合成できるのではないかと考えた(式 1.7)。

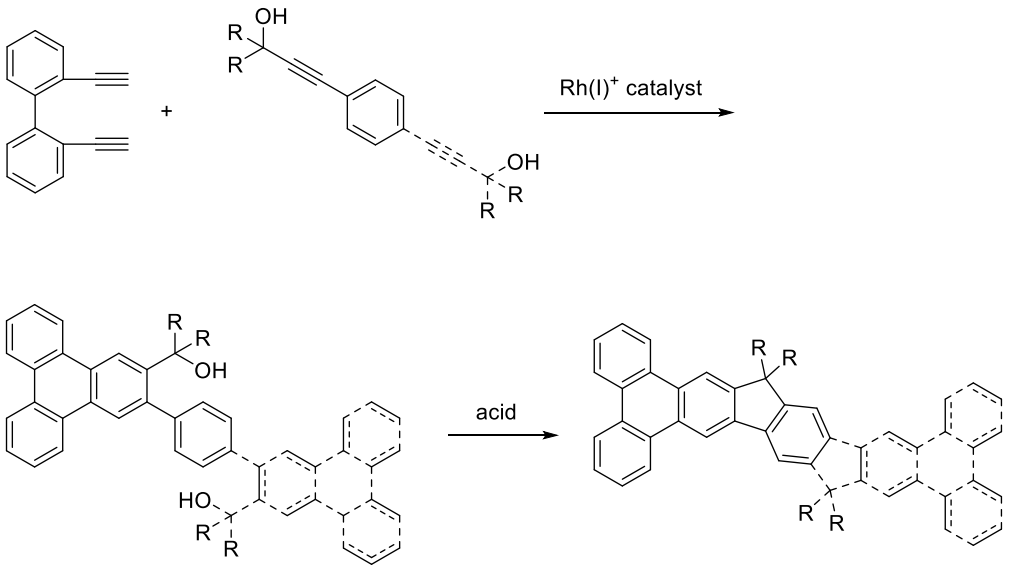


(1.6)



(1.7)

フェニレンだけでなくフルオレン骨格とトリフェニレン骨格をあわせもつラダー化合物を合成するべく、[2+2+2]付加環化反応と環化反応を用いる以下のような合成ルートを設計した。プロパルギルアルコールとビフェニル架橋 1,7-ジインにカチオン性ロジウム触媒を作用させ、得られた化合物を酸により環化させることで新規ラダー化合物が得られるのではないかと考えた（Scheme 1.1）。

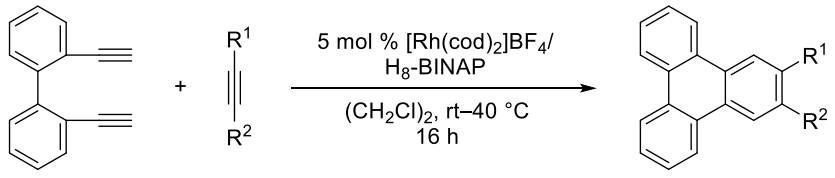


Scheme 1.1. Synthesis method of ladder-type molecules.

第二節　トリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成

まずビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** と様々なアルキン **2** との[2+2+2]付加環化反応の検討を行うことにした。その結果を Table 1.1 に示す。

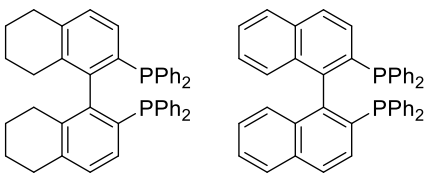
Table 1.1. Rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of biphenyl-linked 1,7-diyne **1a** with alkynes **2**.[a]



1a　　**2** (1.1 equiv)　　**3**

entry	**2**	R^1	R^2	temp	**3**	yield (%)[b]
1	**2a**	Me	CO_2Et	rt	**3aa**	89
2	**2b**	*n*-Bu	CO_2Et	rt	**3ab**	87
3	**2c**	*n*-$C_{10}H_{21}$	CO_2Et	rt	**3ac**	89
4	**2d**	Ph	CO_2Et	rt	**3ad**	94
5	**2e**	Ph	COMe	rt	**3ae**	74
6[c,d]	**2f**	CO_2Et	CO_2Et	40 °C	**3af**	76
7	**2g**	Ph	CH_2OH	rt	**3ag**	94
8	**2h**	$SiMe_3$	CH_2OH	rt	**3ah**	93
9	**2i**	Ph	$P(O)(OEt)_2$	rt	**3ai**	61
10[d]	**2j**	*n*-$C_{10}H_{21}$	H	rt	**3aj**	73

[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.0050 mmol), H_8-BINAP (0.0050 mmol), **1a** (0.100 mmol), **2** (0.110–0.200 mmol) and $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) were employed. [b] Isolatrd yield. [c] Ligand: BINAP. [d] Alkyne: 2 equiv.

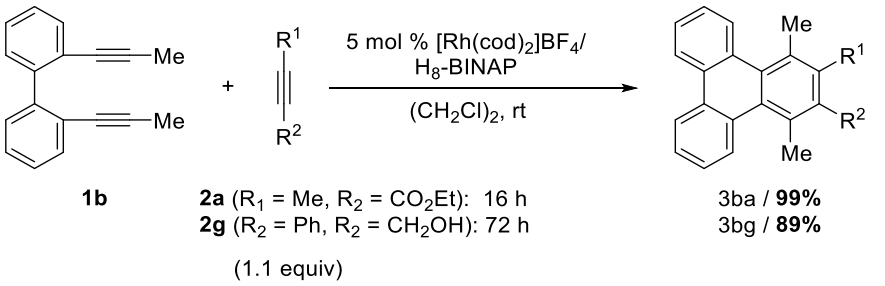


H_8-BINAP　　BINAP

Figure 1.2. Structure of bisphosphine ligands.

筆者の所属する研究室で以前に報告した 1,7-ジイン誘導体とアルキンとの[2+2+2]付加環化反応 [2]における最適配位子である H_8-BINAP を用いたところ、ビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** と 2-ブチン酸エチル（**2a**）との反応が室温で進行し良好な収率でトリフェニレン誘導体 **3aa** が得られた（entry 1）。そこで、本条件を用いて様々な置換基を有するアルキンとの反応を検討することとした。検討の結果、アルキン末端にメチル基を有する 2-ブチン酸エチル（**2a**）だけでなく *n*-ブチル、*n*-ドデシル、フェニル基を有する非対称電子不足アルキン

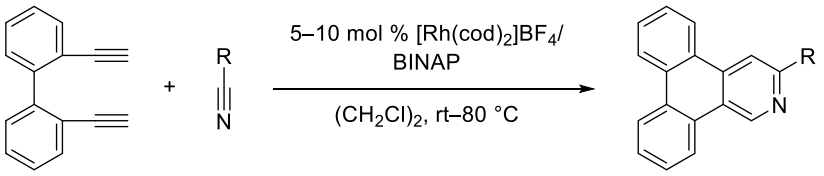
2b–d を用いても室温で反応が進行し高収率でトリフェニレン誘導体 **3ab–ad** が得られた（entries 2–4）。また、アセチル基を有する非対称電子不足アルキン **2e** との反応も室温で進行し良好な収率でトリフェニレン誘導体 **3ae** が得られた（entry 5）。一方、高い反応性を有する対称電子不足アルキン **2f** との反応ではアルキンの自己三量化などの副反応を抑制するために配位子として BINAP を用いた。その結果、40 °C の加熱条件を必要としたものの目的の反応が進行し良好な収率でトリフェニレン誘導体 **3af** が得られた（entry 6）。さらに電子不足アルキンのみならず、様々な置換基を有する非対称電子豊富アルキン **2g–i** を用いても目的とする反応が室温で良好に進行した（entries 7–9）。高い反応性を有する 1-ドデシン（**2j**）との反応では、アルキンの自己三量化による収率の低下を防ぐためアルキンを 2 当量用いたところ、良好な収率でトリフェニレン誘導体 **3aj** が得られた（entry 10）。また、内部ジイン **1b** とアルキンとの反応も室温で進行し良好な収率でトリフェニレン誘導体 **3ba**、**3bg** が得られた（式 1.8）。



(1.8)

次に、カチオン性ロジウム/BINAP 系錯体触媒を用いたビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** とニトリル **4** との分子間[2+2+2]付加環化反応によるアザトリフェニレン誘導体の合成を検討した。その結果を Table 1.2 に示す。

Table 1.2. Rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of biphenyl-linked 1,7-diyne **1a** with nitriles **4**.[a]



1a **4** (1.1–5 equiv) **5**

entry	**4**	R (equiv)	catalyst (mol %)	time (h)	temp	**5**	yield (%)[b]
1	**4a**	CO_2Et (1.1)	5	40	80 °C	**5aa**	65
2	**4a**	CO_2Et (5)	5	65	80 °C	**5aa**	86
3	**4b**	Bz (1.1)	10	72	80 °C	**5ab**	40
4[c]	**4b**	Bz (5)	10	42	80 °C	**5ab**	18
5	**4c**	CH_2CN (1.1)	10	72	80 °C	**5ac**	55
6	**4c**	CH_2CN (5)	10	16	80 °C	**5ac**	88
7	**4d**	Me (5)	5	40	rt	**5ad**	61
8	**4e**	*n*-Pr (5)	5	40	rt	**5ae**	73
9	**4f**	*i*-Pr (5)	5	40	rt	**5af**	71
10	**4g**	Ph (1.1)	5	40	rt	**5ag**	58
11	**4h**	4-$F_3CC_6H_4$ (1.1)	5	40	rt	**5ah**	76
12	**4i**	4-$MeOC_6H_4$ (1.1)	5	40	rt	**5ai**	66
13	**4j**	4-NCC_6H_4 (1.1)	5	40	rt	**5aj**	58
14	**4k**	$CH=CH_2$ (5)	5	72	rt	**5ak**	86

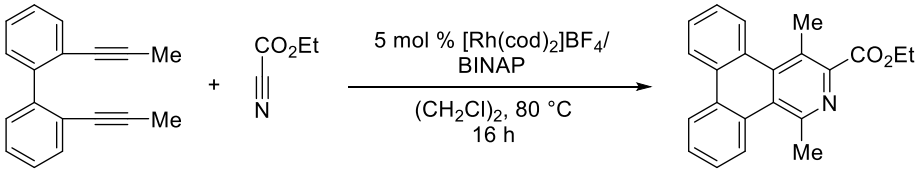
[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.0050–0.010 mmol), BINAP (0.0050–0.010 mmol), **1a** (0.100 mmol), **4** (0.110–0.500 mmol) and $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) were employed. [b] Isolatrd yield. [c] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.0050 mmol), BINAP (0.0050 mmol), **1a** (0.050 mmol), **4b** (0.250 mmol) and $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) were employed.

まずカチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒存在下、ビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** と電子不足ニトリルであるシアノギ酸エチル（**4a**）との反応を検討した結果、室温ではほとんど反応が進行しなかった。そこで 80 ℃ に昇温して反応を行ったところ、反応は完結せず原料であるジイン **1a** を回収した。そこで同様の条件下、配位子として BINAP および Segphos を用いて反応を行ったところ、BINAP を用いたときに最も良く反応が進行した。また反応時間を 40 時間に延長したところ反応が完結し良好な収率でアザトリフェニレン誘導体 **5aa** が得られた（entry 1）。副反応であるジイン **1a** の自己二量化を抑制するためシアノギ酸エチル(**4a**)を 5 当量用いるとアザトリフェニレン誘導体 **5aa** が良好な収率で得られた(entry 2)。続いてベンゾイルシアニド（**4b**）との反応を検討したところ 40 時間では反応が完結せず原料である 1,7-ジイン **1a** を半量程度回収した。そこで触媒を 10 mol %に増量すると 72 時間で転化率が 85%程度となり中程度の収率でアザトリフェニレン誘導体 **5ab** が得られた（entry 3）。またベンゾイルシアニド（**4b**）を 5 当量用いると転化率が 30%程度まで低下し、収率も低下した（entry 4）。マロノニトリル（**4c**）との反応でも触媒を 10 mol %に増量すること

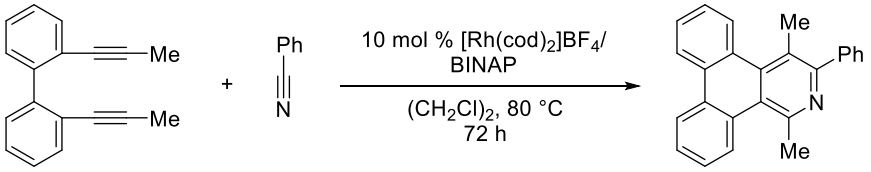
で中程度の収率でトリフェニレン誘導体 **5ac** が得られ（entry 5）、ニトリルを 5 当量用いることで収率が向上した（entry 6）。

また、電子求引基を有するニトリルのみならず、電子豊富ニトリルについても検討を行った。脂肪族ニトリル **4d–f** との反応ではニトリルを 5 当量用いたところ、良好な収率でアザトリフェニレン誘導体 **5ad–af** が得られた（entries7–9）。さらに芳香族ニトリル **4h–j** を用いても目的の反応が良好に進行した（entries 10–13）。一方、アクリロニトリル（**4k**）との反応では 5 当量のニトリルと反応時間の延長を必要としたものの、良好な収率でアザトリフェニレン誘導体 **5ak** が得られた（entry 14）。

次に、内部ジイン **1b** とニトリル **4a** との反応も 80 °C で進行し中程度または良好な収率でアザトリフェニレン誘導体 **5ba** が得られた（式 1.9）。一方、内部ジイン **1b** とニトリル **4g** との反応は室温ではほとんど進行せず、80 °C に昇温しても転化率が 50%にとどまったため、触媒を 10 mol %に増量し反応時間を 72 時間まで延長したところ転化率が 85%程度まで向上し、アザトリフェニレン誘導体 **5bg** が中程度の収率で得られた（式 1.10）。



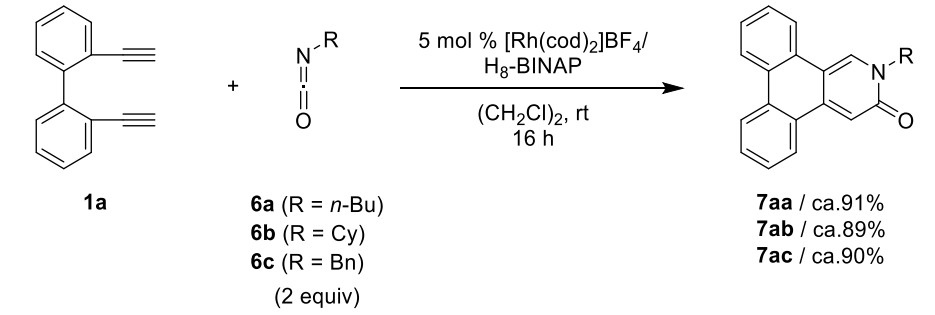
1b **4a** (2 equiv) **5ba** / 91% (1.9)



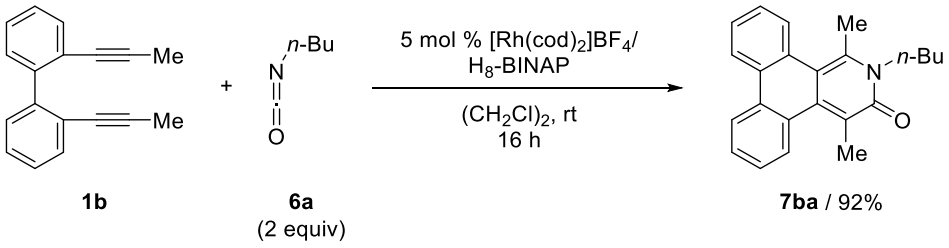
1b **4g** (1.1 equiv) **5bg** / 52% (1.10)

続いてトリフェニレンおよびアザトリフェニレン骨格だけでなくピリドン骨格の構築に本反応を適用するために 1,7-ジイン **1a** とイソシアネート **6** との反応を検討することとした。その結果、カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒存在下、ビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** とイソシアネート **6** を作用させると、室温で良好に反応が進行しピリドン誘導体 **7** が得られた。しかし、薄層クロマトグラフィーやカラムクロマトグラフィーにより単離する際に生成物の一部が損壊したため純粋なピリドン誘導体 **7aa–ac** を単離することはできなかった（式 1.11）。一方、末端ジインの代わりに内部ジインを用いて同様の反応を行ったところ、生成物は損壊せず良好な収率でピリドン誘導体 **7ba** を単離することが可能であった（式

1.12)。

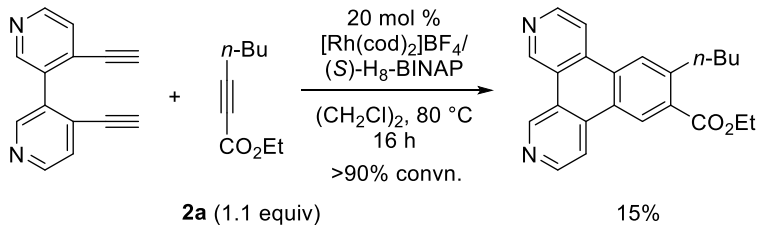


(1.11)



(1.12)

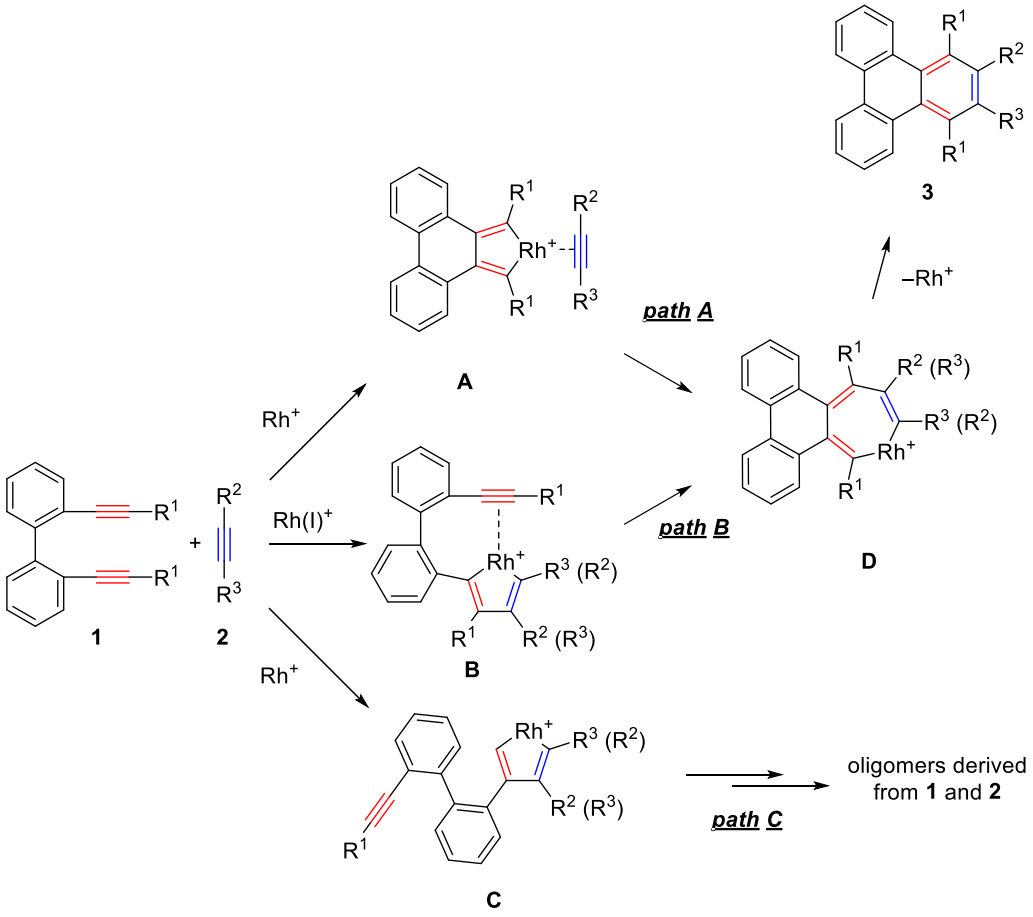
続いて 1,7-ジインの架橋部位の適用範囲の拡大を目的とし、3,3'-ビピリジル架橋 1,7-ジインとアルキンとの反応を検討した。その結果、室温では反応がほとんど進行しなったものの、80 ℃ で反応が進行し低収率ながらジアザトリフェニレンが得られた（式 1.13)。



(1.13)

第三節　反応機構に関する考察

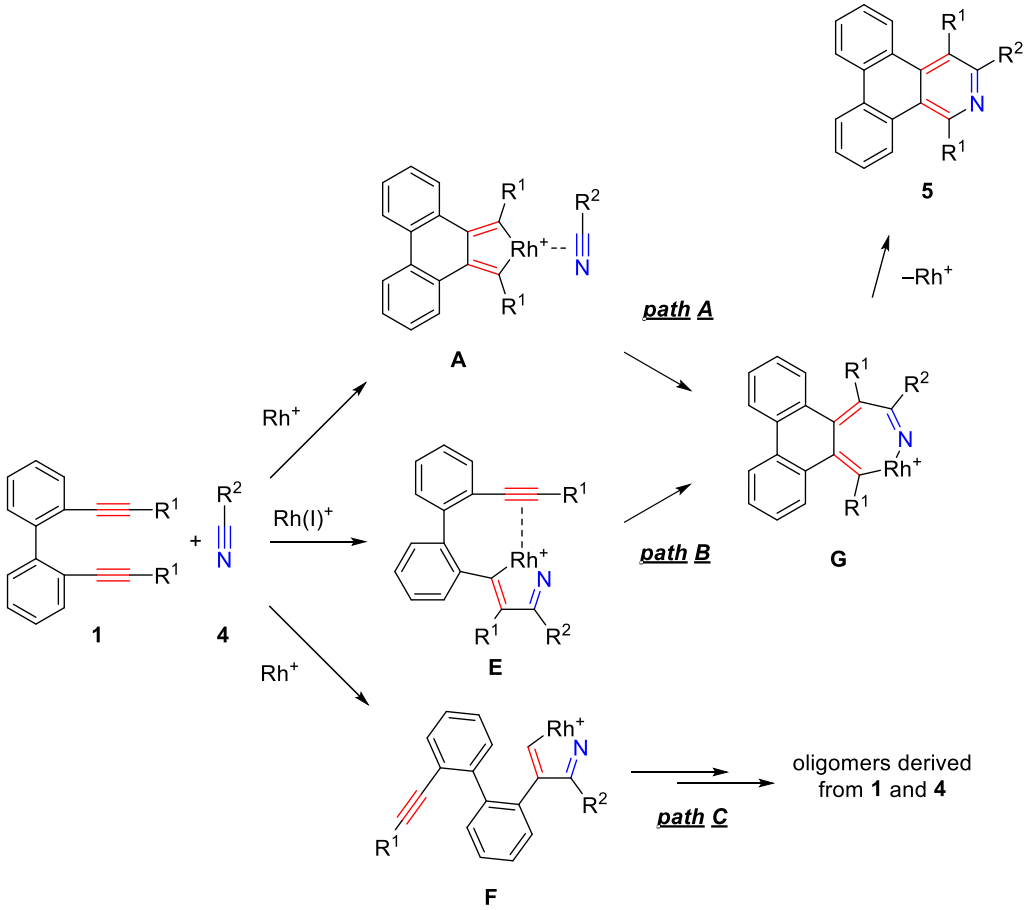
トリフェニレンが生成する推定反応機構を以下に示す（Scheme 1.2）。まず 1,7-ジイン **1** がロジウムに酸化的環化することで中間体 **A** が生成する。または、1,7-ジインの片方のアルキン部位とアルキン **2** が酸化的環化することで中間体 **B** または **C** が生成する。中間体 **A** が生成した後、アルキン **2** がロジウムに配位しロジウム－炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでトリフェニレン **3** が生成していると考えられる。また、中間体 **B** が生成した場合はジイン **1** のもう片方のアルキン部位がロジウムに配位しロジウム－炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでトリフェニレン **3** が生成していると考えられる。一方、中間体 **C** が生成した場合にはトリフェニレン **3** が得られず、副生成物としてオリゴマーが生成すると考えられる。本反応において主な副生成物は 1,7-ジイン **1** の二量体反応生成物であるため、主に Path A で反応が進行していると考えられる。



Scheme 1.2. Possible mechanism for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of diynes **1** and alkynes **2**.

続いてアザトリフェニレンが生成する推定反応機構を以下に示す（Scheme 1.3）。基本的にはトリフェニレンが生成する時と同じ反応機構であると考えている。まず 1,7-ジイン **1** が

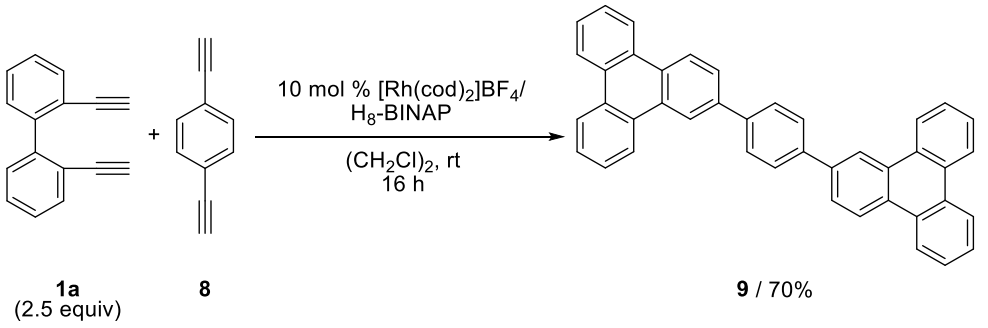
ロジウムに酸化的環化することで中間体 **A** が生成する。または、1,7-ジインの片方のアルキン部位とニトリル **4** が酸化的環化することで中間体 **E** または **F** が生成する。中間体 **A** が生成した後、ニトリル **4** がロジウムに配位しロジウム－炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでアザトリフェニレン **5** が生成していると考えられる。また、中間体 **E** が生成した場合はジイン **1** のもう片方のアルキン部位がロジウムに配位しロジウム－炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでアザトリフェニレン **5** が生成していると考えられる。一方、中間体 **F** が生成した場合にはアザトリフェニレン **5** が得られず、副生成物としてオリゴマーが生成すると考えられる。なお、ニトリルが酸化的環化または挿入する際には、ニトリルの窒素原子がロジウムに配位するため、ロジウム−窒素結合が生成すると推定している。また、本反応においても主な副生成物は 1,7-ジイン **1** の二量体反応生成物であるため、主に Path A で反応が進行していると考えられる。



Scheme 1.3. Possible mechanism for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of diynes **1** and nitriles **4**.

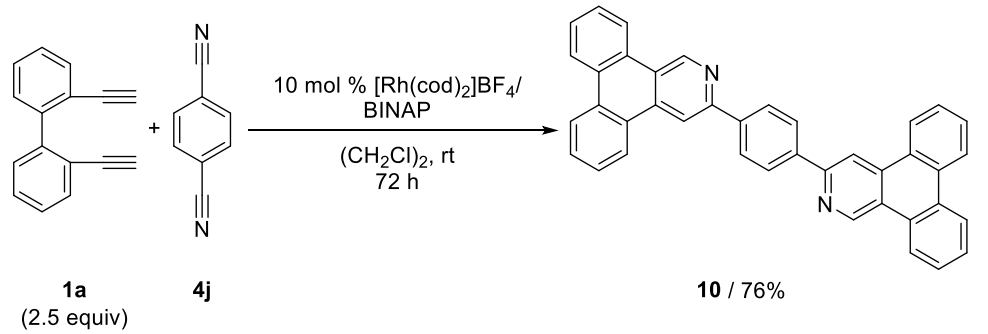
第四節　トリフェニレン骨格を有するラダー化合物の合成

本章の第一節で述べたように、ベンゼン架橋ビストリフェニレンの合成を検討した。その結果、カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒を用いることでビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** と 1,4-ジエチニルベンゼン **8** との[2+2+2]付加環化反応が室温で進行し、良好な収率で 1,4-ジ(トリフェニレン-2-イル)ベンゼン(**9**)と思われる固体が良好な収率で得られた(式 1.14)。



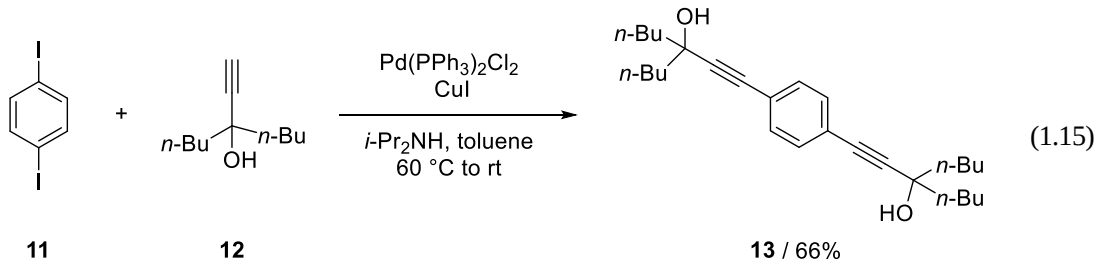
(1.14)

同様に、ベンゼン架橋ビスアザトリフェニレンも簡便に合成できるのではないかと考え検討を行った。その結果、カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒を用いることでビフェニル架橋 1,7-ジインと 1,4-ジシアノベンゼン（**4j**）との[2+2+2]付加環反応が室温で進行し、目的とするベンゼンで架橋されたビスアザトリフェニレン **10** と思われる固体が良好な収率で得られた（式 1.15)。しかし、以上のように合成したビストリフェニレン **9** およびビスアザトリフェニレン **10** は溶解性が極めて低かったため、NMR による同定はできていない。



(1.15)

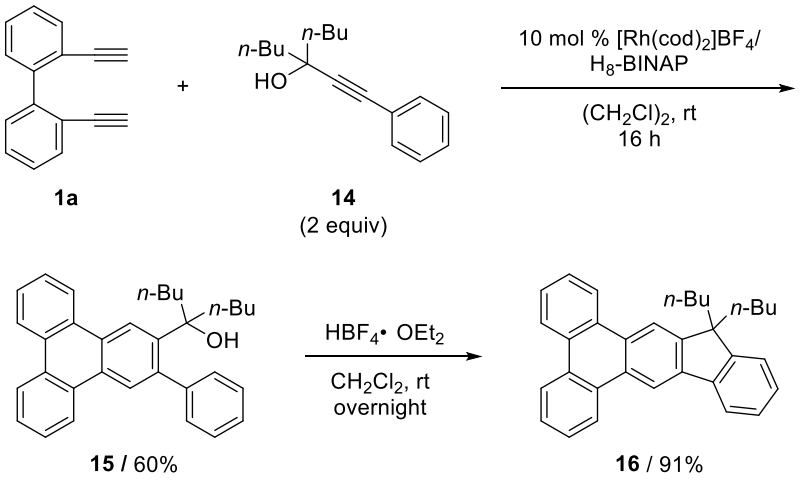
次に、フルオレン骨格を有するラダー化合物の合成を検討した。まず、ブチル基を有するプロパルギルアルコール誘導体 **13** を 1,4-ジヨードベンゼン（**11**）とプロパルギルアルコール誘導体（**12**）とのパラジウム触媒による薗頭カップリング反応によって合成した（式 1.15)。



(1.15)

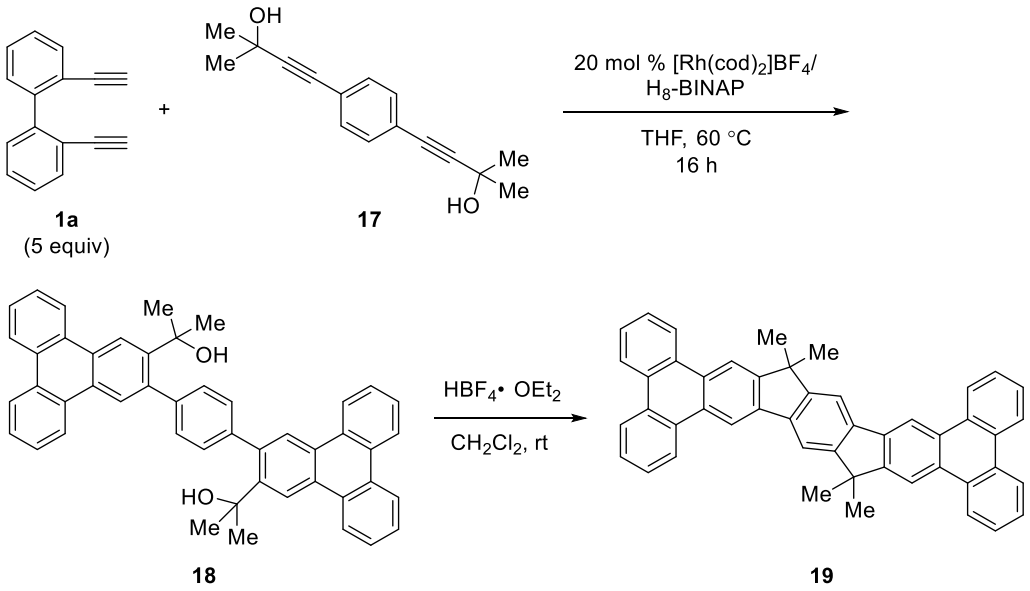
11 **12** **13** / 66%

続いてプロパルギルアルコール誘導体を用いて、ラダー化合物の合成を検討した。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒存在下、ビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** とプロパルギルアルコール誘導体 **14** との[2+2+2]付加環化反応を行った。その後、酸により環化することでフルオレン骨格を有するトリフェニレン誘導体 **16** が良好な収率で得られた（Scheme 1.4）。



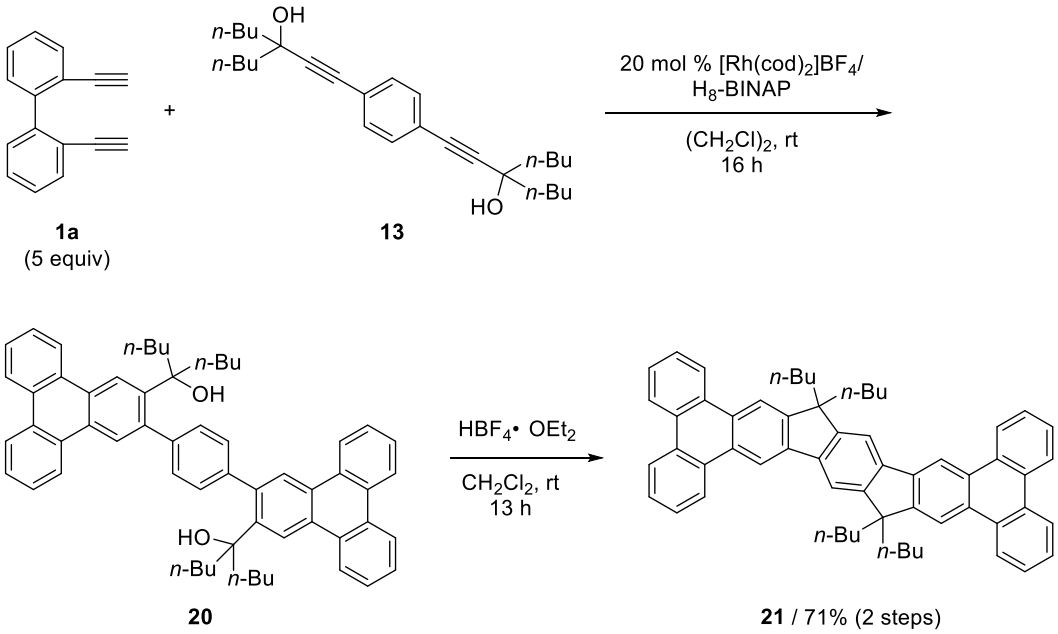
Scheme 1.4. Synthesis of fluorene derivative **16**.

また、同様にビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** とベンゼンで架橋されたプロパルギルアルコール誘導体 **17** との[2+2+2]付加環化反応を行った後、酸により環化することでトリフェニレン骨格を有するラダー化合物 **19** が得られた（Scheme 1.5）。



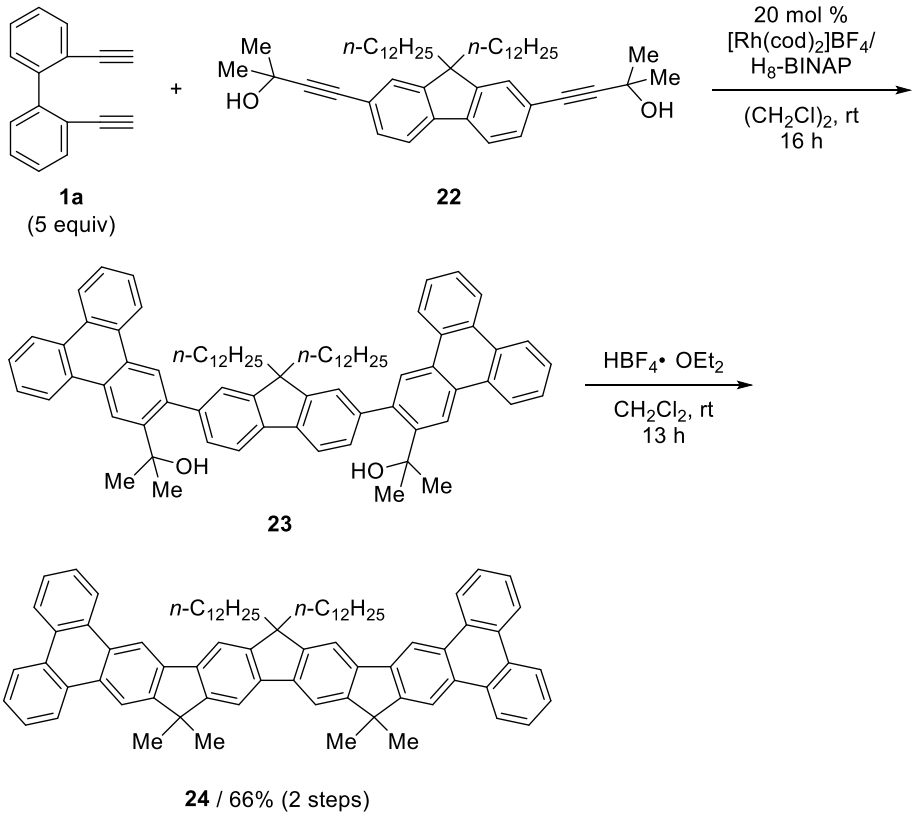
Scheme 1.5. Synthesis of ladder molecule **19**.

しかし、ラダー化合物 **19** は極めて溶解性が低く、単離精製や ^{1}H NMR スペクトルの測定が困難であった。そこで、溶解性を向上させるために *n*-ブチル基を有するプロパルギルアルコール誘導体 **13** との反応を検討した。その結果、トリフェニレン骨格を有するラダー化合物 **21** が良好な収率で得られた（Scheme 1.6）。このラダー化合物 **21** は化合物 **19** よりも良好な溶解性を示し、カラムクロマトグラフィーによる単離が可能であった。



Scheme 1.6. Synthesis of ladder molecule **21**.

また、フルオレンで架橋されたプロパルギルアルコール **22** を用いて、同様の反応を行うことで、さらに共役系を伸長したラダー化合物 **24** が得られた（Scheme 1.7）。



Scheme 1.7. Synthesis of ladder molecule **24**.

上記のラダー化合物**21**および**24**の構造は、単結晶X線構造解析により確認した。(Figure 1.3、Table 1.3)。続いて上記のラダー化合物**21**および**24**の積層構造を示した。（Figure 1.4、1.5)。ラダー化合物**21**はb軸に、ラダー化合物**21**はa軸に沿って積層し、ともにヘリンボーン構造をとっていた。またラダー化合物**24**の分子間距離は3.28 Åでラダー化合物**21**（3.51 Å）に比べ短くなった。これはラダー化合物**21**に対し**24**の方がよりπ共役系が伸長しπ-π相互作用が強くなったためであると考えられる。一方、ラダー化合物**24**と同程度長さの共役系を有する本章緒言で示したオリゴフルオレン（Figure 1.1）の結晶中での分子間距離は3.46 Åであった。オリゴフルオレンに比べラダー化合物**24**の分子間距離が短くなったのはトリフェニレンの高い積層性に由来すると考えられる。

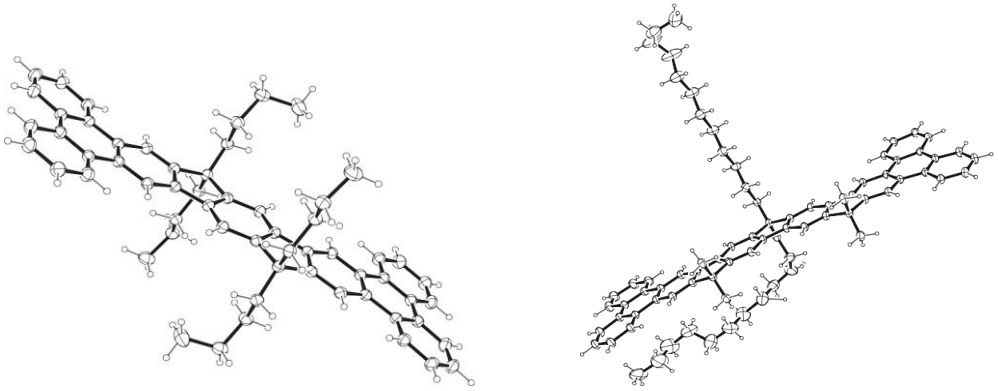


Figure 1.3. ORTEP diagrams of ladder molecule **21** (left) and **24** (right) with ellipsoids at 30 or 20 % probability, respectively.

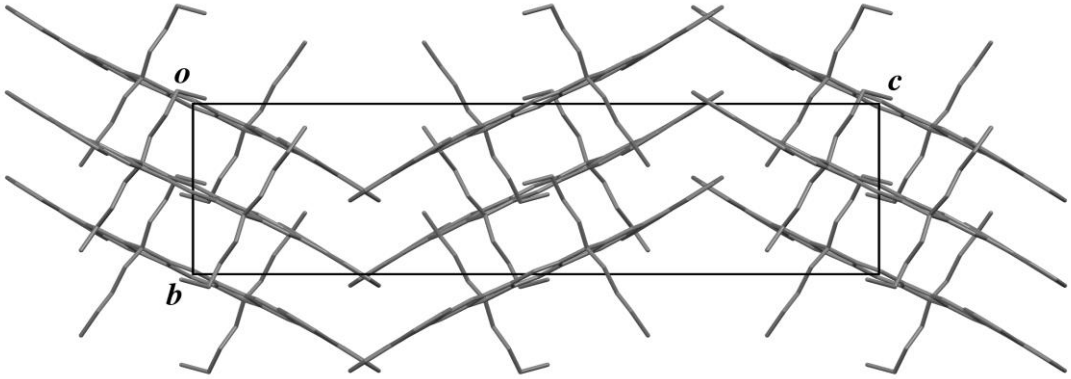


Figure 1.4. Packing Structures of ladder molecule **21**.

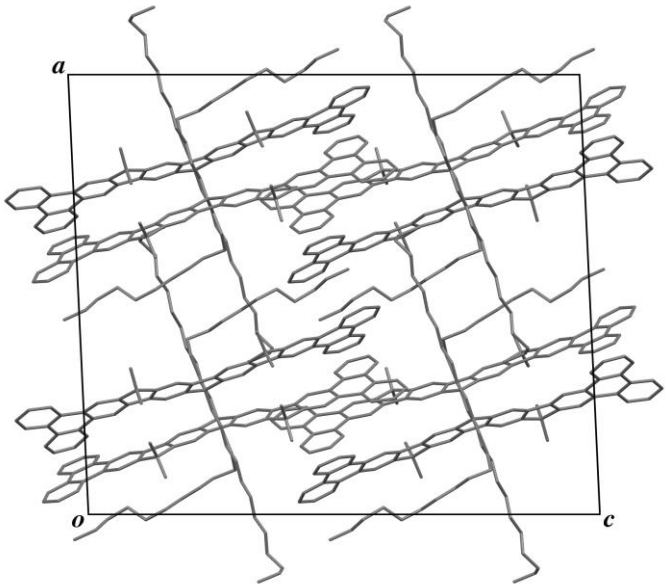


Figure 1.5. Packing structures of ladder molecule **24**.

Table 1.3. Crystal data and data collection parameters of ladder molecule **21** and **24**.

	21	**24**
formula	$C_{60}H_{58}$	$C_{82}H_{93}$
formula Weight	779.06	1078.64
crystal color, habit	colorless block	yellow block
crystal system	orthorhombic	monoclinic
space group	*P b c a*	*C 1 2/c 1*
a (Å)	16.6507(3)	29.1077(5)
b (Å)	8.32790(10)	14.1829(3)
c (Å)	30.7761(5)	31.4298(6)
α (deg)	–	–
β (deg)	–	92.4680(10)
γ (deg)	–	–
V (Å^3)	4267.58(12)	12963.2(4)
Z	4	8
d_{calc} (g/cm^3)	1.213	1.105
μ (Cu Kα) (mm^{-1})	0.509	0.459
F_{000}	1672	4680
Crystal size (mm^3)	0.35×0.2×0.04	0.5×0.5×0.1
Temperature (K)	193(2)	193(2)
θ range (deg)	3.91–68.25	3.04–68.24
index ranges	-19≤h≤18	-34≤h≤34
	-10≤k≤10	-17≤k≤17
	-36≤l≤37	-37≤l≤37
number of independent reflections	3883	11857
number of parameters	273	857
number of restraints	0	269
R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.0432, 0.1069	0.0791, 0.2445
R_1, wR_2 (all data)	0.0561, 0.1181	0.0968, 0.2726
S	1.106	1.174
largest difference peak and hole (eÅ^{-3})	0.176, –0.185	0.553, –0.377

第五節　トリフェニレン、アザトリフェニレン誘導体とラダー化合物の光学特性

本章第二、四節で合成したトリフェニレン誘導体 **3**、アザトリフェニレン誘導体 **5**、ラダー化合物 **16**、**21**、**24** の紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率をクロロホルム溶液中で測定した（Table 1.4、Figure 1.6–12）。それぞれの極大吸収波長は、トリフェニレン誘導体 **3** とアザトリフェニレン誘導体 **5**、**7** が 260–280 nm 程度でラダー化合物 **16**、**21**、**24** がそれぞれ 278, 392, 407 nm であり、共役系が伸長するにつれて長波長シフトしていることが明らかになった。また、極大蛍光波長についてもトリフェニレン誘導体 **3**、アザトリフェニレン誘導体 **5**、**7** の極大蛍光波長はそれぞれ 360–385 nm 程度、アザトリフェニレン誘導体 **7** の極大蛍光波長は 498 nm、ラダー化合物 **16**、**21**、**24** の極大蛍光波長はそれぞれ 362, 396, 412 nm であり、共役系が伸びるにつれて極大蛍光波長も長波長シフトしていることが明らかになった。また、ラダー化合物 **24** の極大吸収波長と極大蛍光波長は同程度に長さの共役系を有する、本章緒言で述べたオリゴフルオレン（極大吸収波長と極大蛍光波長はそれぞれ 386, 390 nm 程度、Figure 1.1）に比べ長波長シフトしていた。これもトリフェニレン骨格による共役系の伸長に由来すると考えられる。

続いてトリフェニレン誘導体の蛍光量子収率を測定したところフェニル基およびエトキシカルボニル基を有するトリフェニレン誘導体 **3ad**（9.9%）、二つのエトキシカルボニル基を有するトリフェニレン誘導体 **3af**（9.7%）、フェニル基とジエトキシホスホリル基を有するトリフェニレン誘導体 **3ai**（12.4%）が無置換のトリフェニレン（6.6%）[8]に比べて高い蛍光量子収率を示した。一方、フェニル基とヒドロキシメチル基を有する **3ag**（3.0%）、トリメチルシリル基とヒドロキシメチル基を有するトリフェニレン誘導体 **3ah**（2.9%）は無置換のトリフェニレンに比べて低い蛍光量子収率を示した。一方、アザトリフェニレン誘導体 **5** はトリフェニレン誘導体 **3** に比べ高い蛍光量子収率を示し、特に 4-メトキシフェニル基を有するアザトリフェニレン誘導体 **5ai**（23.0%）および 4-シアノフェニル基を有するアザトリフェニレン誘導体 **5aj**（30.6%）が高い蛍光量子収率を示した。一方、アザトリフェニレン誘導体 **7ba** は低い蛍光量子収率を示した。続いて、ラダー化合物 **16**（26.5%）はトリフェニレン誘導体 **3** より高い蛍光量子収率を示し、ラダー化合物 **21**、**24** は極めて高い蛍光量子収率（85%程度）を示すことが明らかになった。また、ラダー化合物 **24** の蛍光量子収率は同程度に長さの共役系を有する、本章緒言で述べたオリゴフルオレン（81%、Figure 1.1）に比べ向上していた。これはトリフェニレン骨格の剛直さによる無放射失活の減少によるためであると考えられる。一方、固体状態では強い分子間相互作用のためラダー化合物 **21**、**24** の蛍光量子収率は 10%程度まで低下した。

以上のように、トリフェニレンおよびアザトリフェニレン骨格に電子求引基および電子供与基を導入することで、極大吸収波長、極大蛍光波長、および蛍光量子収率を自在に変化させることができた。

Table 1.4. Photophysical properties of representative triphenylenes **3**, azatriphenylenes **5** and **7**, and ladder molecules **16**, **21**, and **24**.[a]

compound [**3** (R^1,R^2) or **5** (R)]	UV-absorption λ_{max} (nm)	fluorescence λ_{max} (nm)	excitation wavelength (nm)	ϕ_F	excitation wavelength (nm)
3ad (Ph, CO_2Et)	270	384	270	0.099	270
3af (CO_2Et,CO_2Et)	269	365, 381	270	0.097	270
3ag (Ph, CH_2OH)	266	369	270	0.030	270
3ah ($SiMe_3$, CH_2OH)	258, 266	368	270	0.029	270
3ai (Ph, $P(O)(OEt)_2$)	267	359, 375	270	0.124	270
5aa (CO_2Et)	267	358, 375	280	0.117	280
5ag (Ph)	274	361, 379	280	0.176	280
5ah (4-$F_3CC_6H_4$)	274	360, 378	280	0.193	280
5ai (4-$MeOC_6H_4$)	259, 279	377, 387	280	0.230	280
5aj (4-NCC_6H_4)	259, 277	363, 381	280	0.306	280
7ba	278, 288	498	290	0.055	290
16	278	362, 381	280	0.265	330
21	392	396, 419	390	0.859	370
24	407	412, 437	410	0.881	400
21 (solid)				0.092	410
24 (solid)				0.125	300

[a] Measured in $CHCl_3$ at 25 °C. At 1.0×10^{-6} M.

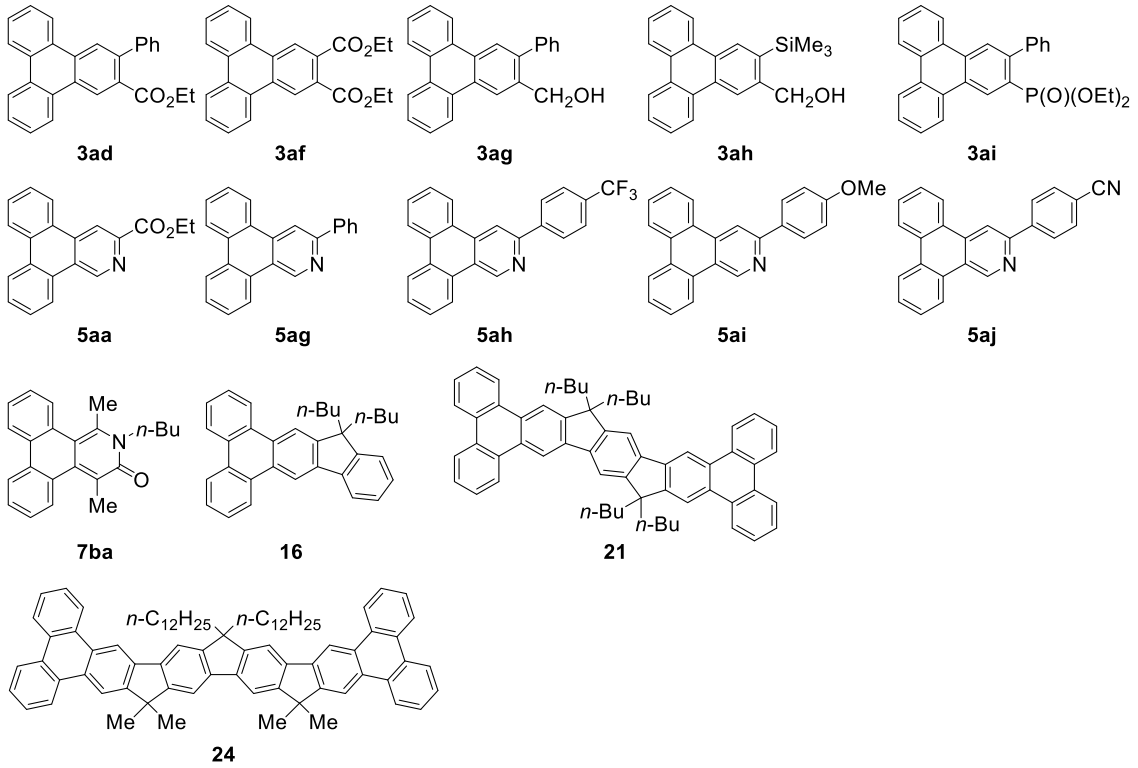


Figure 1.6. Structures of triphenylenes and azatriphenylenes.

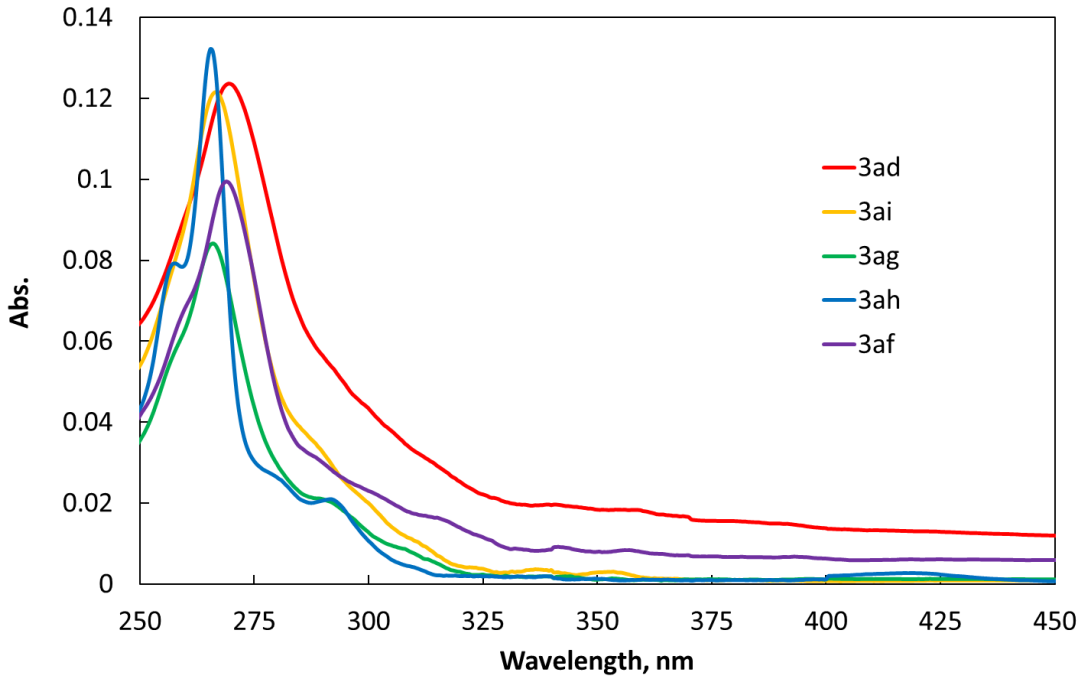


Figure 1.7. UV-Vis spectra of triphenylenes **3** in $CHCl_3$ at 25 °C.

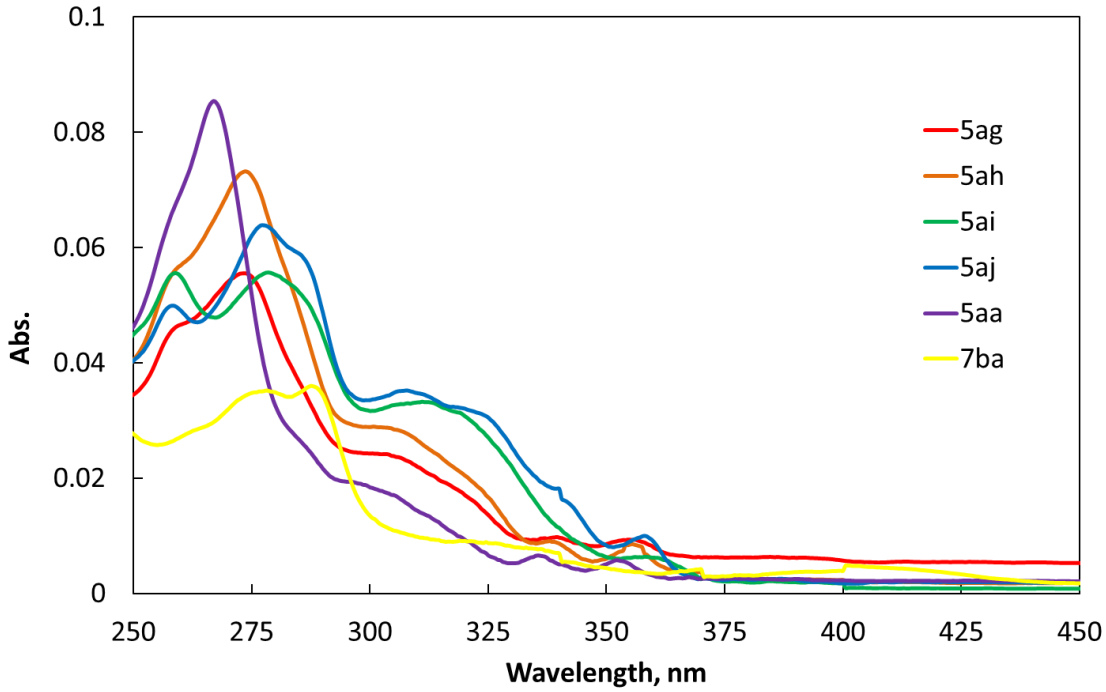


Figure 1.8. UV-Vis spectra of azatriphenylenes **5** and **7** in $CHCl_3$ at 25 °C.

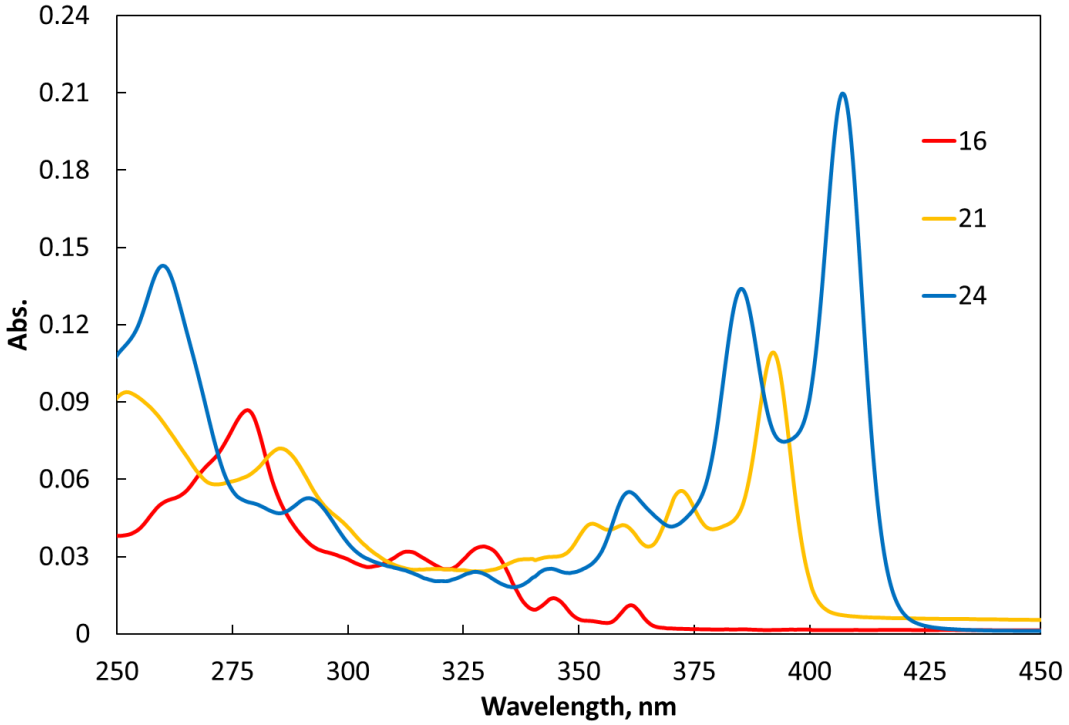


Figure 1.9. UV-Vis spectra of ladder molecules **16**, **21**, and **24** in $CHCl_3$ at 25 °C.

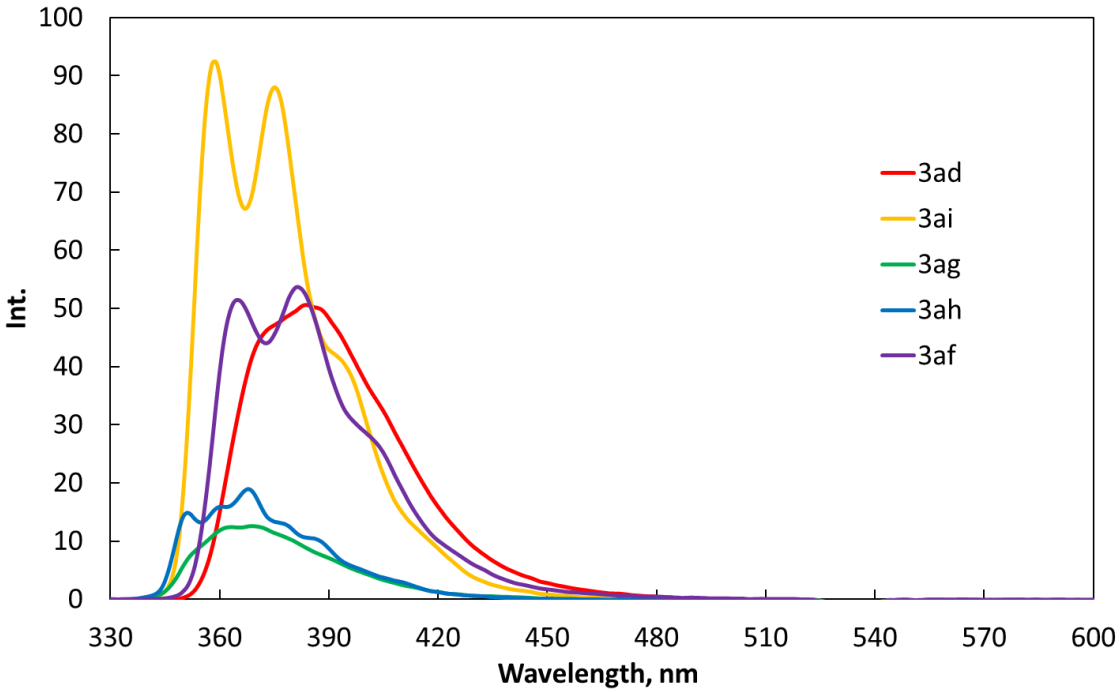


Figure 1.10. PL spectra of triphenylenes **3** in $CHCl_3$ at 25 °C.

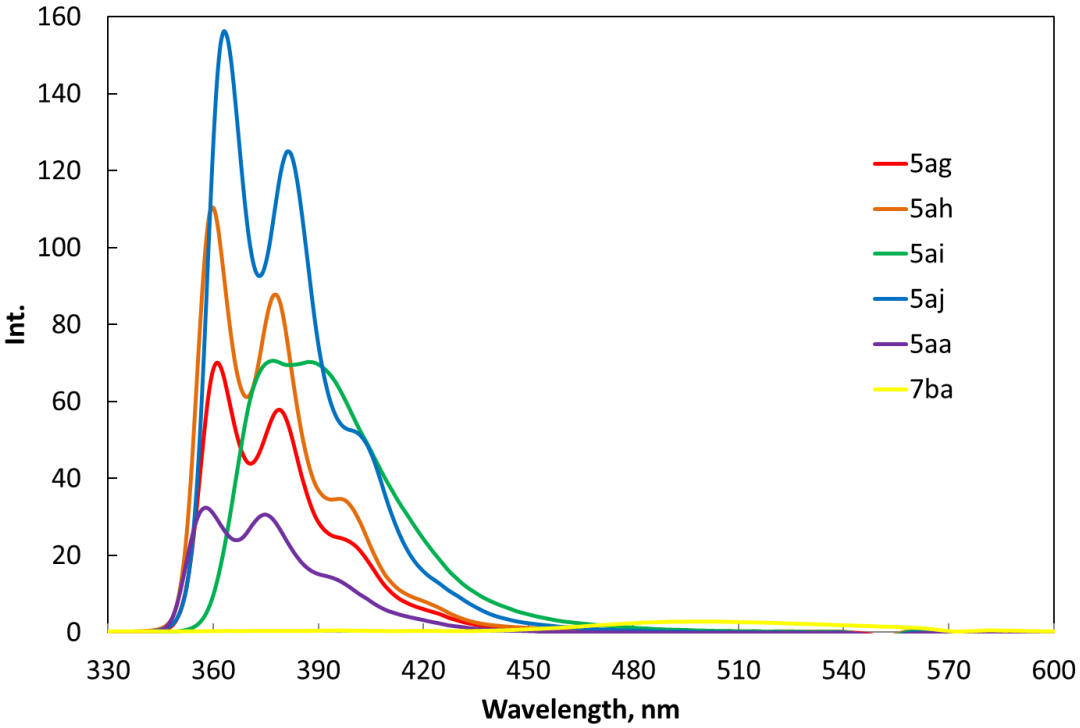


Figure 1.11. PL spectra of azatriphenylenes in **5** and **7** $CHCl_3$ at 25 °C.

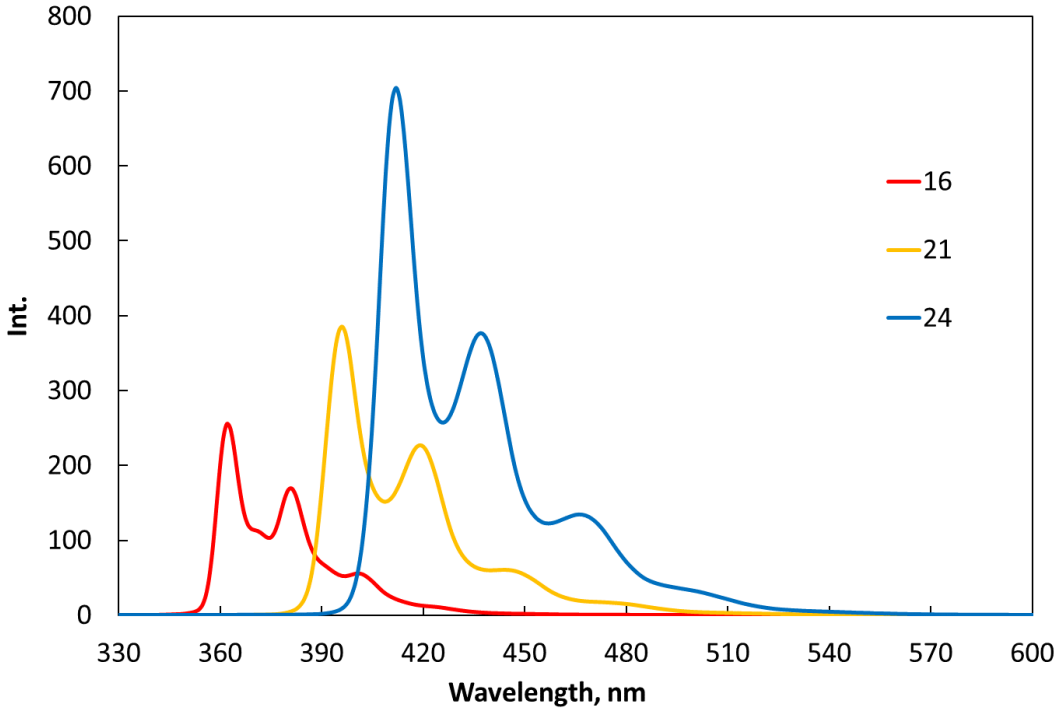
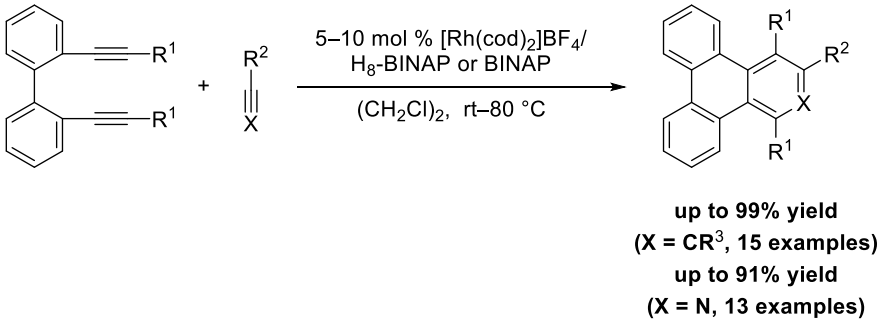


Figure 1.12. PL spectra of ladder molecules **16**, **21**, and **24** in $CHCl_3$ at 25 °C.

第六節　まとめ

ビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成と応用について述べた。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP または BINAP 錯体触媒存在下、比較的温和な条件にてビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、良好な収率でトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体が得られることを見出した（第二節）。また、本反応を応用することでトリフェニレン骨格を有するラダー化合物を合成した（第四節）。さらに、合成したトリフェニレン誘導体、アザトリフェニレン誘導体およびラダー化合物の光学特性を測定したところ、置換基の導入によって極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率を自在に変化させることができることを見出した（第五節）。



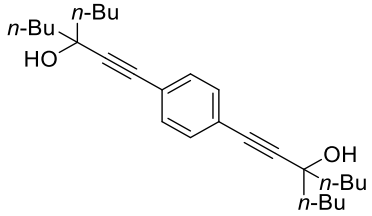
Experimental Section

I. General

Anhydrous CH_2Cl_2 (No. 27,099-7) and $(CH_2Cl)_2$ (No. 28,450-5) were obtained from Aldrich and used as received. Solvents for the synthesis of substrates were dried over Molecular Sieves 4A (Wako) prior to use. H_8-BINAP were obtained from Takasago International Corporation. Diynes (**1a**,[9] **1b**,[10] **17**,[11] and **22**[12]) and monoynes (**2c**,[12] **12**,[13] and **14**[14]) were already reported. All other reagents were obtained from commercial sources and used as received. All reactions were carried out under an atmosphere of argon or nitrogen in oven-dried glassware with magnetic stirring. Infrared spectra (IR) analyses were carried out on a JASCO FT/IR-4100. ^{1}H and ^{13}C NMR data were collected on a JEOL AL-300 (300 MHz) and JNM-ECA500 (500 MHz) at ambient temperature. temperature. HRMS data were obtained on a Bruker micrOTOF Focus II. UV–vis absorption and fluorescence spectra were recorded on a JASCO V-630 and a JASCO FP-6200 spectrophotometers, respectively. Fluorescence quantum yields were obtained on a Hamamatsu Photonics, Absolute PL Quantum Yield Measurement System, C11347-01. Solution samples in $CHCl_3$ for the measurement of fluorescence quantum yields were degassed by nitrogen gas bubbling for 1 minute. Solid samples for the measurement of fluorescence quantum yields were prepared by concentration of their CH_2Cl_2 solutions.

II. Synthesis of diyne 13

5-[4-(3-Butyl-3-hydroxy-hept-1-ynyl)-phenylethynyl]-nonan-5-ol (13)



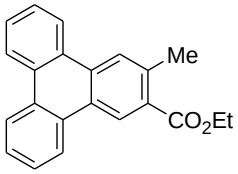
To a stirred solution of $PdCl_2(PPh_3)_2$ (8.6 mg, 0.012 mmol) and CuI (9.3 mg, 0.049 mmol) in di-isopropylamine (30 mL) and toluene (10 mL) were added 1,4-diiodobenzene (0.402 g, 1.22 mmol) and 5-ethynyl-5-nonanol (0.430 g, 2.56 mmol). The resulting mixture was stirred at 60 °C for 4 h. The reaction mixture was filtered and concentrated. The crude product was purified by a silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 10:1) to give **13** (0.329 g, 0.800 mmol, 66% yield). Pale orange solid, mp 52.6−54.4 °C; IR (KBr) 3347, 3077, 2963, 2861, 1507, 1380 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 7.35 (s, 4H), 1.95 (s, 2H), 1.80−1.66 (m, 8H), 1.62−1.47 (m, 8H), 1.38 (sext, J = 7.2 Hz, 8H), 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 12H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 131.5, 122.7, 94.0, 83.9,

71.7, 41.8, 26.5, 22.9, 14.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{28}H_{42}O_2Na$ $[M + Na]^+$ 433.3077, found 433.3071.

III. Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition of Biphenyl-Linked 1,7-diyne with Monoynes or Nitriles.

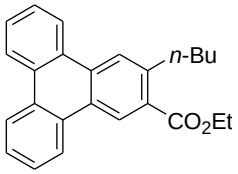
General Procedure: Under an Argon atmosphere, H_8-BINAP (3.2 mg, 0.0050 mmol) and $[Rh(cod)_2]BF_4$ (2.0 mg, 0.0050 mmol) were dissoleved in CH_2Cl_2 (2.0 mL), and the mixture was stirred at room temperature for 10 min. H_2 was introduced to the resulting solution in a schlenk tube. After stirring at room temperature for 1 h, the resulting solution was concentrated to dryness and the residue was redissoled in $(CH_2Cl)_2$ and a $(CH_2Cl)_2$ solution of **2b** (17.0 mg, 0.11 mmol) was added. A $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) solution of **1a** (20.2 mg, 0.1 mmol) was added dropwise at room temperature for 16 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (hexane/chloroform = 2:1), which furnished **3ab** (30.9 mg, 0.0867 mmol, 87% yield).

3-Methyltriphenylene-2-carboxylic acid ethyl ester (3aa)



Colorless solid, mp 118.3–119.1 °C, H_8-BINAP: 28.1 mg (89%), BINAP: 24.0 mg (76%); IR (KBr) 3074, 2973, 1710, 1271, 1095, 753 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.13 (s, 1H), 8.66–8.47 (m, 4H), 8.32 (s, 1H), 7.72–7.54 (m, 4H), 4.49 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.80 (s, 3H), 1.51 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 167.6, 137.7, 132.1, 130.6, 129.4, 129.3, 128.6, 128.5, 127.9, 127.30, 127.25, 127.2, 126.3, 125.9, 123.7, 123.3, 123.2, 123.1, 60.9, 22.3, 14.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{22}H_{18}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 337.1199, found 337.1194.

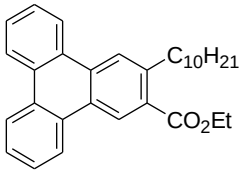
3-Butyltriphenylene-2-carboxylic acid ethyl ester (3ab)



Colorless solid, mp 85.0–85.9 °C, 30.9 mg (87%); IR (KBr) 3078, 2952, 1719, 1269, 1086, 752 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.15 (s, 1H), 8.69–8.55 (m, 4H), 8.42 (s, 1H), 7.72–7.59 (m, 4H), 4.50 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 3.20 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.81–1.67 (m, 2H), 1.58-1.42 (m, 5H), 1.01 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 167.9, 142.3, 132.1, 130.6, 129.5, 129.4, 128.8, 128.7,

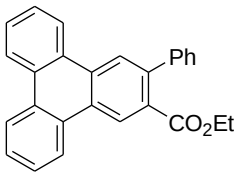
127.9, 127.4, 127.3, 127.22, 127.20, 126.5, 125.3, 123.7, 123.3, 123.2, 61.0, 34.8, 34.2, 22.9, 14.4, 14.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{25}H_{24}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 379.1669, found 379.1674.

3-Decyltriphenylene-2-carboxylic acid ethyl ester (3ac)



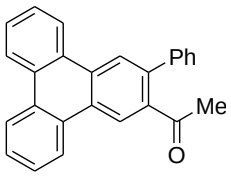
Colorless solid, mp 80.5–81.4 °C, 39.4 mg (89%); IR (KBr) 3078, 2923, 1721, 1271, 1091, 754 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.16 (s, 1H), 8.69–8.56 (m, 4H), 8.43 (s, 1H), 7.72–7.60 (m, 4H), 4.50 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 3.19 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.80–1.67 (m, 2H), 1.56–1.18 (m, 17H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 167.9, 142.3, 132.1, 130.7, 129.5, 129.4, 128.8, 128.7, 128.0, 127.4, 127.3, 127.23, 127.21, 126.5, 125.3, 123.7, 123.3, 123.2, 61.0, 35.1, 32.1, 31.9, 29.9, 29.7, 29.63, 29.62, 29.3, 22.7, 14.4, 14.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{31}H_{36}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 463.2608, found 463.2611.

3-Phenyltriphenylene-2-carboxylic acid ethyl ester (3ad)



Colorless solid, mp 156.0–157.9 °C, 35.3 mg (94%); IR (KBr) 3088, 2980, 2935, 1953, 1709, 1249 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.14 (s, 1H), 8.79–8.47 (m, 5H), 7.81–7.56 (m, 4H), 7.56–7.34 (m, 5H), 4.22 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 1.09 (t, J = 6.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 168.7, 141.8, 140.5, 131.7, 130.6, 129.8, 129.7, 129.1, 128.8, 128.7, 128.4, 128.1, 128.0, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 125.8, 125.6, 123.8, 123.5, 123.4, 123.3, 61.1, 13.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{27}H_{20}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 399.1356, found 399.1356.

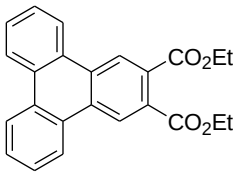
1-(3-Phenyltriphenylen-2-yl)-ethanone (3ae)



Colorless solid, mp 200.2–201.9 °C, 25.5 mg (74%); IR (KBr) 3070, 3031, 2925, 1959, 1678, 761 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 8.85 (s, 1H), 8.74–8.56 (m, 4H), 8.59 (s, 1H), 7.75–7.60 (m, 4H), 7.59–7.43 (m, 5H), 2.15 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 204.5, 141.0, 139.4, 138.9,

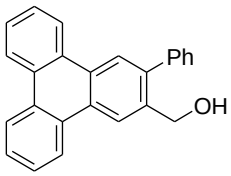
131.4, 130.6, 129.9, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 128.1, 128.0, 127.7, 127.5, 127.4, 125.3, 123.8, 123.7, 123.5, 123.4, 123.3, 30.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{26}H_{18}ONa$ $[M+Na]^+$ 369.1250, found 369.1256.

Triphenylene-2,3-dicarboxylic acid diethyl ester (3af)



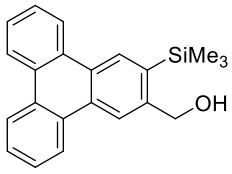
A $(CH_2Cl)_2$ solution of **1a** and **2i** was added dropwise to a $(CH_2Cl)_2$ solution of the Rh catalyst. Colorless solid, mp 106.9–108.4 °C, 28.3 mg (76%); IR (KBr) 3081, 2980, 2937, 2904, 1721, 1251 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.97 (s, 2H), 8.75–8.57 (m, 4H), 7.79–7.63 (m, 4H), 4.49 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 1.47 (t, J = 7.2 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 167.9, 131.3, 130.5, 130.0, 128.6, 128.5, 127.6, 124.8, 123.9, 123.4, 61.8, 14.2; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{24}H_{20}O_4Na$ $[M+Na]^+$ 395.1254, found 395.1255.

(3-Phenyltriphenylen-2-yl)-methanol (3ag)



Colorless solid, mp 195.9–197.2 °C, 31.6 mg (94%); IR (KBr) 3339, 3052, 2927, 2242, 1601, 1438 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 8.82 (s, 1H), 8.77–8.71 (m, 1H), 8.70–8.64 (m, 2H), 8.62 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 7.76–7.59 (m, 4H), 7.57–7.43 (m, 5H), 4.87 (s, 2H), 1.79 (br, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 140.7, 140.2, 137.2, 130.0, 129.8, 129.47, 129.46, 129.3, 129.1, 129.0, 128.4, 127.5, 127.3, 127.2, 124.9, 123.44, 123.36, 123.3, 122.9, 63.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{25}H_{18}ONa$ $[M+Na]^+$ 357.1250, found 357.1255.

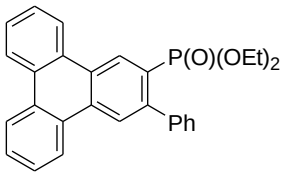
(3-Trimethylsilanylmethyltriphenylen-2-yl)-methanol (3ah)



Colorless solid, mp 151.7–152.3 °C, 30.6 mg (93%); IR (KBr) 3276, 3085, 2941, 1606, 1245, 839 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.81 (s, 1H), 8.76–8.54 (m, 5H), 7.73–7.58 (m, 4H), 5.02 (s, 2H), 1.93 (br, 1H), 0.50 (s, 9H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 144.5, 136.6, 130.3, 130.2, 130.0,

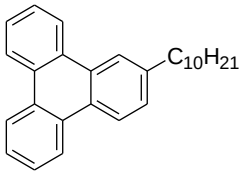
129.7, 129.6, 129.4, 127.8, 127.4, 127.2, 127.1, 127.0, 123.35, 123.27, 123.2, 123.0, 121.6, 65.6, 0.4; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{22}H_{22}OSiNa$ $[M+Na]^+$ 353.1332, found 353.1342.

2-(Diphenylphosphinoyl)-3-methoxymethyltriphenylene (3ai)



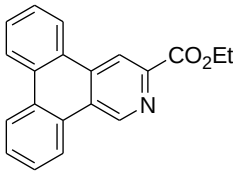
Colorless solid, mp 206.8–209.0 °C, 28.3 mg (64%); IR (KBr) 3073, 2980, 2864, 1599, 1242, 1032 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 9.40 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 8.84–8.75 (m, 1H), 8.70–8.63 (m, 2H), 8.62 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.56 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 7.76–7.67 (m, 3H), 7.66–7.56 (m, 3H), 7.52–7.42 (m, 3H), 4.09–3.89 (m, 4H), 1.20 (t, J = 7.0 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 143.44, 143.37, 141.61, 141.58, 132.21, 132.18, 130.9, 130.5, 130.4, 129.8, 129.6, 129.0, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 126.2, 126.1, 124.7, 123.8, 123.6, 123.4, 123.3, 61.95, 61.90, 16.14, 16.08; ^{31}P NMR ($CDCl_3$, 202 MHz) δ 19.2; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{28}H_{25}O_3PNa$ $[M+Na]^+$ 463.1434, found 463.1435.

2-Decyltriphenylene (3aj)



Colorless solid, mp 57.7–59.5 °C, 26.8 mg (73%); IR (KBr) 3071, 2919, 2849, 1620, 1469, 745 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.78–8.59 (m, 4H), 8.57 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 7.77–7.58 (m, 4H), 7.50 (dd, J = 8.4, 1.5 Hz, 1H), 2.87 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.79 (quin, J = 7.5 Hz, 2H), 1.51–1.20 (m, 14H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 141.9, 129.9, 129.8, 129.7, 129.4, 128.0, 127.7, 127.4, 127.1, 127.03, 127.02, 126.7, 123.27, 123.25, 123.2, 123.1, 122.7, 36.3, 31.9, 31.6, 29.62, 29.57, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1; HRMS (APCI-TOF) calcd for $C_{28}H_{33}$ $[M+H]^+$ 369.2577, found 369.2592.

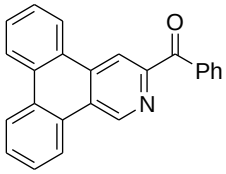
2-Azatriphenylene-3-carboxylic acid ethyl ester (5aa)



Colorless solid, mp 170.1–171.6 °C, **4i**: 1.1 equiv, 19.6 mg (65%), **4i**: 5 equiv, 25.9 mg (86%); IR

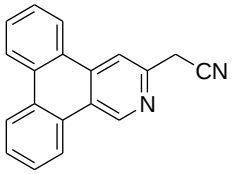
(KBr) 3076, 2976, 2869, 1712, 1262, 1129 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.93 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 8.72–8.51 (m, 4H), 7.81–7.61 (m, 4H), 4.60 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.55 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 165.7, 146.9, 144.6, 135.3, 131.2, 130.7, 129.7, 128.9, 128.0, 127.8, 127.3, 127.2, 126.6, 124.0, 123.45, 123.36, 123.2, 118.7, 62.0, 14.5; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{20}H_{15}NO_2Na$ $[M+Na]^+$ 324.0995, found 324.1006.

(2-Azatriphenylen-3-yl)-phenylmethanone (5ab)



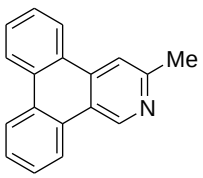
Pale yellow solid, mp 194.2–194.8 °C, 13.4 mg (40%); IR (KBr) 3060, 2925, 2854, 1652, 1390, 1266 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 10.02 (s, 1H), 9.20 (s, 1H), 8.85–8.59 (m, 4H), 8.24–8.14 (m, 2H), 7.87–7.70 (m, 4H), 7.69–7.50 (m, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 151.6, 145.8, 136.9, 135.7, 132.8, 131.3, 131.1, 130.8, 129.8, 129.0, 128.2, 128.1, 127.9, 127.54, 127.50, 126.3, 124.2, 123.6, 123.5, 123.3, 118.4; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{24}H_{15}NONa$ $[M+Na]^+$ 356.1046, found 356.1047.

2-(Azatriphenylen-3-yl)-acetonitrile (5ac)



Pale yellow solid, mp 176.8–177.7 °C, 23.5 mg (88%); IR (KBr) 3082, 2916, 2851, 2252, 1609, 1399 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.78 (s, 1H), 8.70–8.47 (m, 4H), 8.38 (s, 1H), 7.83–7.62 (m, 4H), 4.13 (s, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 147.1, 147.0, 136.1, 131.5, 130.0, 129.8, 128.4, 128.0, 127.7, 127.6, 126.9, 123.9, 123.8, 123.5, 122.6, 117.3, 114.6, 26.7; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{19}H_{12}N_2Na$ $[M+Na]^+$ 291.0893, found 291.0904.

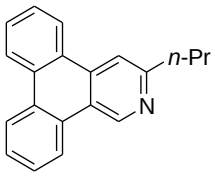
3-Methyl-2-azatriphenylene (5ad)



Colorless solid, 14.8 mg (61%); ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.81 (s, 1H), 8.77–8.51 (m, 4H), 8.17 (s, 1H), 7.81–7.59 (m, 4H), 2.79 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 155.0, 146.2, 135.5, 131.3,

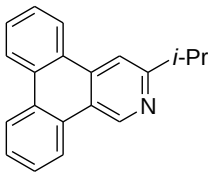
129.4, 129.1, 128.2, 127.7, 127.54, 127.46, 127.3, 123.6, 123.35, 123.31, 122.3, 122.1, 115.1, 24.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{18}H_{14}N$ $[M+H]^+$ 244.1121, found 244.1121.

3-Propyl-2-azatriphenylene (5ae)



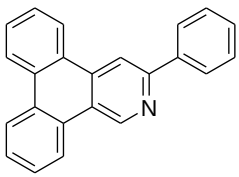
Pale yellow solid, mp 121.0–122.6 °C, 19.8 mg (73%); IR (KBr) 3076, 2959, 2871, 1725, 1606, 1437 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.85 (s, 1H), 8.77–8.51 (m, 4H), 8.17 (s, 1H), 7.78–7.58 (m, 4H), 3.01 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.93 (sext, J = 7.2 Hz, 2H), 1.07 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 159.0, 146.4, 135.5, 131.3, 129.4, 129.1, 128.3, 127.7, 127.6, 127.5, 127.3, 123.6, 123.35, 123.30, 122.3, 114.6, 40.5, 23.4, 14.0; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{20}H_{18}N$ $[M+H]^+$ 272.1434, found 272.1445.

3-Isopropyl-2-azatriphenylene (5af)



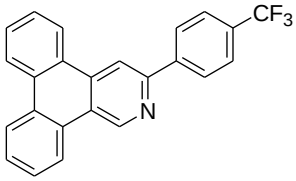
Pale yellow solid, mp 116.5–117.7 °C, 19.3 mg (71%); IR (KBr) 3079, 2954, 2869, 1730, 1604, 1437 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.88 (s, 1H), 8.74–8.51 (m, 4H), 8.21 (s, 1H), 7.78–7.58 (m, 4H), 3.32 (sept, J = 7.2 Hz, 1H), 1.49 (d, J = 7.2 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 164.1, 146.3, 135.6, 131.3, 129.4, 129.0, 128.3, 127.73, 127.71, 127.5, 127.3, 123.6, 123.4, 123.3, 122.4, 122.3, 112.5, 36.4, 22.8; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{20}H_{18}N$ $[M+H]^+$ 272.1434, found 272.1440.

3-Phenyl-2-azatriphenylene (5ag)



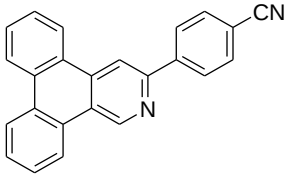
Colorless solid, 17.6 mg (58%); ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 9.90 (d, J = 4.5 Hz, 1H), 8.72–8.45 (m, 5H), 8.19 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.76–7.61 (m, 4H), 7.61–7.54 (m, 2H), 7.51–7.46 (m, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 154.1, 146.7, 139.6, 135.6, 131.3, 129.7, 129.1, 128.81, 128.78, 128.0, 127.7, 127.6, 127.4, 127.0, 123.5, 123.35, 123.29, 123.1, 122.4, 112.6; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{23}H_{16}N$ $[M+H]^+$ 306.1277, found 306.1278.

3-(4-Trifluoromethylphenyl)-2-azatriphenylene (5ah)



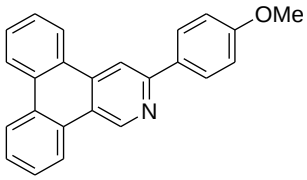
Colorless solid, mp 231.8–233.3 °C, 28.4 mg (76%); IR (KBr) 3075, 2933, 2364, 1615, 1328, 1111 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 10.04 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.85–8.57 (m, 4H), 8.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.87–7.65 (m, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 152.6, 147.0, 142.9, 135.8, 131.5, 130.0, 129.5, 128.2, 128.0, 127.9, 127.6, 127.5, 127.3, 125.79, 125.76, 123.9, 123.63, 123.58, 123.5, 122.7, 113.2; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{24}H_{15}F_3N$ $[M+H]^+$ 374.1151, found 374.1153.

4-(2-Azatriphenylen-3-yl)-benzonitrile (5ai)



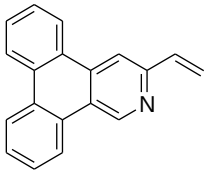
Colorless solid, mp 291.2–292.0 °C, 19.3 mg (58%); IR (KBr) 3055, 2923, 2364, 2221, 1604, 1435 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 10.03 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.80–8.64 (m, 4H), 8.33 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.89–7.78 (m, 3H), 7.78–7.69 (m, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 152.0, 147.2, 143.8, 135.9, 132.7, 131.6, 130.2, 129.7, 128.4, 128.1, 127.8, 127.7, 127.53, 127.51, 124.2, 123.7, 123.6, 122.8, 118.9, 113.5, 112.2; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{24}H_{15}N_2$ $[M+H]^+$ 331.1230, found 331.1244.

3-(4-Methoxyphenyl)-2-azatriphenylene (5aj)



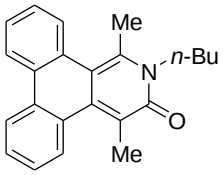
Pale yellow solid, mp 234.1–235.8 °C, 22.3 mg (66%); IR (KBr) 3069, 3012, 2940, 2842, 1602, 1250 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 9.96 (s, 1H), 8.75–8.66 (m, 3H), 8.66–8.56 (m, 2H), 8.17 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.76 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.73–7.63 (m, 3H), 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 160.4, 154.1, 146.7, 135.8, 132.2, 131.4, 129.7, 129.2, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.5, 123.7, 123.5, 123.4, 122.8, 122.5, 114.2, 111.8, 55.4; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{24}H_{18}NO$ $[M+H]^+$ 336.1383, found 336.1395.

3-Vinyl-2-azatriphenylene (5ak)



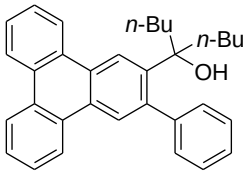
Pale yellow solid, 21.9 mg (86%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 9.85 (s, 1H), 8.69–8.63 (m, 1H), 8.62–8.52 (m, 3H), 8.25 (s, 1H), 7.78–7.62 (m, 4H), 7.04 (dd, J = 17.0, 10.5 Hz, 1H), 6.45 (dd, J = 17.0, 1.0 Hz, 1H), 5.59 (dd, J = 10.5, 1.0 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 152.4, 146.7, 136.8, 135.5, 131.3, 129.7, 129.2, 128.2, 127.8, 127.6, 127.4, 123.63, 123.57, 123.40, 123.39, 122.5, 117.9, 114.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{19}H_{14}N$ $[M+H]^+$ 256.1121, found 256.1126.

2-Butyl-1,4-dimethyldibenzo[f,h]isoquinolin-3(2H)-one (7ba)



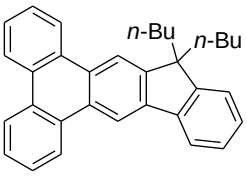
Yellow solid, mp 79.7−82.3 °C, 30.3 mg (92%); IR (KBr) 3062, 2958, 2871, 1622, 1599, 760 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.31−8.08 (m, 3H), 7.77−7.67 (m, 1H), 7.62−7.52 (m, 1H), 7.52−7.34 (m, 3H), 4.31 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.92 (s, 3H), 2.68 (s, 3H), 1.76 (quint, J = 7.2 Hz, 2H), 1.51 (sext, J = 7.2 Hz, 2H), 1.02 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 162.2, 140.6, 137.6, 133.3, 130.55, 130.53, 129.9, 129.7, 129.2, 127.8, 126.9, 126.7, 126.2, 123.8, 123.5, 119.6, 113.8, 45.5, 30.7, 20.7, 20.5, 18.0, 13.8; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{23}H_{23}NONa$ $[M + Na]^+$ 352.1672, found 352.1673.

5-(3-Phenyltriphenylen-2-yl)-nonan-5-ol (15)



Colorless solid; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 8.97 (s, 1H), 8.81–8.75 (m, 1H), 8.66 (t, J = 8.9 Hz, 1H), 8.53 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.73–7.66 (m, 2H), 7.66–7.61 (m, 2H), 7.61–7.56 (m, 1H), 7.47–7.41 (m, 3H), 7.42–7.36 (m, 3H), 1.87–1.77 (m, 3H), 1.69–1.60 (m, 2H), 1.39–1.15 (m, 6H), 1.12–1.01 (m, 2H), 0.82 (t, J = 7.2 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 143.8, 142.3, 139.2, 130.0, 129.92, 129.87, 129.38, 129.36, 128.5, 127.6, 127.5, 127.29, 127.25, 127.2, 127.1, 126.9, 123.6, 123.4, 123.3, 122.0, 78.8, 42.8, 26.0, 23.0, 14.1.

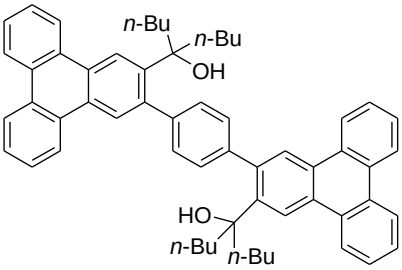
Triphenylene 16



Tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (8.6 μL, 0.063 mmol) was added to a stirred solution of this adulterated **15** in CH_2Cl_2 (5 mL), and the mixture was stirred at room temperature for overnight. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (hexane/chloroform = 2:1), which furnished **16** (8.2 mg, 0.019 mmol, 91% yield) as a colorless solid.

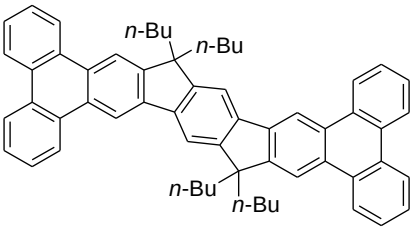
Colorless solid, mp 170.0–172.3 °C; IR (KBr) 3063, 2958, 2928, 2858, 1458, 1436 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 8.98 (s, 1H), 8.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.77 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.72–8.65 (m, 2H), 8.60 (s, 1H), 8.01–7.95 (m, 1H), 7.77–7.63 (m, 4H), 7.46–7.37 (m, 3H), 2.22–2.07 (m, 4H), 1.10 (sext, J = 7.5 Hz, 4H), 0.71–0.62 (m, 10H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 151.3, 150.0, 140.9, 140.7, 130.3, 129.6, 129.2, 127.7, 127.2, 127.1, 127.0, 126.92, 126.90, 123.4, 123.35, 123.32, 123.1, 120.1, 117.0, 113.8, 55.2, 40.8, 26.1, 23.1, 13.8; HRMS (APCI-TOF) calcd for $C_{33}H_{33}$ $[M+H]^+$ 429.2577, found 429.2573.

5-(3-{4-[3-(1-Butyl-1-hydroxypentyl)-triphenylen-2-yl]-phenyl}-triphenylen-2-yl)-nonan-5-ol (20)



Colorless solid; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.19–8.94 (m, 2H) 8.89–8.75 (m, 2H) 8.72–8.55 (m, 5H) 8.51–8.34 (m, 2H) 7.76–7.54 (m, 2H) 7.468 (s, 4H) 2.01–1.55 (m, 10H) 1.48–1.01 (m, 8), 0.848 (t, J = 7.2 Hz 12H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 143.0, 142.4, 130.0, 129.9, 129.3, 128.7, 128.64, 128.63, 127.6, 127.3, 127.25, 127.22, 127.18, 123.6, 123.4, 123.3, 122, 42.8, 26.0, 23.0.

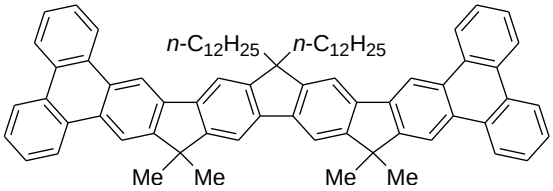
11,11,23,23-Tetrabutyl-11,23-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']ditriphenylene (21)



Tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (21.2 μL, 0.078 mmol) was added to a stirred solution of this adulterated **20** in CH_2Cl_2 (5 mL), and the mixture was stirred at room temperature for overnight. The resulting solution was quenched by the addition of water and extracted with CH_2Cl_2. The organic layer The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (pentane/CH_2Cl_2 = 20:1) to give **21** (21.4 mg, 27.5 mmol, 56% yield from **13**).

Colorless solid, mp >300 °C; IR (KBr) 3080, 2953, 2927, 2858, 1723, 1421 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.09 (s, 2H), 8.93 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.71 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 8.65 (s, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.83–7.58 (m, 8H), 2.44–2.09 (m, 8H), 1.30–1.01 (m, 8H), 0.90–0.64 (m, 8H), 0.66 (t, J = 7.2 Hz, 12H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) δ 151.0, 150.5, 141.2, 140.9, 130.34, 130.32, 129.8, 129.6, 129.3, 129.2, 127.2, 127.1, 126.93, 126.89, 123.5, 123.4, 123.3, 117.1, 114.5, 113.7, 55.0, 41.3, 26.2, 23.2, 13.9; HRMS (APCI-TOF) calcd for $C_{60}H_{59}$ $[M+H]^+$ 779.4611, found 779.4608.

Ladder molecule 24



H_8-BINAP (6.3 mg, 0.010 mmol) and $[Rh(cod)_2]BF_4$ (4.1 mg, 0.010 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2, and the mixture was stirred at room temperature for 10 min. H_2 was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After being stirred at room temperature for 1 h, the resulting solution was concentrated to dryness. The residue was redissolved in $(CH_2Cl)_2$ (0.4 mL), and a $(CH_2Cl)_2$ (0.6 mL) solution of **22** (33.4 mg, 0.0500 mmol) was added. A $(CH_2Cl)_2$ (1.0 mL) solution of **1a** (50.6 mg, 0.250 mmol) was added dropwise to this solution, and the mixture was stirred at room temperature for 16 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (hexane/CH_2Cl_2 = 1:2), which furnished **23**. Tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (30.0 μL, 0.220 mmol) was added to a stirred solution of this adulterated **23** in CH_2Cl_2 (5 mL), and the mixture was stirred at room temperature for 13 h. The reaction was quenched by the addition of water and extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed with H_2O and brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a preparative TLC (hexane/CH_2Cl_2 = 10:1) to give **24** (34.0 mg, 0.0329 mmol, 66% yield from **22**): Yellow solid, mp 122.4−124.5 °C; IR (KBr) 3077, 2925, 2852, 1609, 1421, 1289 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 9.10 (s, 2H), 8.94 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.81 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 8.75 (s, 2H), 8.71 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.99 (s, 2H), 7.97 (s, 2H), 7.80−7.65 (m, 8H), 2.38−2.19 (m, 4H), 1.81 (s, 12H), 1.29−1.04 (m, 36H), 0.94−0.83 (m, 4H), 0.79 (t, J = 6.5 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 153.7, 153.4, 151.0, 141.5, 139.4, 138.1,

130.2, 129.6, 129.4, 129.1, 127.1, 126.9, 126.8, 123.5, 123.4, 123.3, 117.0, 114.7, 113.8, 54.7, 46.7, 41.2, 31.8, 30.2, 29.7, 29.60, 29.55, 29.3, 29.2, 28.1, 23.9, 22.6, 14.0; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{79}H_{87}$ [M + H]+ 1035.6802, found 1035.6766.

引用文献

1) McIver, A.; Young, D. D.; Deiters, A. *Chem*. *Commun*. **2008**, 4750.
2) Tanaka, K.; Sawada, Y.; Aida, Y.; Thammathevo, M.; Tanaka, R.; Sagae, H.; Otake, Y. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1563.
3) Tanaka, K.; Suzuki, N.; Nishida, G. *Eur*. *J*. *Org*. *Chem*. **2006**, 3917.
4) Tanaka, K.; Wada, A.; Noguchi, K. *Org*. *Lett*. **2005**, *7*, 4737.
5) (a) Zhu, X.; Tsuji, H.; Navarrete, J. T. L.; Casado, J.; Nakamura, E. *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **2012**, *134*, 19254. (b) Sukegawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Guldi, D. M.; Nakamura, E. *Nat. Chem.* **2015**, *6*, 899. (c) Burrezo, P. M.; Zhu, X.; Zhu, S.-F.; Yan, Q.; Navarrete, J. T. L.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Casado, J. *J. Am. Chem. Soc*. **2015**, *137*, 3834. (d) Morales-Vidal, M.; Boj, P. G.; Villalvilla, J. M.; Quintana, J. A.; Yan, Q.; Lin, N.-T.; Zhu, X.; Ruangsupapichat, N.; Casado, J.; Tsuji, H.; Nakamura, E.; Díaz-García, M. A. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8458.
6) Cocherel, N.; Poriel, C.; Jeannin, O.; Yassin, A.; Rault-Berthelot, *J*. *Dyes Pigm*. **2009**, *83*, 339.
7) Yu, J.-Y.; Huang, M.-J.;Chen, C.-H.; Lin, C.-S.; Cheng, C.-H. *J*. *Phys*. *Chem*. *C*. **2009**, *113*, 7405.
8) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed; Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2006.
9) (a) Sagrea, G.; Bertucci, A.; Vazquez, A.; Seoane, G. *Bioorg. Med. Chem*. **2011**, *19*, 3060. (b) Basu, C.; Barthes, C.; Sadhukhan, S. K.; Girdhar, N. K.; Gourdon, A. *Eur. J. Org. Chem*. **2007**, *1*, 136.
10) Staab, H. A.; Mack, H.; Nissen, A. *Chem*. *Ber.* **1972**, *105*, 2310.
11) Juríček, M.; Felici, M.; Contreras-Carballada, P.; Lauko, J.; Bou, S. R.; Kouwer, P. H. J.; Brouwer, A. M.; Rowan, A. E. *J*. *Mater*. *Chem*. **2011**, *21*, 2104.
12) Kataoka, Y.; Miyai, J.; Tezuka, M.; Takai, K.; Utimoto, K. *J*. *Org*. *Chem*. **1992**, *57*, 6796.
13) Livingston, R.; Cox, L. R.; Odermatt, S.; Diederich, F. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3052.
14) Kunishita, M.; Nakata, D.; Tanaka S.; Hioki, K.; Tani, S. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9927.

第二章　ビフェニル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性

第一節　緒言

序論で述べたように、シラフルオレンはその低い LUMO に由来する電子輸送特性や蛍光特性を示すため有機材料としての応用が活発に研究されている[1)]。例えば、以下に示すポリフルオレンは青色または紫外発光を示すことが報告されている（Figure 2.1）[1a,1b)]。

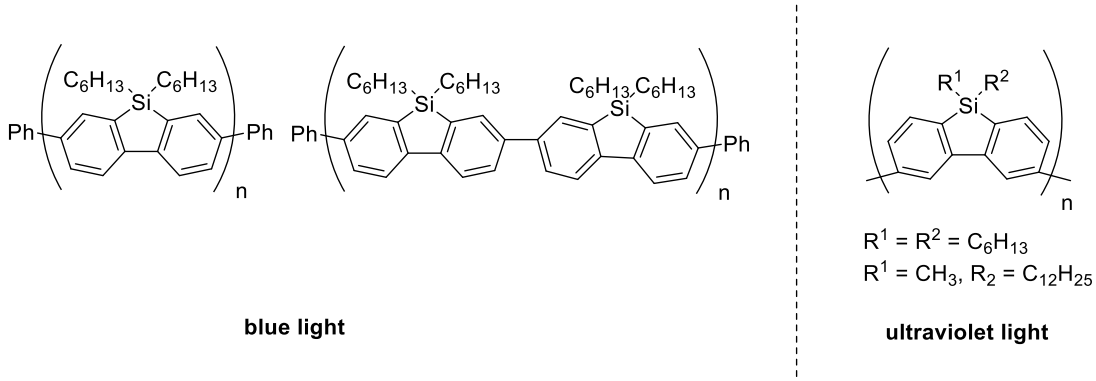
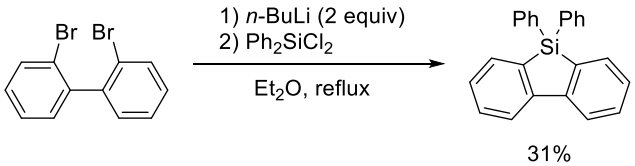
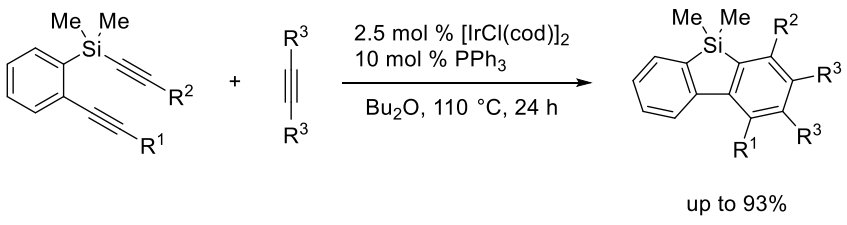


Figure 2.1. application of silafluorene.

一方、シラフルオレン骨格の構築法としては、主にリチウム中間体を経由する方法が用いられている。1955 年に Gilman らは、2,2'-ジブロモビフェニルに *n*-ブチルリチウムを作用させたのちにジフェニルジクロロシランと反応させることで低収率ながら初めてシラフルオレンを合成した（式 2.1）[2b)]。近年、遷移金属触媒を用いたシラフルオレン骨格の構築[3)]が報告されるようになり、2007 年に村上らは、イリジウム触媒を用いたケイ素架橋 1,6-ジインとアルキンの[2+2+2]付加環化反応を報告した（式 2.2）[3a)]。



(2.1)

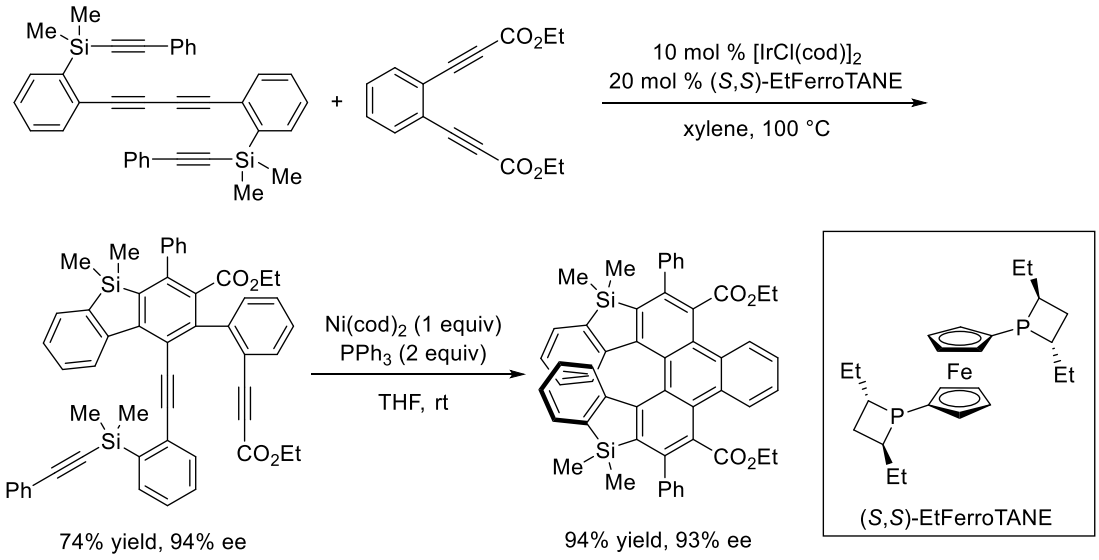


(2.2)

以上のようにシラフルオレン骨格は構築されてきたが、良好な蛍光特性を示す本骨格をヘリセンなどのキラリティを有する骨格に組み込むことで、キラルな発光材料への応用が期待される。序論で述べたように、そのキロプティカル特性は円偏光二色性（Circular Dichroism: CD）スペクトルと円偏光発光（Circulary Polarlized Luminescence: CPL）を測定することにより評価が可能である[4]。円偏光二色性とは、光学活性な物質が円偏光を吸収する際に左円偏光と右円偏光に対して吸光度の差が生じる現象のことである。一方、円偏光発光とは、光学活性な物質が発光する際に左円偏光と右円偏光の発光強度の差が生じることである。また、円偏光発光特性を示す発光の異方性因子である g_{lum} 値は円偏光発光強度に占める左右の蛍光強度の割合であり以下の式で与えられる。ここで I_L と I_R はそれぞれ左円偏光と右円偏光の発光強度を表している。

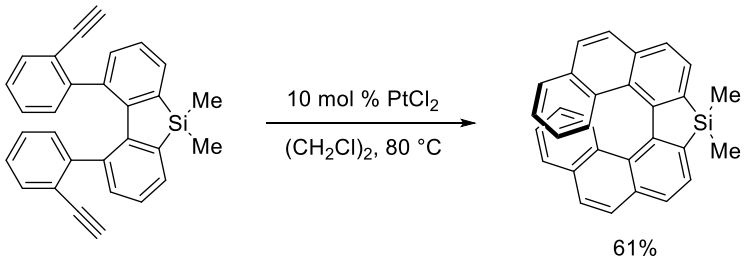
$$g_{lum} = \frac{2(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)}$$

実際にシラフルオレン骨格を有するヘリセンの合成が数例報告されている。2012 年に柴田らは、イリジウム触媒および当量のニッケル錯体を用いたケイ素架橋テトラインと 1,5-ジインとの[2+2+2]付加環化反応を報告した（Scheme 2.1）[5]。本反応ではイリジウム触媒を用いてエナンチオ選択的に軸不斉ビアリールを合成した後に当量のニッケル錯体を用いジシラ[7]ヘリセンを合成している。しかしながら、本化合物のキロプティカル特性については言及されていない。



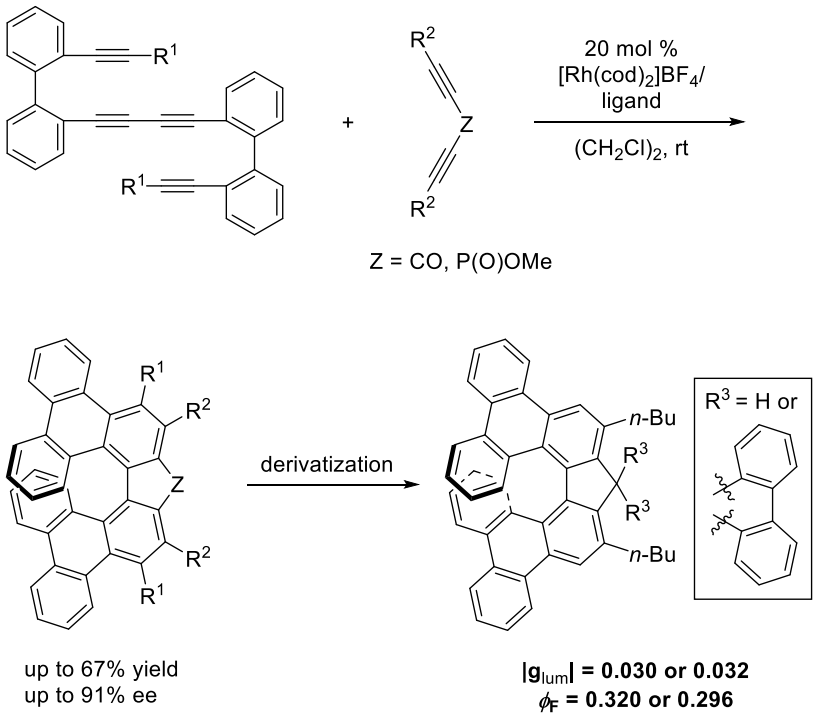
Scheme 2.1. Synthesis of disila[7]helicene via [2+2+2] cycloaddition.

また 2013 年に野崎、中野らは、塩化白金触媒を用いたヒドロアリール化反応によってビフェナントレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの合成を報告した（式 2.3）[6]。このヘリセンは円偏光発光特性を有し、その g_{lum} 値は 0.0035 であり低分子として比較的大きな値を示した。



(2.3)

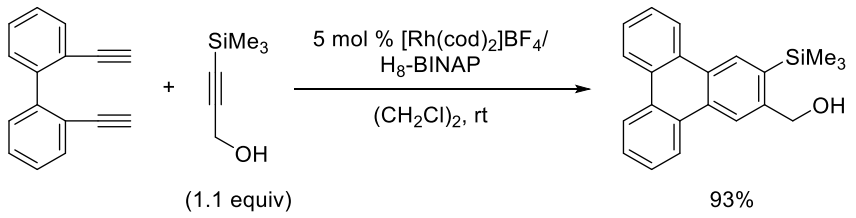
一方、筆者の所属する研究室ではカチオン性ロジウム触媒を用いたビフェニル架橋テトラインとジアルキニルケトンまたはジアルキニルホスフィンオキシドとの[2+2+2]付加環化反応によって、トリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン誘導体が良好なエナンチオ選択性かつ良好な収率で得られることを報告した（Scheme 2.2）[7]。また、合成したヘリセン類は低分子として極めて優れた円偏光発光特性（g_{lum}：0.030、0.032）を有することが明らかになった。このことから、らせん構造の外側に共役系を拡張した構造が優れた円偏光発光特性に大きく寄与しているのではないかと考えた。



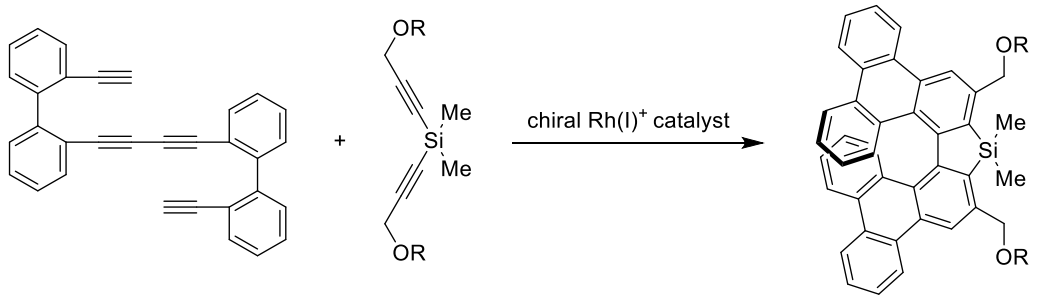
Scheme 2.2. Synthesis and derivatization of triphenylene-based [7]helicenes.

また、本反応はホスファフルオレン骨格の構築法としても有用である。本反応では架橋部位 Z にヘテロ原子を有する 1,4-ジインを用いることで、様々なヘテロフルオレン骨格を構築することができる。そこで筆者は、架橋部位 Z にケイ素を有する 1,4-ジインを用いることでシラフルオレン骨格およびトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン誘導体が合成可能であり、優れた円偏光発光特性を示すのではないかと考えた。

第一章第二節での検討からトリメチルシリル基を有するプロパルギルアルコールがビフェニル架橋 1,7-ジインとの[2+2+2]付加環化反応に対して優れた基質であることが明らかになった（式 2.3）。この結果をもとに、ビフェニル架橋テトラインとヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン誘導体との[2+2+2]付加環化反応によるシラ[7]ヘリセンの合成を検討し、そのキロプティカル特性を評価することとした（式 2.4）。Scheme 2.2 に示した炭素－炭素結合のみからなる炭素架橋 1,4-ジインに比べ、長い炭素－ケイ素結合を有するケイ素架橋 1,4-ジイン誘導体を用いると、二段階目の[2+2+2]付加環化反応において反応点が遠くなるため、反応が進行しづらくなることが予想される。実際に、柴田らによって段階的な[2+2+2]付加環化反応によるシラヘリセンの不斉合成は報告されてるものの一段階での不斉合成は達成されていないため（Scheme 2.1）、本研究は挑戦的な課題であると言える。



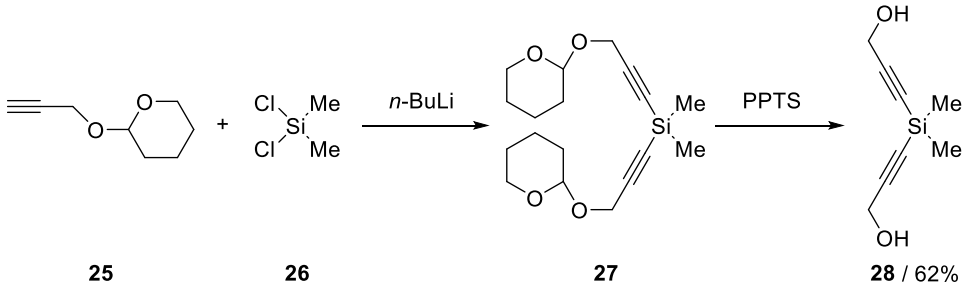
(2.3)



(2.4)

第二節　反応基質の合成と反応条件の検討

まず、ヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジインを以下の方法により合成した。テトラヒドロピラニル基で保護されたプロパルギルアルコール **25** に *n*-ブチルリチウムを作用させ、ジクロロジメチルシラン(**26**)と反応させることでケイ素架橋 1,4-ジイン **27** が得られた。続いてピリジニウム *p*-トルエンスルホナートを用いテトラヒドロピラニル基を脱保護して目的のヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン **28** が良好な収率で得られた(Scheme 2.3)。



Scheme 2.3. Synthesis of silicon-linked 1,4-diyne **28**.

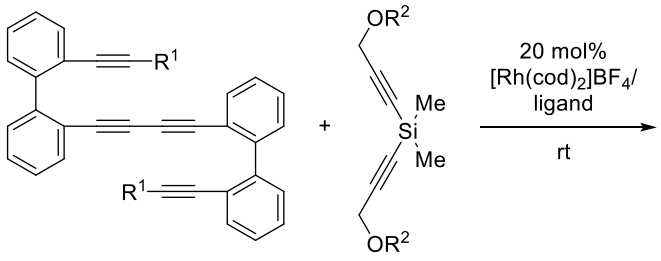
次に、カチオン性ロジウム触媒を用いて、合成したヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン誘導体 **28** とビフェニル架橋テトライン **29** との[2+2+2]付加環化反応の検討を行った（Table 2.1）。まず、代表的なビアリールビスホスフィン配位子である H_8-BINAP、BINAP、Segphos を用いて検討を行った（entries 1–3）。その結果、Segphos を用いることで分子間連続[2+2+2]付加環化反応が進行し低収率ながら良好なエナンチオ選択性でトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセン誘導体 **30** が得られた（entry 3）。このとき、一段階目の[2+2+2]付加環化反応の後に脱アルキニル化が進行して得られると考えられる環状シリルエーテル **31**、**32** も低収率ながら得られた。続いて Segphos のように diheadral angle が小さい配位子を用いて検討を行ったところ、Difluorphos を用いた時はシラ[7]ヘリセン **30** は得られなかった（entry 4）。また、Segphos に比べリン上の電子密度が高い Solphos を用いると収率、エナンチオ選択性ともに低下し（entry 5）、Segphos に比べリン上の電子密度が低い MeO-BIPHEP を用いると収率は同程度であったがエナンチオ選択性はわずかに低下した（entry 6）。さらに、リン上が Segphos よりかさ高い *p*-トリル基を有する tol-Segphos を用いるとわずかに収率は向上したもののエナンチオ選択性は低下し、（entry 7）よりリン上がかさ高い 3,5-キシリル基を有する xyl-Segphos を用いた場合には、シラ[7]ヘリセン **30** は得られなかった（entry 8）。

目的のヘリセンの収率が低い原因は、テトライン **29** の自己多量化の進行、一段階目の[2+2+2]付加環化反応の位置選択性の低下、および脱アルキニル化の進行であった。そこで、適切な基質デザインによりこれらの副反応を抑制することを試みた。テトライン **29** の自己

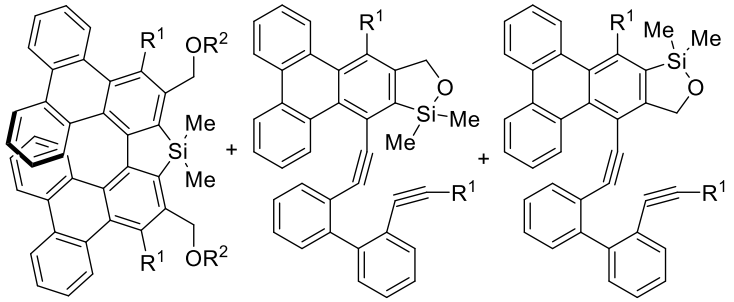
多量化の抑制および[2+2+2]付加環化反応の位置選択性の向上を目的として、アルキン末端にメチル基を導入したテトラインを用いて反応を検討した（entry 9）。しかし、目的物 **31** は得られず環状シリルエーテル **31**、**32** が合計で 60%程度得られた。続いて、脱アルキニル化の進行を抑制するためにヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン誘導体のヒドロキシ基をメチル基またはアセチル基で保護し反応を行ったところ、前者ではヘリセン **30** の収率が低下し後者ではヘリセン **30** が得られなかった（entries 10、11）。

続いてテトラインの自己多量化の抑制のためヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン **28** の当量を増加させたところ、ヘリセン **30** の収率が低下した（entry 12）。そこで、ヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン **28** を 1 当量とし、スケールを 0.1 mmol としたところ、わずかにヘリセン **30** の収率およびエナンチオ選択性が向上した（entry 13）。

Table 2.1. Screening of ligands for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of tetrayne **29** with silicon-linked 1,4-diynes **28**.[a]



29 **28** (1.2 equiv)

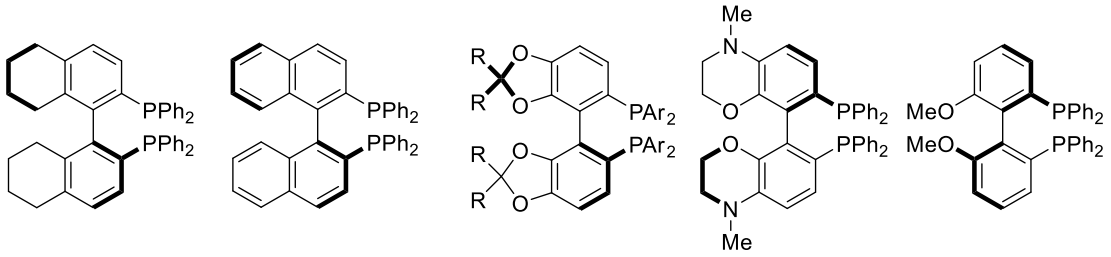


30 **31** **32**

entry	R^1	R^2	ligand	solvent	time (h)	% yield[b] (% ee)		
						30	**31**	**32**
1	H	H	(*S*)-H_8-BINAP	$(CH_2Cl)_2$	19	0 (–)	16	30
2	H	H	(*S*)-BINAP	$(CH_2Cl)_2$	87	0 (–)	3	15
3	H	H	(*S*)-Segphos	$(CH_2Cl)_2$	21	8 (89)	10	21
4	H	H	(*S*)-Difluorphos	$(CH_2Cl)_2$	111	0 (–)	–	–
5[c]	H	H	(*R*)-Solphos	$(CH_2Cl)_2$	16	6 (40)	10	50
6[c]	H	H	(*R*)-MeO-BIPHEP	$(CH_2Cl)_2$	16	9 (84)	25	30
7	H	H	(*S*)-tol-segphos	$(CH_2Cl)_2$	16	12 (75)	15	49
8	H	H	(*S*)-xyl-Segphos	CH_2Cl_2	17	0 (–)	15	52
9	Me	H	(*S*)-Segphos	$(CH_2Cl)_2$	16	0	15	40
10	H	Me	(*S*)-Segphos	CH_2Cl_2	24	3 (ND)	–	–
11	H	Ac	(*S*)-Segphos	CH_2Cl_2	21	0	–	–
12[d]	H	H	(*S*)-Segphos	$(CH_2Cl)_2$	16	4 (ND)	ND	ND
13[c,e]	H	H	(*R*)-Segphos	$(CH_2Cl)_2$	16	10 (91)	ND	ND

[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.010 mmol), ligand (0.010 mmol), **29** (0.050 mmol), **28** (0.060 mmol), and $(CH_2Cl)_2$ or CH_2Cl_2 (2.0 mL) were used. [b] Isolated yield. [c] Silane: 1 equiv. [d] Silane: 2 equiv.

[e] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.020 mmol), ligand (0.020 mmol), **29** (0.100 mmol), **28** (0.100 mmol), and $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) were used.

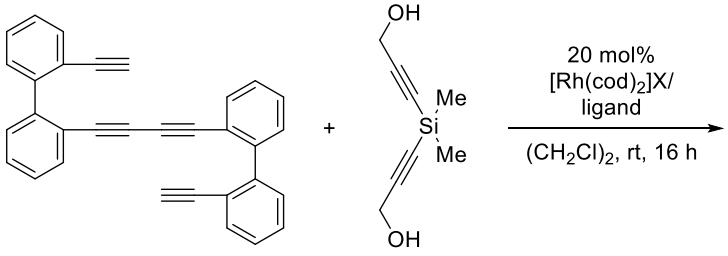


(*S*)-H_8-BINAP　(*S*)-BINAP　(*S*)-Segphos (R = H, Ar = Ph)　(*S*)-tol-Segphos (R = H, Ar = 4-MeC_6H_4)　(*S*)-xyl-Segphos (R = H, Ar = 3,5-$Me_2C_6H_3$)　(*S*)-Difluorphos (R = F, Ar = Ph)　(*R*)-Solphos　(*R*)-MeO-BIPHEP

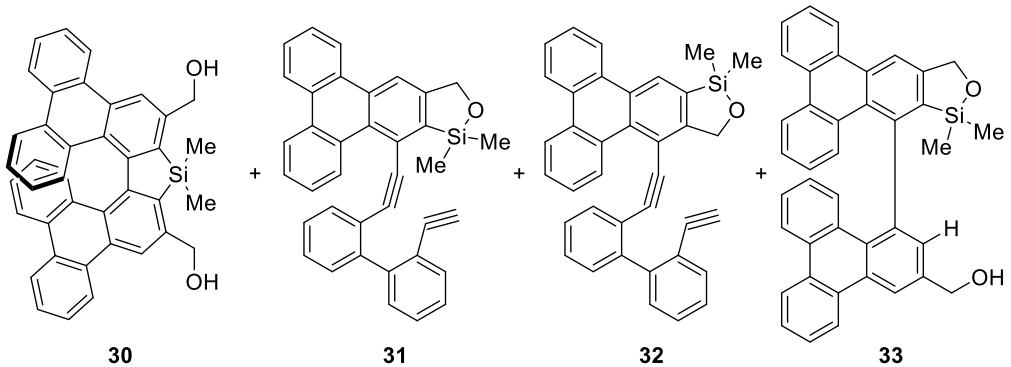
Figure 2.2. Structure of chiral bisphosphine ligands.

さらなる収率の向上を目的としてテトライン **29** とヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン誘導体 **28** を用いて、カウンターアニオンの検討を行ったところ、興味深い知見が得られた（Table 2.2）。$[Rh(cod)_2]SbF_6$ 錯体触媒を用いると、$[Rh(cod)_2]BF_4$ 錯体触媒を用いたときと同程度の収率でヘリセン **30** は得られたが、エナンチオ選択性は低下し、さらに軸不斉を有する環状シリルエーテル **33** がわずかに得られた（entry 2）。一方、$[Rh(cod)_2]OTf$ 錯体触媒を用いるとヘリセン **30** および軸不斉シリルエーテル **33** は得られなかった（entry 3）。$[Rh(cod)_2]BARF$ 錯体触媒を用いるとヘリセンは痕跡量しか得られなかったが、主生成物として軸不斉シリルエーテル **33** が 25%収率、かつ良好なエナンチオ選択性で得られた（entry 4）。軸不斉シリルエーテル **33** はヘリセン **30** の過反応、すなわちヒドロキシ基の求核攻撃による炭素ーケイ素結合の切断により生成したと考えられたため、最も高い総収率で二段階の[2+2+2]付加環化反応が進行した。そこで、$[Rh(cod)_2]BARF$ を用いて配位子の検討を行った。BINAP、H_8-BINAP を用いると、軸不斉シリルエーテル **33** は痕跡量しか得られなかった（entries 5, 6）。そこで、先の検討と同様に Segphos のように diheadral angle が小さい配位子を用いて検討を行った（entries 7–10）。まず tol-Segphos、DTBM-Segphos を用いると、軸不斉シリルエーテル **33** は得られなかった。一方、xyl-Segphos および MeO-BIPHEP を用いると、軸不斉シリルエーテル **33** は得られたものの、収率、エナンチオ選択性ともに低下した。また、最適条件であった entry 4 の条件で反応時間を 1 時間に短縮したところシラヘリセン **30** が得られ、$[Rh(cod)_2]BF_4$ 錯体触媒を用いたときと比べエナンチオ選択性は低下したものの収率は向上した（entry 11）。

Table 2.2. Screening of counter anions and ligands for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of tetrayne **29** with silicon-linked 1,4-diyne **28**.[a]



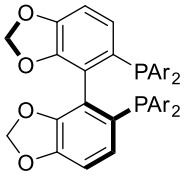
29 **28** (1 equiv)



30 **31** **32** **33**

entry	X	ligand	% yield [b] (% ee)			
			30	**31**	**32**	**33**
1[c]	BF4	(*R*)-Segphos	10 (91)	-	-	0 (–)
2	SbF_6	(*S*)-Segphos	10 (84)	25	13	<5 (–)
3	OTf	(*S*)-Segphos	0 (–)	35	20	0 (–)
4	BARF	(*S*)-Segphos	trace (–)	10	5	25 (84)
5	BARF	rac-BINAP	5 (–)	40	5	trace (–)
6	BARF	(*S*)-H_8-BINAP	5 (–)	35	14	trace (–)
7	BARF	(*S*)-tol-Segphos	0 (–)	55	25	trace (–)
8	BARF	(*S*)-xyl-Segphos	10 (–)	30	10	9 (76)
9[d]	BARF	(*S*)-DTBM-Segphos	0 (–)	trace	0	0 (–)
10	BARF	(*R*)-MeO-BIPHEP	<10 (–)	30	<5	23 (80)
11[e]	BARF	(*S*)-Segphos	18 (85)	-	-	9 (–)

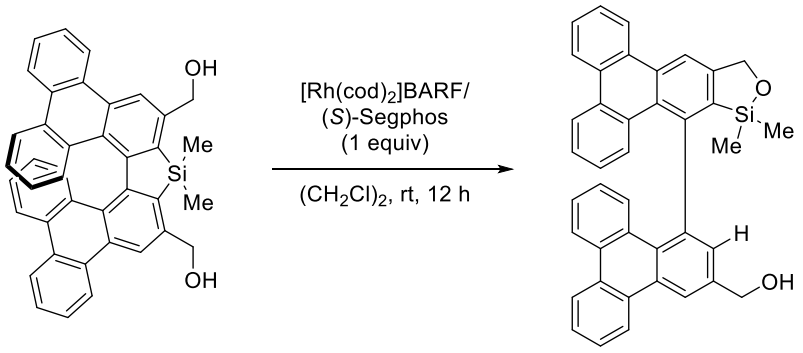
[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.010 mmol), ligand (0.010 mmol), **29** (0.050 mmol), **28** (0.050 mmol), and $(CH_2Cl)_2$ or CH_2Cl_2 (2.0 mL) were used. [b] Isolated yield. [c] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.020 mmol), ligand (0.020 mmol), **29** (0.100 mmol), **28** (0.100 mmol), and $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) were used. [d] 40 h. [e] 1 h.



(*S*)-DTBM-Segphos
(Ar = 4-MeO-3,5-*t*-$Bu_2C_6H_2$)

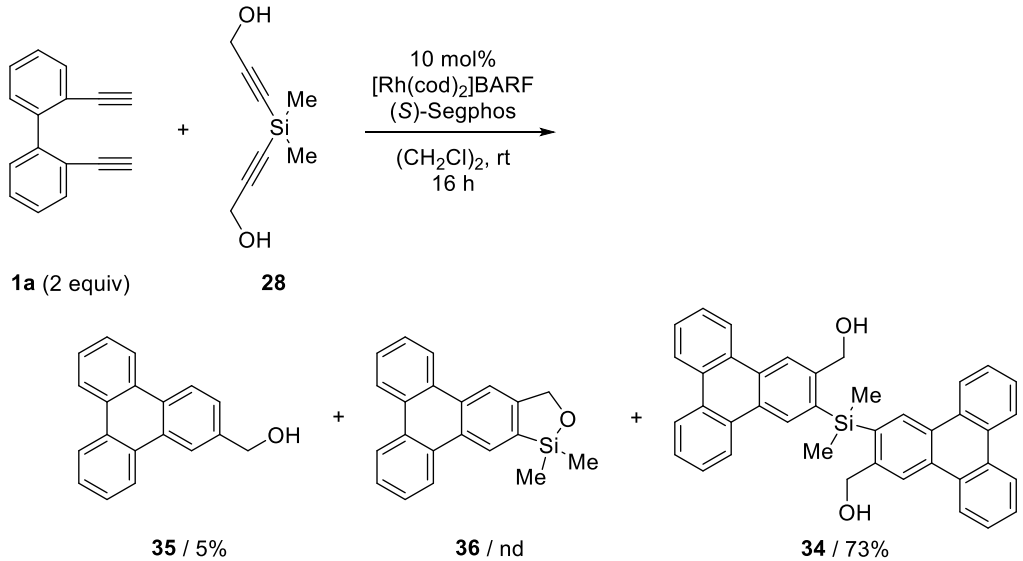
Figure 2.3. Structure of DTBM-Segphos.

前述したように、軸不斉シリルエーテル **33** は生成したシラヘリセン **30** の炭素－ケイ素結合の切断によって生成していると考えられる。実際にシラヘリセン **30** に[Rh(cod)$_2$]BARF/Segphos 錯体触媒を作用させたところ、想定した通り軸不斉シリルエーテル **33** が良好な収率で生成した（式 2.5）。



30 (90% ee) **33** / 70% yield, 90% ee (2.5)

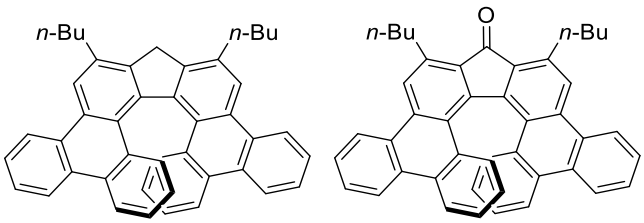
そこで、ビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** とケイ素架橋ジイン **28** に[Rh(cod)$_2$]BARF/Segphos 錯体触媒を作用させると、炭素－ケイ素結合活性化を経由してトリフェニレンメタノール **35** とシリルエーテル **36** が生成するのではないかと考えた。しかしながら、トリフェニレンメタノール **35** は少量しか観測されず、またシリルエーテル **36** はまったく検出できなかった。かわりに、二段階の[2+2+2]付加環化反応が進行しケイ素架橋ビトリフェニレン **34** が良好な収率で生成した（式 2.6）。以上の結果より、シラ[7]ヘリセン **30** の立体的な歪みが炭素－ケイ結合の切断による開環反応を促進していると考えられる。



1a (2 equiv) **28** (2.6)

35 / 5% **36** / nd **34** / 73%

最後にシラヘリセン **30** のらせん不斉の安定性を調査した。ジクロロエタン中 80 ℃ で 24 時間撹拌したところ、ラセミ化はまったく進行しなかった。一方、筆者の所属する研究室で以前に報告したトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **37**[3)]（Figure 2.4）は同条件でラセミ化が進行し、ee が 93%から 81%まで低下した。また、ヘリセン **38** も同条件下でラセミ化が進行し ee が 91%から 65%まで低下した。これらの結果から、シラヘリセン **30** はヘリセン **37** および **38** より高いラセミ化エネルギーを有することが明らかになった。以上の結果は、炭素－炭素結合に比べ炭素－ケイ素結合の方が長いことに起因すると考えられる。

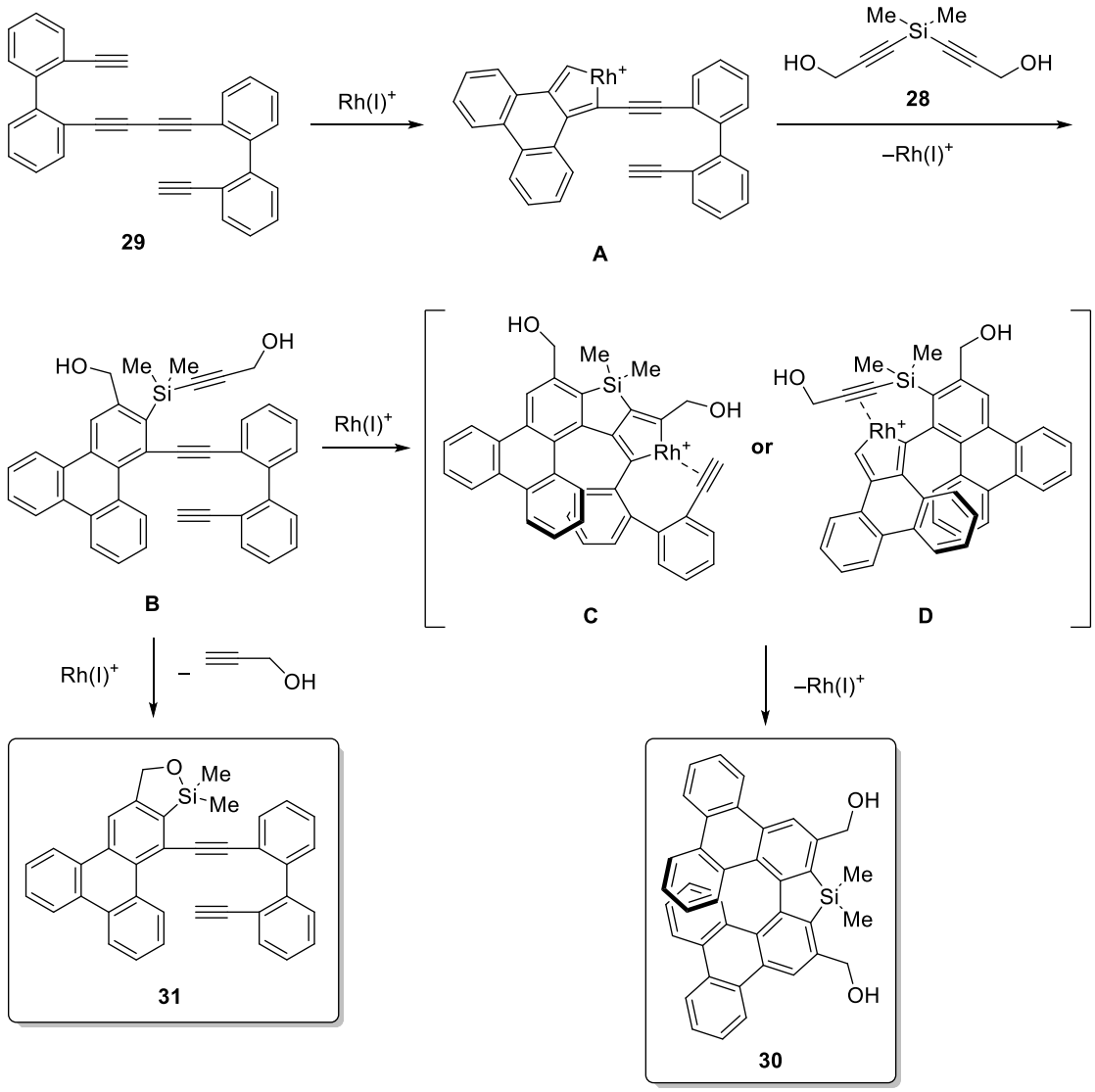


37 **38**

Figure 2.4. Structure of [7]helicene **37** and **38**.

第三節　反応機構に関する考察

本章第二節の結果より、$[Rh(cod)_2]BF_4$/Segphos 錯体触媒存在下、室温におけるテトライン **29** とヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン **28** との反応の推定機構を Scheme 2.4 に示す。



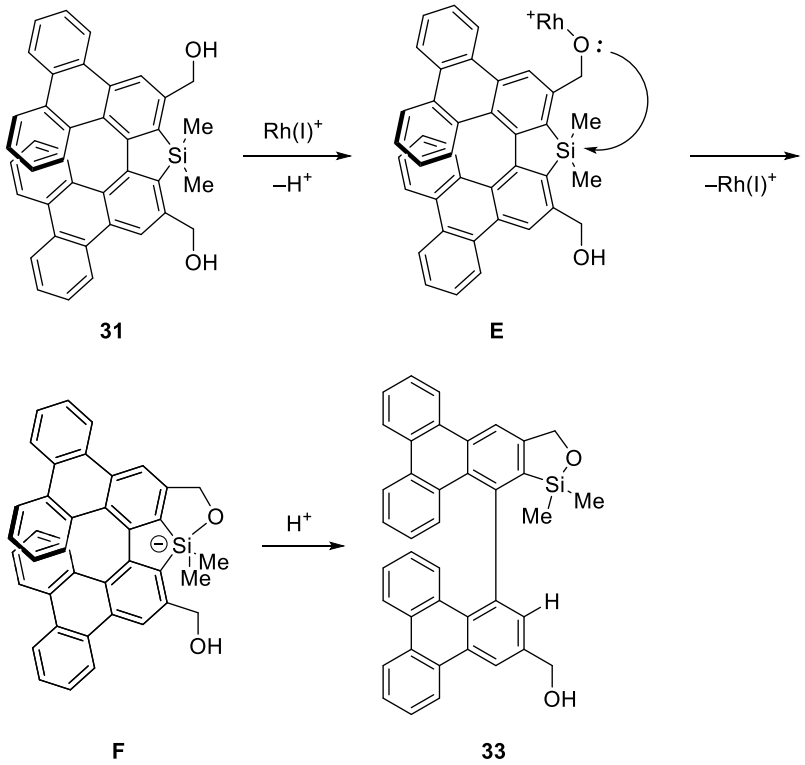
Scheme 2.4. Possible mechanism for rhodium-catalyzed enantioselective doule [2+2+2] cycloaddition and dealkynylation.

まず、テトライン **29** の 2 つのアルキン部位がロジウム触媒に対して酸化的環化し、ロダシクロペンタジエン中間体 **A** を形成する。そこにヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン **28** の片方のアルキン部位がロジウムに配位しロジウム－炭素結合に挿入した後に還元的脱離することで中間体 **B** が得られる。この中間体 **B** とロジウム触媒が反応することで再

びロダシクロペンタジエン中間体が得られるが、二つのアルキン部位のどちらが酸化的環化するかにより中間体 **C**、**D** のいずれかの形成が考えられる。なお、これらの中間体において既にベンゼン環の重なりが生じており、それらは回転することが困難であるため、中間体 **B** から中間体 **C** または **D** を形成する際に、エナンチオ選択性が発現していると予想される。このように生じたシクロペンタジエン中間体 **C**、**D** に残りのアルキン部位が配位・挿入し、還元的脱離によってヘリセン誘導体 **30** が得られると考えられる。この二段階目の酸化的環化または挿入において、ケイ素架橋 1,4-ジインと炭素架橋 1,4-ジインを比べると、炭素－ケイ素結合が炭素－炭素結合より長いため、ケイ素架橋 1,4-ジインでは反応が進行しづらいと考えられる。

一方、中間体 **B** が生成した後に脱アルキニル化が進行すると環状シリルエーテル **31** が生成したと推測される。また、ロダシクロペンタジエン中間体 **A** に対しヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジイン **28** が中間体 **B** とは反対向きに配位・挿入し、続く還元的脱離、脱アルキニル化が進行することで環状シリルエーテル **32** が生成したと考えている。

炭素－ケイ素結合の切断機構としては、5 配位ケイ素中間体を経由する機構が考えられる（Scheme 2.5）[7]。まずヘリセン **30** にロジウムが作用してアルコキシロジウム中間体 **E** が生成した後に酸素のローンペアがケイ素を求核攻撃し、5 配位ケイ素中間体 **F** が生成する。その後プロトン化が進行し、軸不斉シリルエーテル **33** が得られる。



Scheme 2.5. Possible mechanism for the formation of silylether **33**.

第四節　単結晶の X 線結晶構造解析および結晶構造に関する考察

本章第二節にて合成したトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセン誘導体**30**をジクロロメタンとヘキサンに溶解させ放置することで得られた光学的に純粋な単結晶について X 線結晶構造解析を行った（Figure 2.5、Table 2.3）。

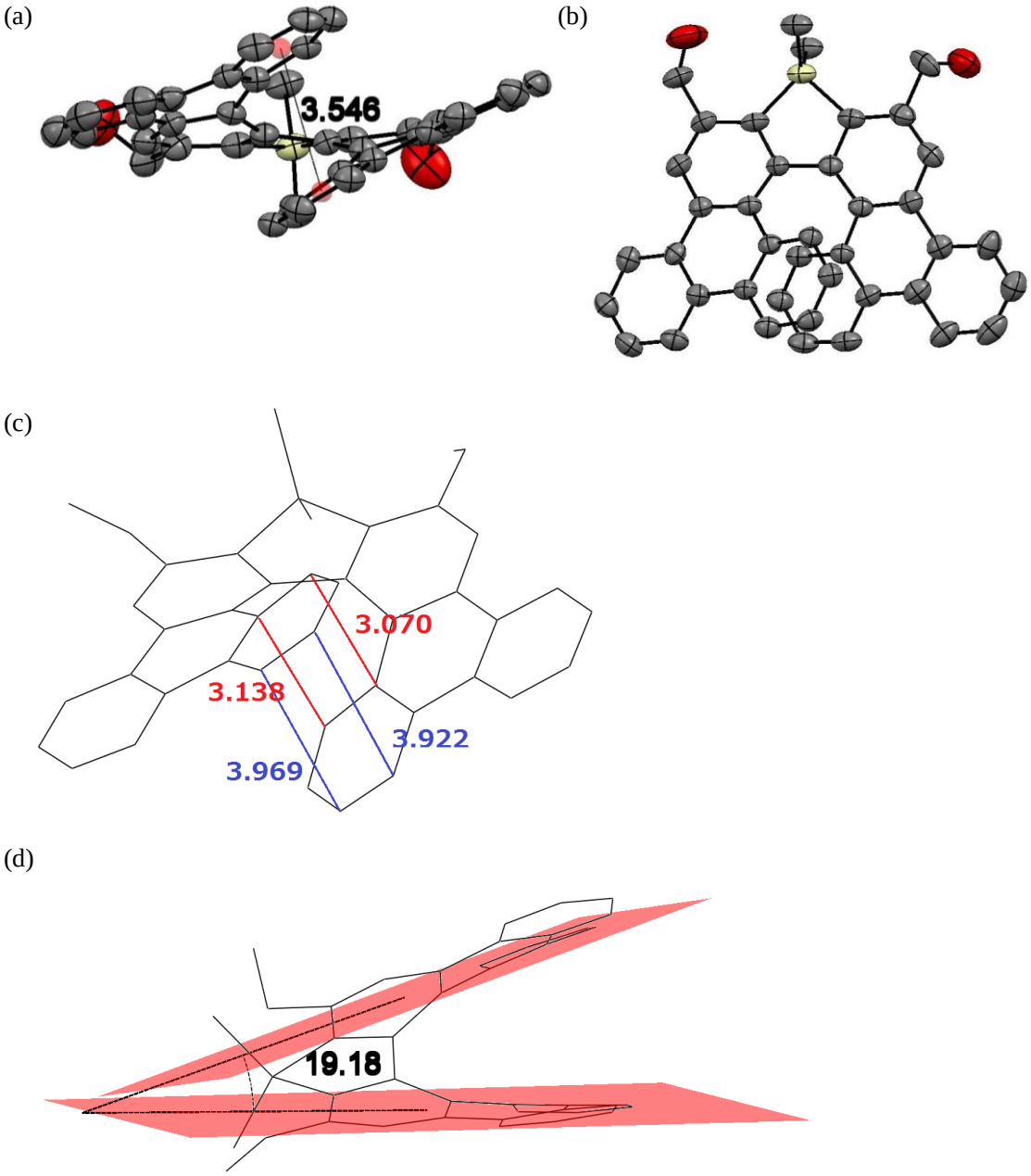


Figure 2.5. ORTEP diagrams of sila[7]helicene **30** with ellipsoids at 30% probability [(a) side view, (b) top view] and (c) pitch of inner or outer helix and (d) dihedral angle.

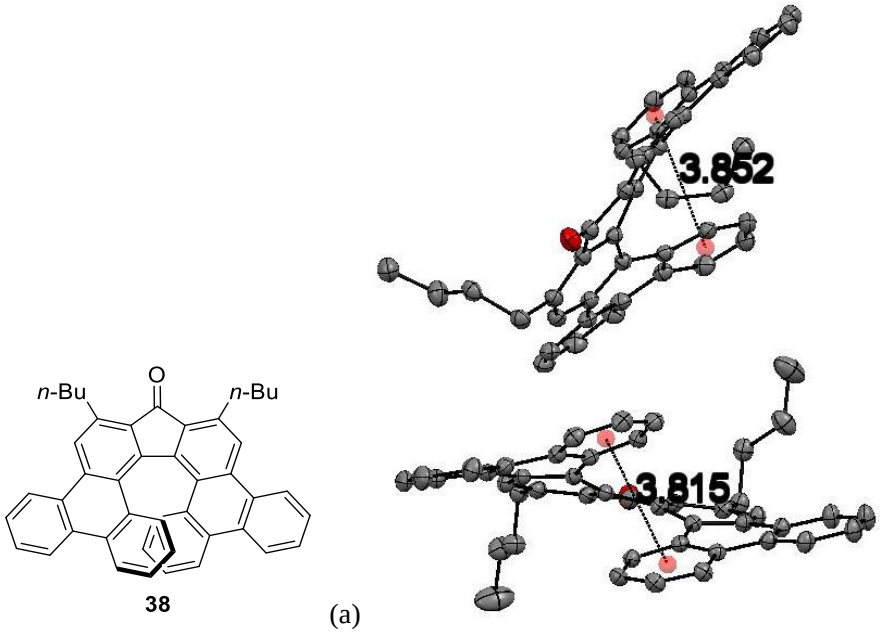
Table 2.3. Crystal data and data collection parameters of sila[7]helicene **30**.

	30
formula	$C_{40}H_{30}O_2Si_1$
formula Weight	570.73
crystal color, habit	yellow platelet
crystal system	orthorhombic
space group	*P 21 21 21*
a (Å)	11.7575(3)
b (Å)	14.9164(4)
c (Å)	16.0507(4)
α (deg)	–
β (deg)	–
γ (deg)	–
V (Å^3)	2814.96(13)
Z	4
d_{calc} (g/cm^3)	1.347
μ (Cu Kα) (mm^{-1})	1.023
F_{000}	1200
Crystal size (mm^3)	0.60×0.50×0.05
Temperature (K)	193(2)
θ range (deg)	4.05–68.19
index ranges	-14≤h≤14
	-17≤k≤17
	-19≤l≤19
number of independent reflections	5141
number of parameters	388
number of restraints	0
R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.0737, 0.2015
R_1, wR_2 (all data)	0.1019, 0.2383
S	1.098
largest difference peak and hole (eÅ^{-3})	0.366, -0.298

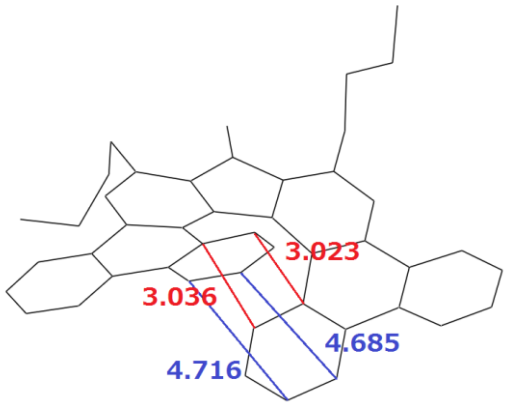
トリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセン **30** と以前に筆者の所属する研究室で報告したトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **38**[6]（Figure 2.6）、および野崎、中野らの合成したフェナントレン骨格を有するシラ[7]ヘリセン **39**[5]（Figure 2.7）の結晶構造を比較した。

シラ[7]ヘリセン **30**、[7]ヘリセン **38**、シラ[7]ヘリセン **39** のらせん構造末端のベンゼン環同士の距離はそれぞれ 3.546 Å、3.834 Å（二つの配座異性体の平均値）、3.819 Å であった。シラ[7]ヘリセン **30** のベンゼン環同士の距離が短いのは、炭素－炭素結合に比べて炭素－ケイ素結合長が長いため、らせん構造の末端の重なりが大きくなったためであると考えられる。続いて、ヘリセンのらせん構造の末端において内側および外側のピッチの平均値を求めた。その結果、シラ[7]ヘリセン **30** のらせんの内側のピッチおよび外側のピッチの平均値はそれぞれ 3.104 Å および 3.946 Å であったのに対し、トリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **38** およびフェナントレン骨格を有するシラ[7]ヘリセン **39** の内側および外側のピッチの平均値はそれぞれ 3.035 Å、4.648 Å（ともに二つの配座異性体の平均値）および 3.105 Å、4.509 Å であった。内側のピッチは同程度であったのに対し、外側のピッチはシラ[7]ヘリセン **30** においてより短く、内側のピッチに近い値を示したことから、らせん構造末端のベンゼン環同士のなす角が小さいことが示唆された。実際にシラ[7]ヘリセン **30**、[7]ヘリセン **38**、シラ[7]ヘリセン **39** のらせん構造末端のベンゼン環の二面角を求めたところ、それぞれ 19.18°、36.54°および 34.52°であり、シラ[7]ヘリセン **30** のらせん構造末端のベンゼン環の二面角がより小さい値となった。

らせん構造内側の dihedral angle の合計を算出した（Figure 2.8）。シラ[7]ヘリセン **39** の合計値は 99.5°であるのに対しヘリセン **30** の値は 119.1°であり、より大きく歪んでいることが明らかになった。これは、らせんの重なりが増えて増加した立体反発を解消するためだと考えられる。



(b)



(c)

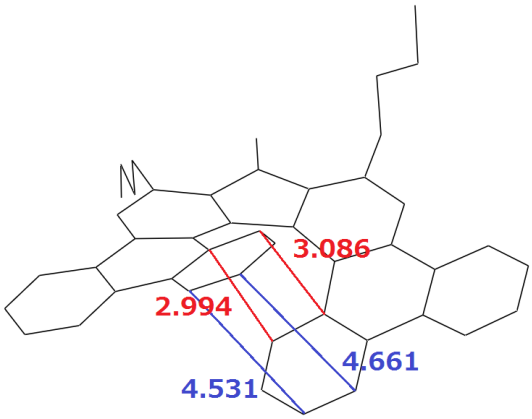


Figure 2.6. (a) ORTEP diagrams of [7]helicene **38** with ellipsoids at 30% probability (two conformers were observed). (b), (c) pitch of inner or outer helix (two conformers were observed).

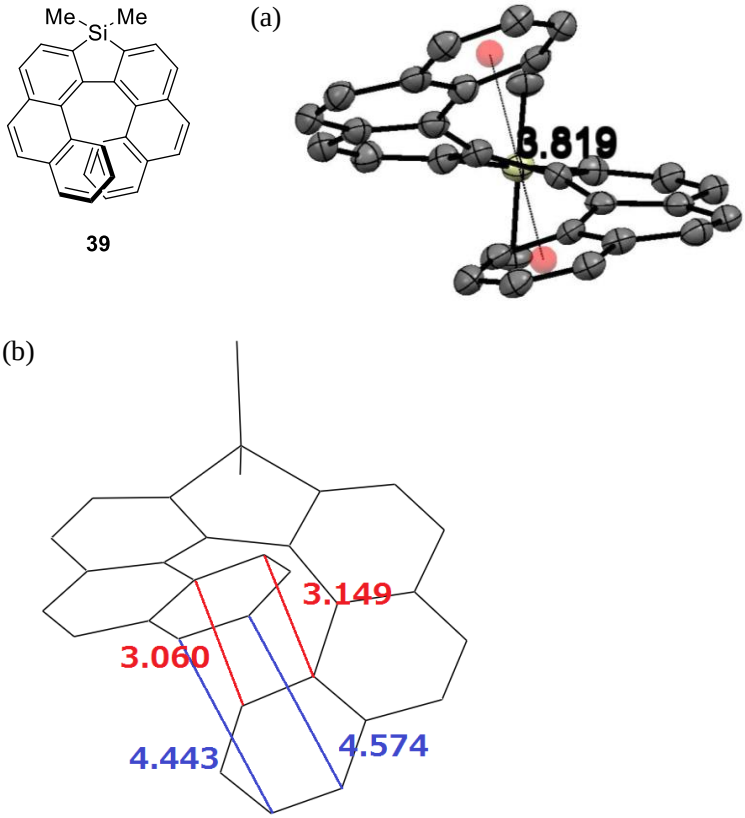
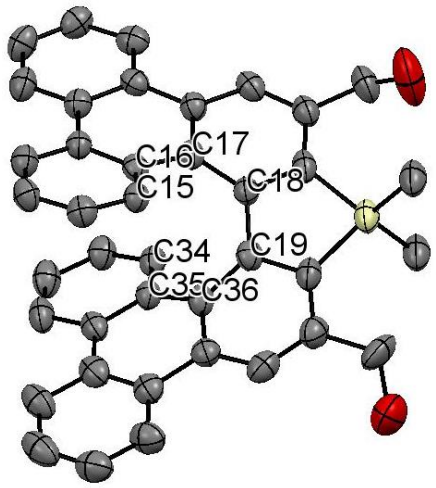


Figure 2.7. (a) ORTEP diagrams of [7]helicene **39** with ellipsoids at 30% probability. (b) pitch of inner or outer helix.



C–C bonds	dihedral angle (degree)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	26.6
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	22.9
C(17)-C(18)-C(19)-C(36)	24.1
C(18)-C(19)-C(36)-C(35)	20.5
C(19)-C(36)-C(35)-C(34)	25.1

Figure 2.8. ORTEP diagrams of sila[7]helicene **30** with ellipsoids at 30% probability.

続いて、シラヘリセン **30** の積層構造を示す（Figure 2.9）。シラヘリセン **30** は二分子で対を作り、一定の間隔で交互に並んでいた。また、OH 基の片方は水素結合に関与していることがその結合距離（2.590 Å）から明らかになった。

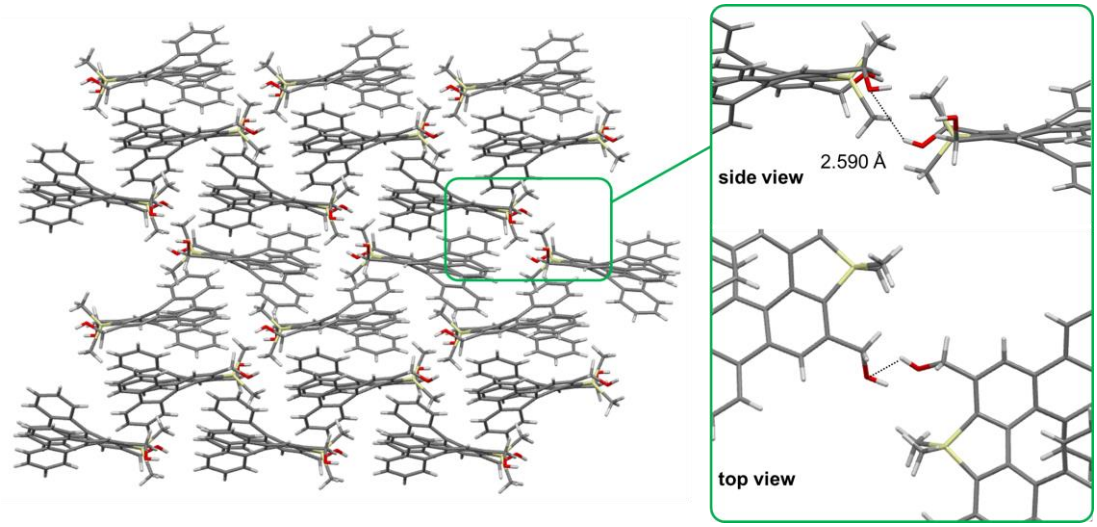


Figure 2.9. Packing structures of enantiopure (+)-**30**.

第五節　トリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの光学特性および円偏光発光特性

本章第二節にて合成したシラ[7]ヘリセン **30** の光学特性の測定を行った。まず、紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを以下に示す（Figure 2.10）。極大吸収および蛍光波長はそれぞれ 268、480 nm であった。中野、野崎らが報告したヘリセン **39**（ca. 260 nm、450 nm）と比べると、極大吸収および蛍光波長ともに長波長シフトしているが、これはフェナントレン骨格に比べトリフェニレン骨格の方がより共役系が伸長し、HOMO-LUMO のバンドギャップが狭くなっているためであると考えられる。次にシラヘリセン誘導体 **30** の蛍光量子収率を測定したところ、クロロホルム溶液中で 18%であり中野、野崎らの合成したヘリセン **39** の蛍光量子収率（ジクロロメタン中、23%）に比べわずかに低下した。

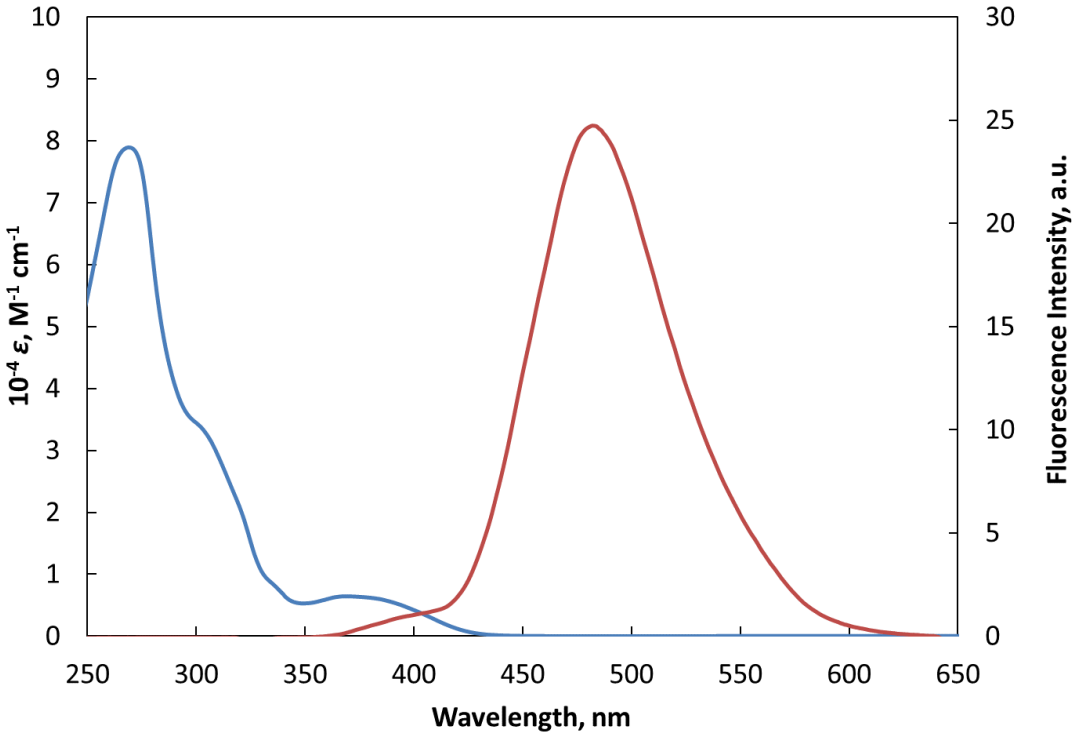


Figure 2.10. UV/Vis (blue line) and fluorescence (red line) spectra of sila[7]helicene **30**.

続いてシラヘリセン **30** のキロプティカル特性を測定した。まず 91% ee のシラ[7]ヘリセン **31** の旋光度は 1254 であり、中野、野崎らが報告したヘリセン **39**（2980）に比べ大きく低下した。また、シラヘリセン **30** の円偏光二色性（Circular Dichroism: CD）スペクトルと円偏光発光（Circulary Polarlized Luminescence: CPL）スペクトルを測定した（Figure 2.11）。Figure 2.11 において(+)-(*P*)-**30** と(–)-(*M*)-**30** のスペクトルはミラーイメージとなっており値もほぼ一致した。

前述の式より合成したシラヘリセン(+)-**30** の$|g_{lum}|$値は 0.016 となり、筆者の所属する研究

室で以前報告したトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **37** の値（0.030）より小さくなったが、野崎、中野らの報告したフェナントレン骨格を有するシラヘリセン **39** の値（0.0035）より著しく大きい値を示した。したがって、らせん構造の外側への芳香環導入は、フルオレン骨格を有するヘリセンのみならずヘテロフルオレン骨格を有するヘリセンにおいても、円偏光発光特性の向上に有効であることがわかった。

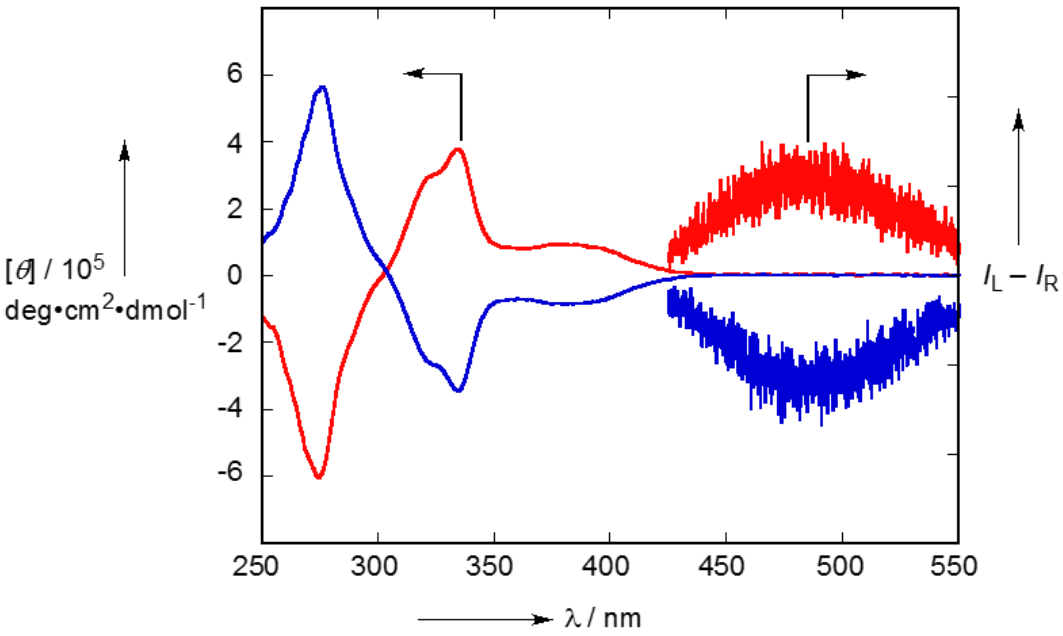
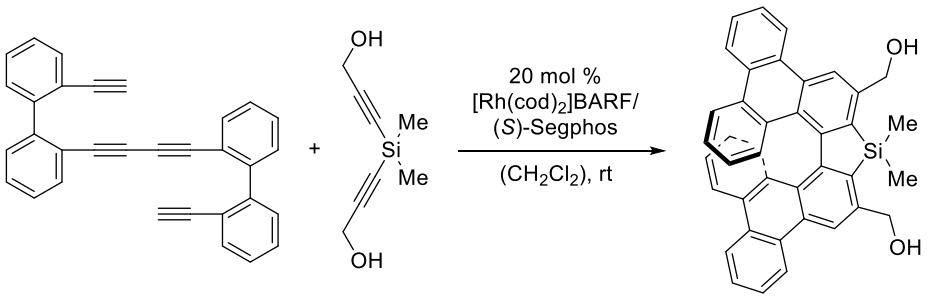


Figure 2.11. CD and CPL spectra of (+)-**30** (blue) and (–)-**30** (red).

第六節　まとめ

ビフェニル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性について述べた。カチオン性ロジウム/Segphos 錯体触媒存在下、温和な条件にてビフェニル架橋テトラインとヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、低収率ながら良好なエナンチオ選択性でシラ[7]ヘリセン誘導体が得られることを見出した（第二節）。また、合成したヘリセンの単結晶 X 線構造解析を行い、シラヘリセンがカルバヘリセンよりらせん構造の末端のベンゼン環距離が短くなり、歪んだ構造を有することがわかった（第四節）。合成したヘリセンの円偏光発光スペクトルを測定した結果より、らせん構造の外側への芳香環導入がヘテロフルオレン骨格を有するヘリセンにおいても、円偏光発光特性の向上に有効であることを明らかにした（第五節）。



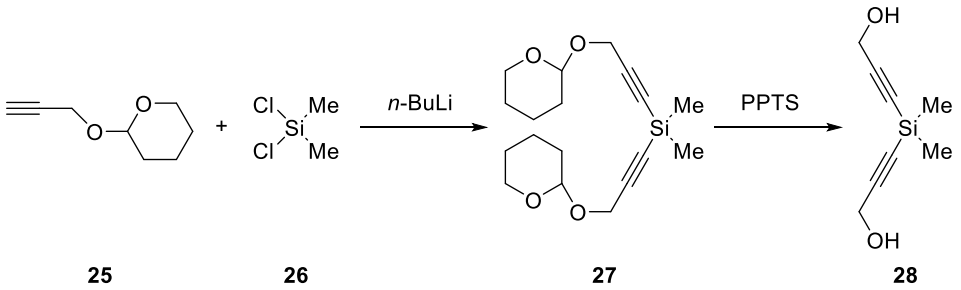
Experimental Section

I. General

Anhydrous CH_2Cl_2 (No. 27,099-7) and $(CH_2Cl)_2$ (No. 28,450-5) were obtained from Aldrich and used as received. Solvents for the synthesis of substrates were dried over Molecular Sieves 4A (Wako) prior to use. H_8-BINAP and Segphos, and tol-, xyl-, DTBM-Segphos were obtained from Takasago International Corporation. Diyne **28**[9] Tetrayne **37**[7] and was already reported. All other reagents were obtained from commercial sources and used as received. All reactions were carried out under an atmosphere of argon or nitrogen in oven-dried glassware with magnetic stirring. UV–Vis absorption and fluorescence spectra were recorded on JASCO V-630 and JASCO FP-6200 spectrophotometers, respectively. Circular dichroism (CD) spectra were obtained on a JASCO J-725 spectrometer. Fluorescence quantum yields were obtained on a Hamamatsu Photonics, Absolute PL Quantum Yield Measurement System, C11347-01. Circularly polarized photoluminescent (CPL) properties of the solutions were evaluated by excitation with linearly polarized 375 nm light from a diode laser beam (LDH-P-C-375 and PDL800-B, PicoQuant). The luminescence emitted from the solution cell was collected by a pair of achromatic doublet lenses, and the circular polarization was separated by the λ/4 plate and the linear polarizer. Finally, the circularly polarized photoluminescence spectra were taken on a highly sensitive charge-coupled device (CCD) spectrometer (SR-303i and iDus420A, Andor technology).

II. Synthesis of Diyne

3,3'-Silanediylbis(prop-2-yn-1-ol) (28)



25 **26** **27** **28**

n-BuLi (6.6 mL, 10.5 mmol, 1.60 mol/L in hexane) was added dropwise to a stirred solution of tetrahydro-2-(2-propynyloxy)-2*H*-pyran (1.47 g, 10.5 mmol) in THF (10 mL) at –78 °C and the resulting mixture was stirred for 1 h. To the solution was slowly added a solution of dichlorodimethylsilane (4.3 mL, 5 mmol) in THF (10 mL) at –78 °C and the resulting mixture was stirred at room temperature for 6 h. The reaction was quenched by the addition of saturated aqueous

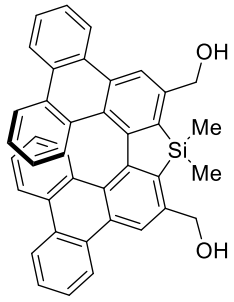
NH_4Cl and extracted with Et_2O. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. Thus, obtained crude **27** was used in the next step without purification.

Pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.126 g, 0.500 mmol) was added to a solution of the crude **27** in EtOH (50 mL**)**. The mixture was stirred at 55 °C for 8 h. After concentration of the reaction mixture, Et_2O and H_2O were added and the aqueous layer was extracted with Et_2O. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 5:2) to give **28** (0.525 g, 3.12 mmol, 62% yield).
Colorless oil; IR (neat) 3327, 2964, 2914, 2864, 2179, 1254 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 4.29 (d, J = 6.0 Hz, 4H), 1.78 (b, 2H), 0.35 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 105.2, 86.8, 51.2, –0.1; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_8H_{12}O_2SiNa$ $[M+Na]^+$ 191.0499, found 191.0499.

III. Synthesis and Characterization of Triphenylenes

Representative procedure for Rh-catalyzed enantioselective intermolecular [2+2+2] Cycloaddition: (*S*)-Segphos (12.2 mg, 0. 0200 mmol) and $[Rh(cod)_2]BF_4$ (8.1 mg, 0.020 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 and the mixture was stirred at room temperature for 10 min. H_2 was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 1 h, the resulting mixture was concentrated to dryness. To a $(CH_2Cl)_2$ (1.0 mL) solution of the residue and **28** (16.8 mg, 0.10 mmol) was added a $(CH_2Cl)_2$ (1.0 mL) solution of **29** (40.2 mg, 0.10 mmol). The mixture was stirred at room temperature for 16 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (hexane/ethyl acetate/CH_2Cl_2/MeOH = 30:15:25:2) to give (–)-**30** (5.7 mg, 0.010 mmol, 10% yield, 91% ee).

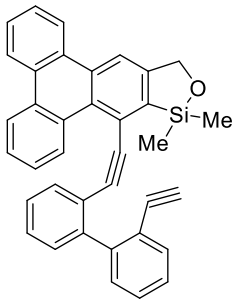
(*P*)-(+)-(7,7-Dimethyl-7H-ditriphenyleno[2,1-b:1',2'-d]silole-6,8-diyl)dimethanol [(*P*)-(+)-30]



Yellow solid; mp 250.8–251.9 °C; $[\alpha]^{20}_D$ +1254° (*c* 0.00088, $CHCl_3$, 91% ee); ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.61–8.54 (m, 2H), 8.43 (s, 2H), 8.33–8.26 (m, 2H), 7.92 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.61 (quintd, J = 7.2, 1.5 Hz, 4H), 7.30 (dd, J = 8.1, 7.2, 0.9 Hz, 2H), 6.91 (td, J = 6.9, 1.2 Hz, 2H), 6.11–6.01 (m, 2H), 5.12 (d, J = 4.8 Hz, 4H), 2.00–1.82 (m, 3H), 0.77 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75

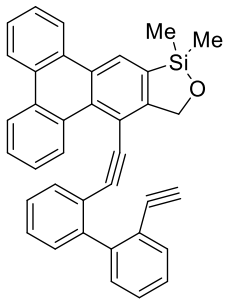
MHz) δ 148.0, 142.6, 137.7, 132,6 130.5, 130, 129.5, 129.4, 128.8, 127.1, 126.9, 126.3, 125.7, 123.5, 123.4, 122.9, 122.1, 119.5, 66.3, –1.4; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{40}H_{30}O_2SiNa$ $[M+Na]^+$ 593.1907, found 593.1913; CHIRALPAK AD-H, hexane/IPA = 90:10, 1.0 mL/min, retention times: 15.1 min (major isomer) and 9.3 min (minor isomer). Enantiopure crystals of (+)-**30**, obtained by recrystallization from CH_2Cl_2–hexane at room temperature, were subjected to the X-ray crystallographic analysis. The absolute configuration of (+)-**30** was determined to be *P* by the anomalous dispersion method.

9-((2'-Ethynyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)ethynyl)-10,10-dimethyl-10,12-dihydrotriphenyleno[2,3-c][1,2]oxasilole (31)



Pale yellow solid; mp 163.0–166.0 °C; IR (KBr) 3286, 3063, 2924, 2853, 2106, 1736, 1468 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 9.66 (dd, *J* = 13.6, 1.2 Hz, 1H), 8.63–8.50 (m, 3H), 8.43 (s, 1H), 7.73–7.36 (m, 10H), 7.27–7.21 (m, 1H),7.16 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H), 5.29 (s, 2H), 3.02 (s, 1H), 0.45 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 147.0, 142.7, 141.7, 133.5, 132.8, 132.6, 130.8, 130.6, 130.2, 129.8, 129.5, 128.7, 128.3, 128.0, 128.0, 127.9, 127.5, 127.4, 127.2, 126.7, 123.8, 123.4, 122.8, 121.7, 116.2, 95.8, 95.0, 83.0, 80.8, 71.5, 29.9, 14.4, 0.21; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{37}H_{26}OSiNa$ $[M+Na]^+$ 537.1645, found 537.1668.

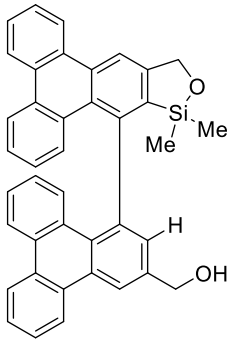
13-((2'-Ethynyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)ethynyl)-10,10-dimethyl-10,12-dihydrotriphenyleno[2,3-c][1,2]oxasilole (32)



Pale yellow solid; mp 54.8–58.4 °C; IR (KBr) 3276, 3062, 2951, 2860, 2106, 1723, 1253 cm^{-1}; ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 9.94 (dd, *J* = 8.6, 1.2 Hz, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.68–8.57 (m, 3H),

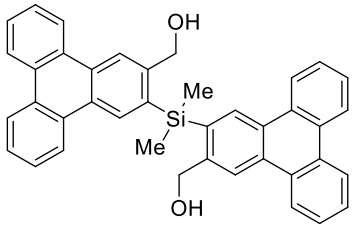
7.78–7.72 (m, 1H), 7.71–7.59 (m, 4H), 7.56–7.33 (m, 7H), 4.89 (s, 2H), 0.48 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 153.1, 143.7, 142.5, 133.7, 133.3, 132.2, 131.2, 130.8, 130.2, 130.1, 129.88, 129.82, 129.7, 128.7, 128.1, 127.80, 127.76, 127.7, 127.5, 127.4, 127.3, 126.1, 125.8, 123.3, 123.2, 123.1, 122.8, 121.7, 113.3, 99.6, 91.4, 82.6, 80.5, 72.2, 0.9; HRMS (ESI-TOF) calcd for $C_{37}H_{26}OSiNa$ $[M+Na]^+$ 537.1645, found 537.1678.

(+)-(4-(10,10-Dimethyl-10,12-dihydrotriphenyleno[2,3-c][1,2]oxasilol-9-yl)triphenylen-2-yl)methanol [(+)-33]



Pale yellow solid; mp 165.7–168.5 °C; $[\alpha]^{25}_D$ +68° (*c* 0.00275, $CHCl_3$, 84% ee); IR (KBr) 3424, 3070, 2954, 2926, 2856, 1722 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.88–8.52 (m, 8H), 8.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.82–7.65 (m, 4H), 7.53–7.39 (m, 2H), 7.08–6.91 (m, 3H), 1.74 (br, 1H), −0.68 (s, 3H), −0.99 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 148.1, 147.9, 144.9, 139.4, 132.3, 131.0, 130.7, 130.3, 130.1, 129.94, 129.88, 129.0, 128.8,g 128.2, 127.9, 127.8, 127.50, 127.46, 127.1, 127.0, 126.6, 126.4, 126.2, 123.9, 123.8, 123.4, 123.3, 123.2, 123.1, 120.3, 115.2, 71.1, 64.9, −0.6, −1.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{40}H_{30}O_2SiNa$ $[M+Na]^+$ 593.1907, found 593.1918; CHIRALPAK AD-H, hexane/IPA = 85:15, 1.0 mL/min, retention times: 19.7 min (major isomer) and 10.1 min (minor isomer).

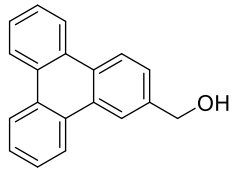
((Dimethylsilanediyl)bis(triphenylene-3,2-diyl))dimethanol (34)



Colrless solid; mp 207.3–208.2 °C; IR (KBr) 3551, 3308, 3080, 2953, 2887, 1493 cm^{-1}; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 9.05 (s, 2H), 8.76–8.55 (m, 8H), 7.82–7.51 (m, 8H), 4.71 (s, 4H), 2.13 (s, 2H), 0.95 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 144.4, 135.9, 131.0, 130.3, 130.1, 129.9, 129.5 129.3,

128.4, 127.6, 127.4, 127.3, 127.3, 123.5, 123.4, 123.3, 123.1, 65.3, 0.4; HRMS (ESI) calcd for $C_{40}H_{32}O_2SiNa$ $[M+Na]^+$ 595.2064, found 595.2057.

Triphenylen-2-ylmethanol (35)[10)]



Colorless solid; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ 8.75–8.59 (m, 6H), 7.79–7.58 (m, 5H), 4.97 (s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl3, 125 MHz) δ 139.6, 129.89, 129.85, 129.7, 129.60, 129.59, 129.2, 127.3, 127.24, 127.21, 126.0, 123.7, 123.3, 121.5, 65.6.

引用文献

1) (a) Chan, K. L.; McKiernan, M. J.; Towns, C. R.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7662. (b) Mo, Y.; Tian, R.; Shi, W.; Cao, Y. *Chem. Commun*. **2005**, 4925. (c) Usta, H.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9034. (d) McDowell, J. J.; Maier-Flaig, F.; Wolf, T. J. A. ; Unterreiner, A.-N.; Lemmer, U.; Ozin, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 83. (e) Li, G.; Kang, C.; Gong, X.; Zhang, J.; Li, C.; Chen, Y.; Dong, H.; Hu, W.; Li, F.; Bo, Z. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4645. (f) Erlik, O.; Unlu, N. A.; Hizalan, G.; Hacioglu, S. O.; Comez, S.; Yildiz, E. D.; Toppare, L.; Cirpan, A. *J. Polym. Sci., Part A*: *Polym. Chem*. **2015**, *53*, 1541.

2) (a) Corey, J. Y. *Adv. Organomet. Chem*. **2011**, *59*, 181. (b) Gilman, H.; Gorsich, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6380.

3) (a) Matsuda, T.; Kadowaki, S.; Goya, T.; Murakami, M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 133. (b) Shimizu, M.; Mochida, K.; Hiyama, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9760. (c) Tobisu, M.; Onoe, M.; Kita, Y.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7506. (d) Yabusaki, Y.; Oshima, N.; Kondo, H.; Kusamoto, T.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5581. (e) Ureshino, T.; Yoshida, T.; Kuninobu, Y.; Takai, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14324. (f) Shintani, R.; Otomo, H.; Ota, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 7305. (g) Kuninobu, Y.; Yamauchi, K.; Tamura, N.; Seiki, T.; Takai, K. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2013**, *52*, 1520.

4) (a) Riehl, J. P.; Muller, F., *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, Wiley, New York, **2012**. (b) Circular Dichroism: Principles and Applications, 2nd ed.; Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R. W., Eds.; Wiley-VCH: New York, **2000**. (c) Grell, M.; Bradley, D. D. C. *Adv. Mater*. **1999**, *11*, 895. (d) Riehl, J. P.; Richardson, F. S. *Chem. Rev*. **1986**, *86*, 1.

5) Shibata, T.; Uchiyama, T.; Yoshinami, Y.; Takayasu, S.; Tsuchikama, K.; Endo, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1311.

6) Oyama, H.; Nakano, K.; Harada, T.; Kuroda, R.; Naito, M.; Nobusawa, K.; Nozaki, K. *Org. Lett*. **2013**, *15*, 2104.

7) Sawada, Y.; Furumi, S.; Takai, A.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 4080.

8) Nakao, Y.; Sahoo, A. K.; Imanaka, H.; Yafa, A.; Hiyama, T. *Pure Appl. Chem*. **2006**, *78*, 435.

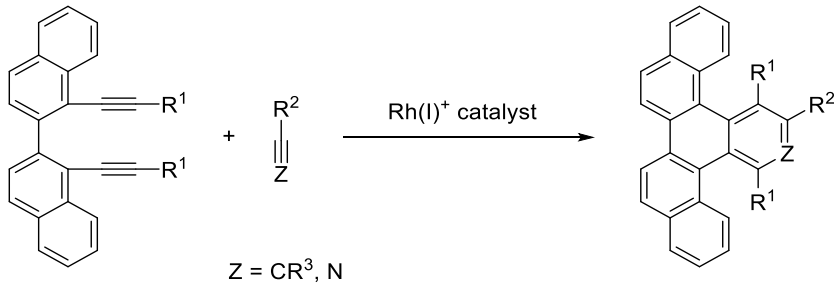
9) Novokshonov, V. V.; Medvedeva, A. S.; Demina, M. M.; Safronova, L. P.; Voronkov, M. G. *Russ. J. Org. Chem.* **1998**, *34* 1426.

10) McIver, A.; Young, D. D.; Deiters, A. *Chem. Commun*. **2008**, 4750.

第三章　ビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反によるベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の合成と応用

第一節　緒言

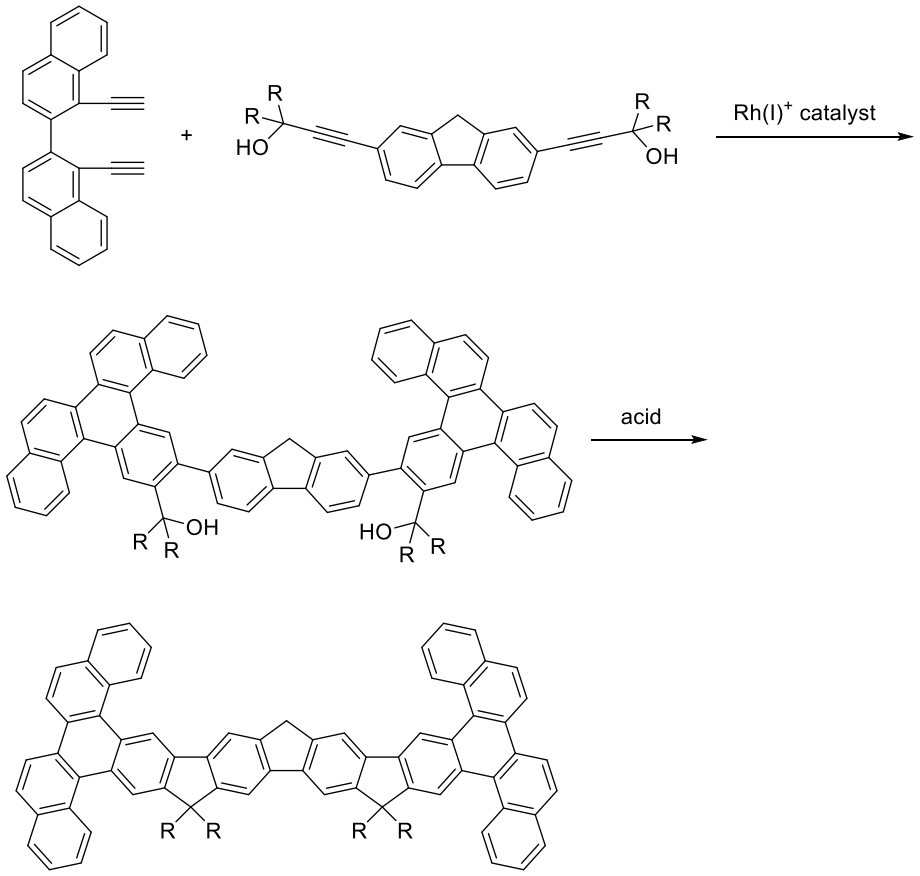
筆者は第一章で述べたように、カチオン性ロジウム触媒を用いるとビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンおよびニトリルとの[2+2+2]付加環化反応が温和な条件下、良好な収率で進行することを見出した。そして、本手法によるトリフェニレン骨格への置換基導入により、発光波長や蛍光量子収率を自在に変化させることが可能となった。そこで筆者は、ビフェニル架橋 1,7-ジインの代わりにビナフチル架橋 1,7-ジインを用いて同様の反応を行うことで、トリフェニレン骨格の π 共役系をさらに拡張した置換ベンゾ[s]ピセン誘導体の簡便な合成が可能になるのではないかと考えた（式 3.1）。また、第一章第四節と同様の方法によりベンゾピセン骨格を有するラダー化合物が合成できるのではないかと考えた（Scheme 3.1）。



(3.1)

序論で述べたように、これまでのベンゾピセン合成で用いられる光環化反応では高希釈条件が必要であり大量合成に適さない、分子内反応であるためあらかじめ複雑な出発物を合成する必要があるという課題があった[1)]。またその光学特性についても置換基をもたないベンゾピセンの紫外可視吸収スペクトルの測定が報告されているのみであり、その蛍光特性についてはまったく報告されていなかった[1a)]。これに対し、パラジウム触媒を用いた分子間クロスカップリング反応によるイミド部位を有するベンゾピセンの合成が報告されているが、等量の副生成物が生成する、導入可能な置換基の位置および種類に制限があるという課題が残されていた[2)]。また、この化合物は蛍光特性をもつことが知られているが、イミド部位の影響が大きくベンゾピセン骨格の光学特性については未解明であった。さらに窒素を主骨格に含むアザベンゾピセンの合成例は一例に限られており[3)]、その光学特性についてはこれまでまったく報告されていなかった。

このような背景から本章では、置換ベンゾピセンの合成に加えてそれらの光学特性を評価することとした。



Scheme 3.1. Synthesis method of ladder moleceles.

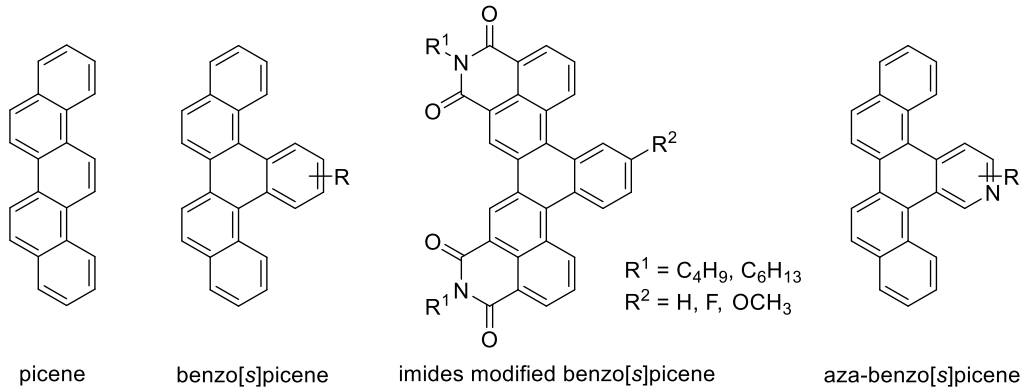
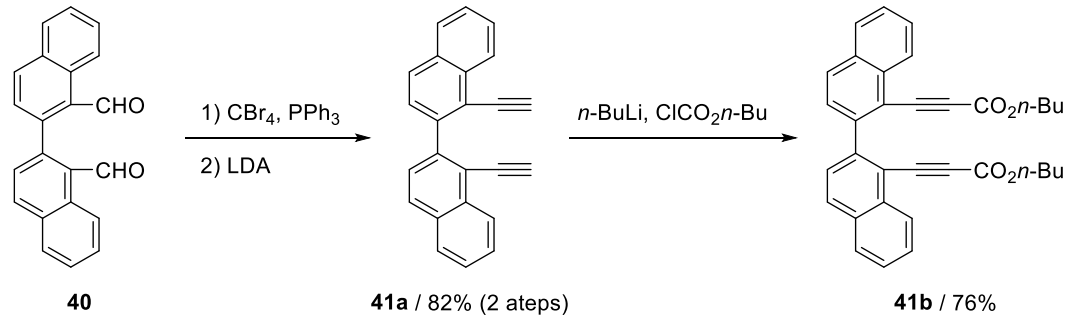


Figure 3.1. Structures of picene and imides modifined benzopicenes.

第二節　反応基質の合成とベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の合成

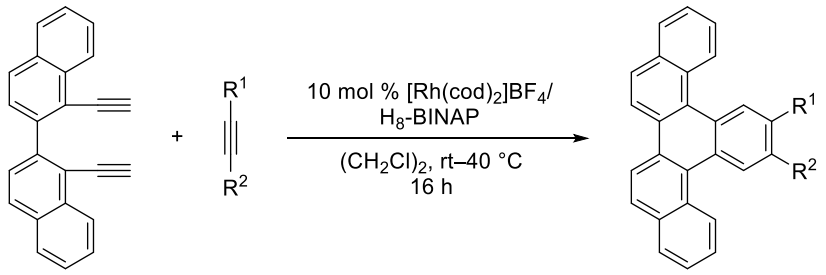
まずビナフチル架橋 1,7-ジイン **41** を以下の方法により合成した。ビナフチル架橋ジアルデヒド **40** を出発原料としコーリーフックスアルキン合成によって目的のビナフチル 1,7-ジイン **41a** を合成した。続いて *n*-ブチルリチウムとクロロギ酸 *n*-ブチルを作用させ、ジイン **41b** を得た（Scheme 3.2）。



Scheme 3.2. Synthesis of binaphthyl-linked 1,7-diynes **41**.

次に、合成したジイン **41a** と様々なアルキン **2** との[2+2+2]付加環化反応の検討を行った（Table 3.1）。第一章第二節と同様に$[Rh(cod)_2]BF_4/H_8$-BINAP 錯体触媒を用いたところ、ビナフチル架橋 1,7-ジイン **41a** と 2-ブチン酸エチル（**2a**）との反応が室温で進行し、良好な収率でベンゾピセン誘導体 **42aa** が得られた（entry 1）。そこで、本条件を用いて様々な置換基を有するアルキンとの反応を検討することとした。その結果、アルキン末端にメチル基を有する 2-ブチン酸エチル（**2a**）だけでなく *n*-ブチル、フェニル基を有する非対称電子不足アルキン **2b**、**2d** を用いても室温で反応が進行し高収率でベンゾピセン誘導体 **42ab**、**42ad** が得られた（entries 2, 3）。一方、高い反応性を有する対称電子不足アルキン **2f** との反応では、アルキンの自己三量化などの副反応を抑制するために配位子として BINAP を用いて反応を行った。その結果、40 °C の加熱条件を必要としたものの目的の反応が進行し良好な収率でベンゾピセン誘導体 **42af** が得られた（entry 4）。電子不足アルキンのみならず、電子豊富なプロパルギルアルコール **2g**、**2k** およびプロパルギルエーテル **2l** を用いても目的とする反応が室温で良好に進行した（entries 5–7）。続いて配向基を持たないアルキン **2m** との反応では、その低い反応性のため **2m** を 2 当量用い、反応時間を 72 時間とすることで中程度の収率でベンゾピセン誘導体 **42am** が得られた（entry 8）。一方、高い反応性を有する 1-ドデシン（**2j**）との反応ではアルキンの自己三量化による収率の低下を防ぐためアルキンを 2 当量用いたところ、良好な収率でベンゾピセン誘導体 **42aj** が得られた（entry 9）。また、アルコキシカルボニル基を有する内部ジイン **1b** とアルキン **2l** との反応も室温で進行し、従来法では合成できなかったアルコキシカルボニル基を有するベンゾピセン誘導体 **42bl** が定量的に得られた（式 3.2）。

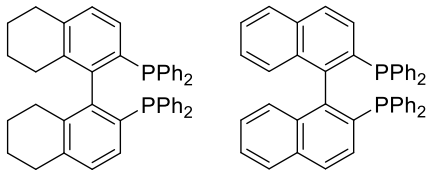
Table 3.1. Rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of binaphthyl-linked 1,7-diyne **41a** with alkynes **2**.[a]



41a **2** (1.1 equiv) **42**

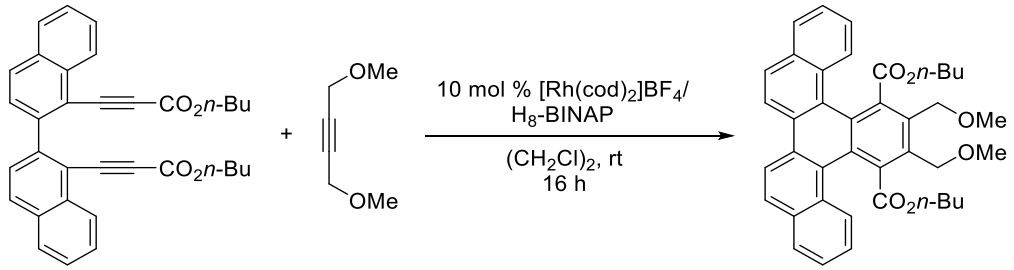
entry	**2**	R^1	R^2	temp	**42**	yield (%)[b]
1	**2a**	Me	CO_2Et	rt	**42aa**	96
2	**2b**	*n*-Bu	CO_2Et	rt	**42ab**	94
3	**2d**	Ph	CO_2Et	rt	**42ad**	92
4[c,d]	**2f**	CO_2Et	CO_2Et	40 °C	**42af**	68
5	**2g**	Ph	CH_2OH	rt	**42ag**	92
6	**2k**	Me	CH_2OH	rt	**42ak**	90
7	**2l**	CH_2OMe	CH_2OMe	rt	**42al**	75
8[d,e]	**2m**	*n*-C_5H_{11}	*n*-C_5H_{11}	rt	**42am**	60
9[d]	**2j**	*n*-$C_{10}H_{21}$	H	rt	**42aj**	89

[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.0050 mmol), H_8-BINAP (0.0050 mmol), **41a** (0.050 mmol), **2** (0.055–0.10 mmol) and $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) were employed. [b] Isolated yield. [c] Ligand: BINAP. [d] Alkyne: 2 equiv. [e] 72 h.



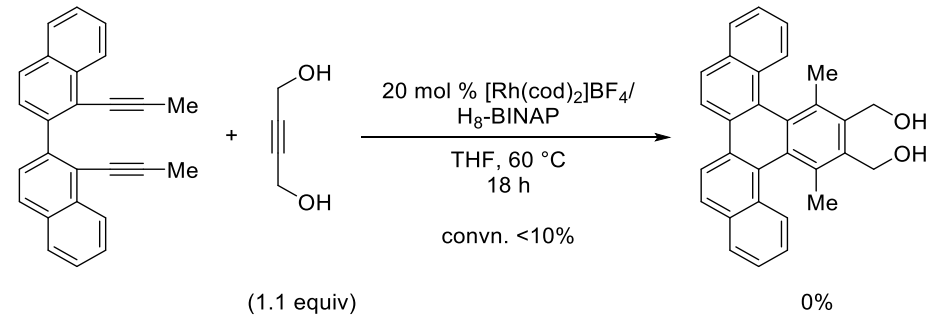
H_8-BINAP BINAP

Figure 3.2. Structure of bisphosphine ligand.

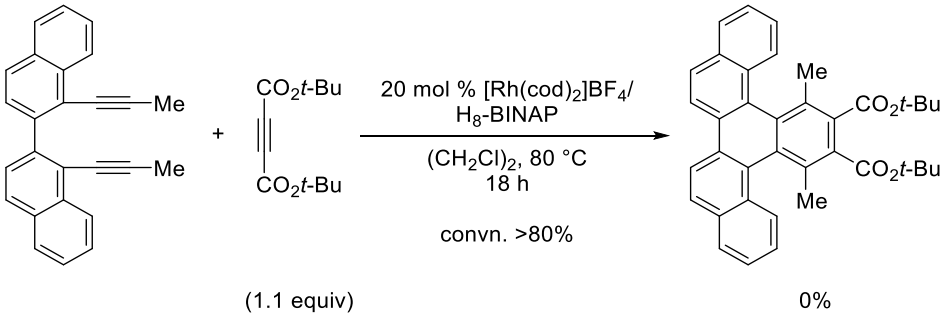


41b **2l** (1.1 equiv) **42bl** / 98% (3.2)

さらに、アルキン末端にメチル基を導入したビナフチル架橋 1,7-ジインを用いたところ、2-ブチン 1,4-ジオールとの反応では転化率が大幅に低下し目的物は得られなかった（式 3.3）。また、アセチレンジカルボン酸ジ *t*-ブチルを用いると反応が複雑化した（式 3.4）。一方、第一章第二節で示したようにアルキン末端にメチル基を導入したビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンとの反応が進行し目的物が得られる。したがって、ビフェニル骨格に比べ、ビナフチル骨格の方がメチル基との立体反発が大きくなり目的の反応が進行しなくなったと考えられる。



(3.3)

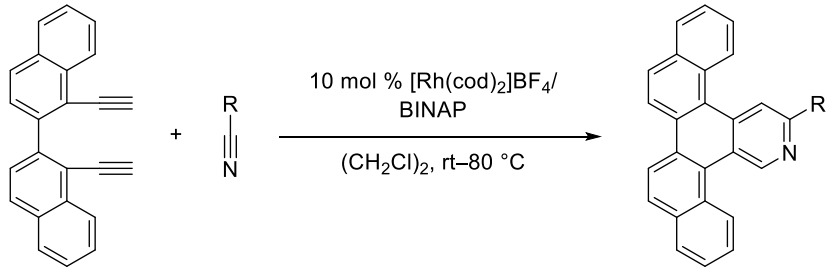


(3.4)

次に、ビナフチル架橋 1,7-ジイン **41a** を用いてニトリル **4** との反応について検討した（Table 3.2）。まず、ベンゾニトリル（**4g**）との反応において配位子として BINAP、H_8-BINAP の比較を行った。H_8-BINAP を用いた反応では転化率が 20%程度だったのに対し、BINAP を用いると反応は 16 時間でほぼ完結し、目的のアザベンゾピセン誘導体 **43ag** が得られた（entry 1）。しかしながら、ビフェニル架橋ジインと比較してビナフチル架橋ジイン **41a** は自己二量化の進行が速く、アザベンゾピセン誘導体 **43ag** の収率は低かった。以後配位子として BINAP を用いて様々な置換基を有するニトリルとの反応を検討することとした。芳香族ニトリルとして電子求引基を有する 4-トリフルオロメチルベンゾニトリル（**4h**）または 4-シアノベンゾニトリル（**4j**）を用いると、化学選択性の向上が見られアザベンゾピセン誘導体 **43ah**、**43aj** が良好な収率で得られた（entries 2, 3）。一方、電子供与基を有する 4-メトキシベンゾニトリル（**4i**）との反応ではアザベンゾピセン誘導体 **43ai** の収率が低下した（entry 4）。続いて電子不足なニトリルであるシアノギ酸エチル（**4a**）またはマロノニトリル（**4c**）との反

応において、室温ではジインの転化率が 50%程度にとどまったため 80 °C に昇温したところ、中程度の収率でアザベンゾピセン **43aa**、**43ac** 誘導体が得られた。

Table 3.2. Rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of biphenyl-linked 1,7-diyne **41a** with nitriles **4**.[a]

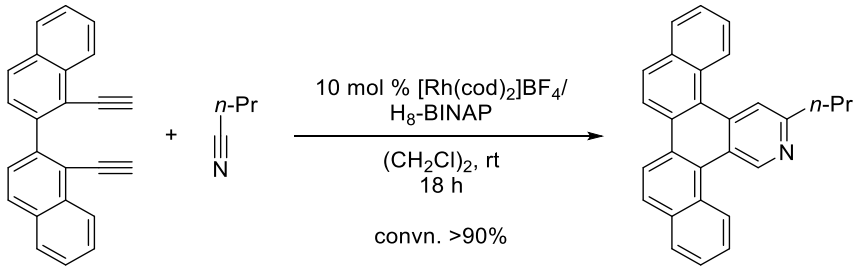


41a **4** (1.1 equiv) **43**

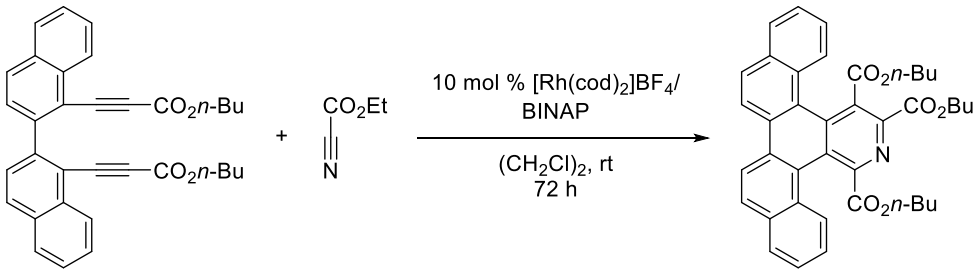
entry	**4**	R	time (h)	temp	**43**	yield (%)[b]
1	**4g**	Ph	16	rt	**43ag**	36
2	**4h**	4-$F_3CC_6H_4$	16	rt	**43ah**	64
3	**4j**	4-NCC_6H_4	16	rt	**43aj**	57
4	**4i**	4-$MeOC_6H_4$	40	rt	**43ai**	24
5	**4a**	CO_2Et	16	80 °C	**43aa**	54
6	**4c**	CH_2CN	84	80 °C	**43ac**	53

[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.0050 mmol), BINAP (0.0050 mmol), **41a** (0.050 mmol), **4** (0.055 mmol) and $(CH_2Cl)_2$ (2.0 mL) were employed. [b] Isolated yield.

一方、電子豊富な脂肪族ニトリルである *n*-ブチロニトリル **4e** との反応ではジイン **41a** の自己二量化反応が優先して進行し、目的物の収率は 10%未満であった（式 3.5）。これは第一章第二節に示したようにビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** と *n*-ブチロニトリル **4e** との反応で目的物が 73%収率で得られたことと対照的である。したがって、ビフェニル架橋 1,7-ジイン **1a** に比べビナフチル架橋 1,7-ジイン **41a** の反応性が高く自己二量化しやすいと考えられる。また、ビナフチル架橋ジインのアルキン末端部位について、アルコキシカルボニル基を有する内部ジイン **41b** とニトリル（**4a**）との反応は室温で進行し、中程度の収率でアザベンゾピセン **43ba** が得られた（式 3.6）。



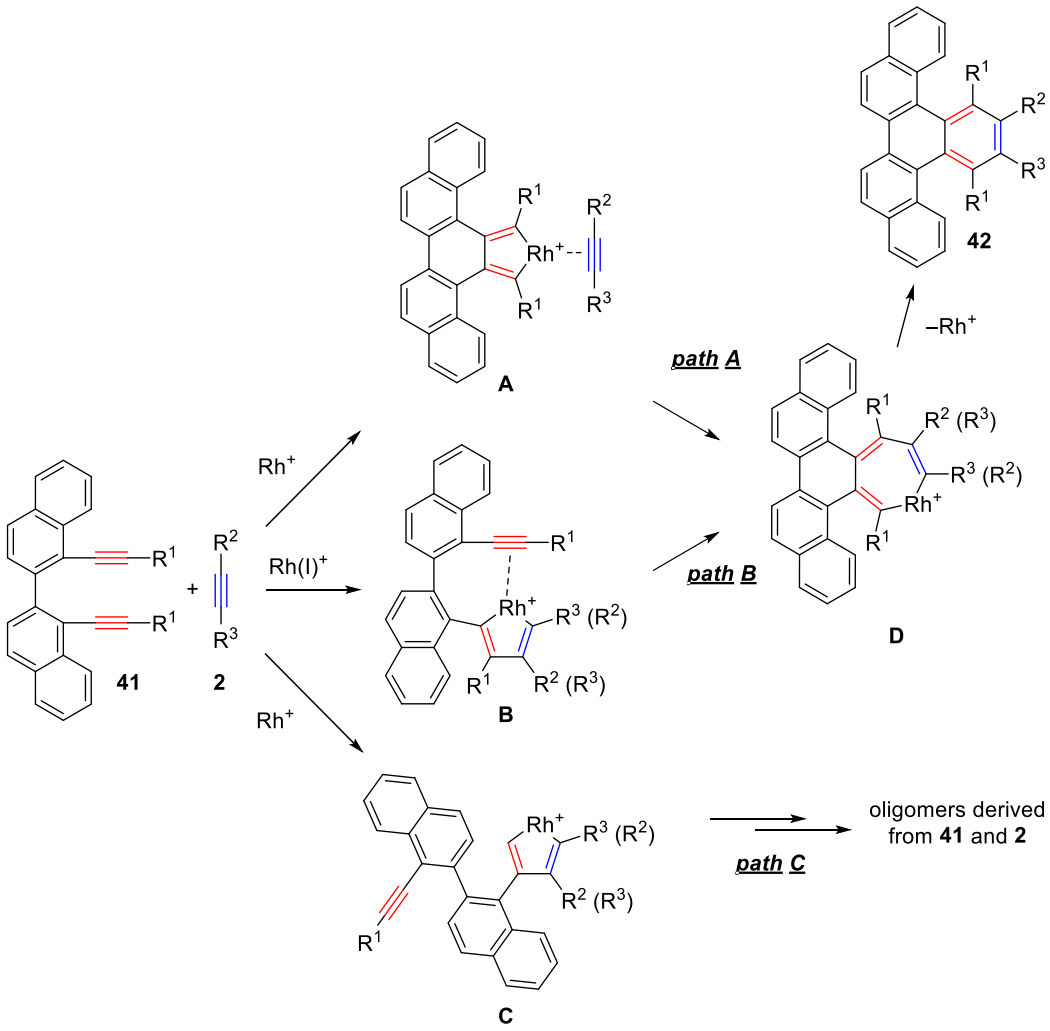
41a **4e** (5 equiv) <10% (3.5)



41b **4a** (1.1 equiv) **43ba** / 53% (3.6)

第三節　反応機構に関する考察

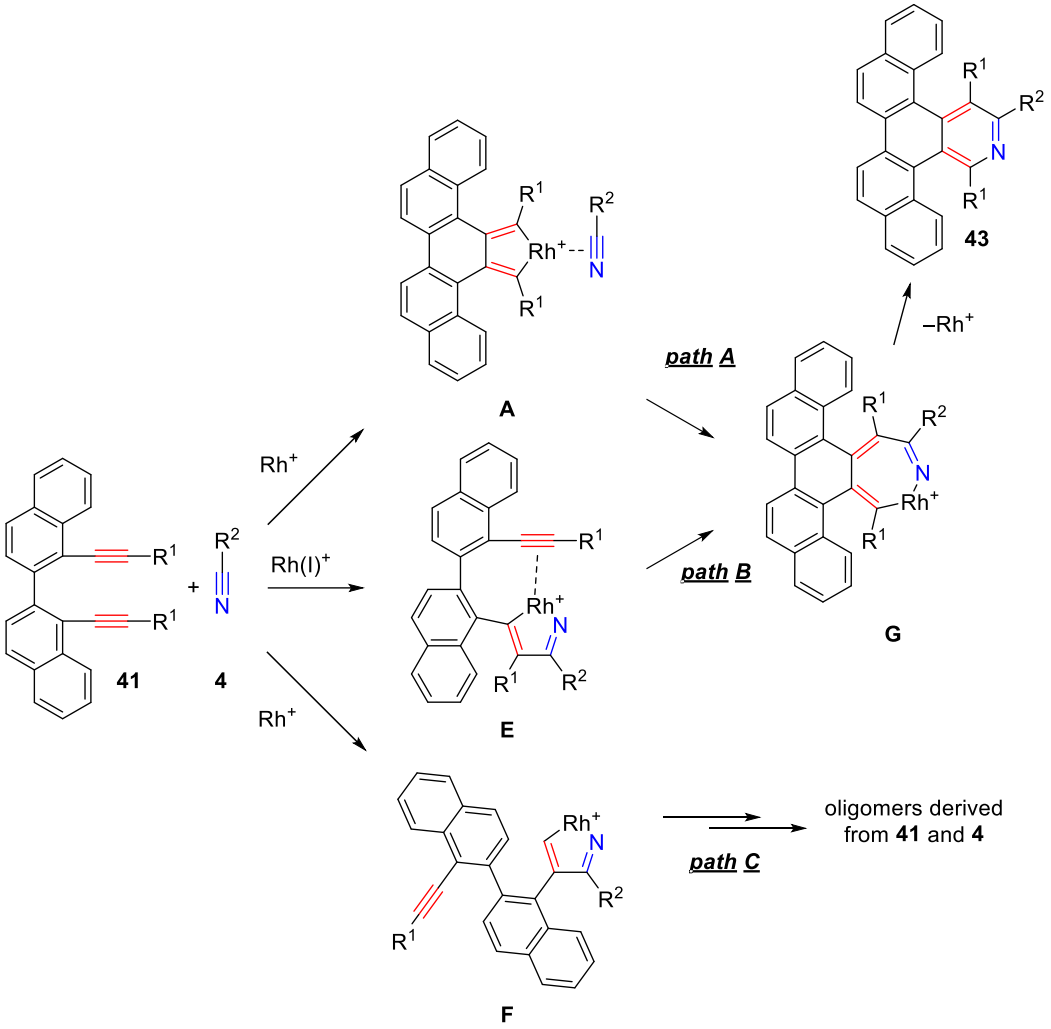
ベンゾピセンが生成する推定反応機構を以下に示す（Scheme 3.3）。基本的には、第一章第三節で示したトリフェニレンが生成する反応機構と同様であると考えている。まず 1,7-ジイン **41** がロジウムに酸化的環化することで中間体 **A** が生成する、または、1,7-ジイン **41** の片方のアルキン部位とアルキン **2** が酸化的環化することで中間体 **B** または **C** が生成する。中間体 **A** が生成した後、アルキン **2** がロジウムに配位しロジウムー炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでベンゾピセン **42** が生成していると考えられる。また、中間体 **B** が生成した場合は 1,7-ジイン **41** のもう片方のアルキン部位がロジウムに配位しロジウムー炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでベンゾピセン **42** が生成していると考えられる。一方、中間体 **C** が生成した場合はベンゾピセン **42** が得られず、副生成物としてオリゴマーが生成すると考えられる。なお、第一章のトリフェニレンの合成と同様に本反応においても主な副生成物はジイン **41** の二量体反応生成物であるため、主に Path A で反応が進行していると考えられる。



Scheme 3.3. Possible mechanism for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of diynes **41** and alkynes **2**.

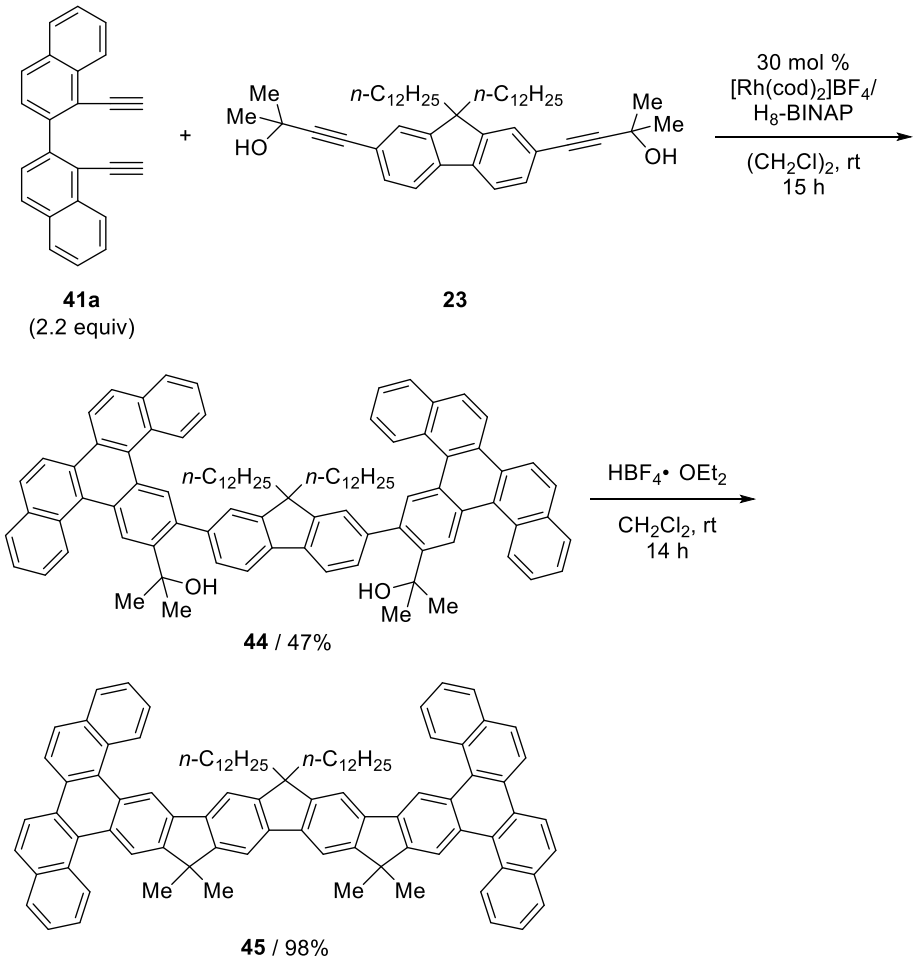
続いて、アザベンゾピセンが生成する推定反応機構を以下に示す（Scheme 3.4）。基本的には、第一章第三節で示したアザトリフェニレンが生成する反応機構と同様であると考えている。まず 1,7-ジイン **41** がロジウムに酸化的環化することで中間体 **A** が生成する、または、1,7-ジイン **41** の片方のアルキン部位とニトリル **4** が酸化的環化することで中間体 **E** または **F** が生成する。中間体 **A** が生成した後、ニトリル **4** がロジウムに配位しロジウム－炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでアザベンゾピセン **43** が生成していると考えられる。また、中間体 **E** が生成した場合は 1,7-ジイン **41** のもう片方のアルキン部位がロジウムに配位しロジウム－炭素結合に挿入してから、還元的脱離が進行することでアザベンゾピセン **43** が生成していると考えられる。一方、中間体 **F** が生成した場合はアザベンゾピセン **43** が得られず、副生成物としてオリゴマーが生成すると考えられる。なお、ニトリルが酸化的環化または挿入する際には、ニトリルの窒素原子がロジウムに配位するた

め、ロジウムー窒素結合が生成すると推定している。また、ベンゾピセンの合成と同様に本反応においても主な副生成物はジイン **41** の二量体反応生成物であるため、主に Path A で反応が進行していると考えられる。



Scheme 3.4. Possible mechanism for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of diynes **41** and nitriles **4**.

次に、本反応を用いてベンゾピセン骨格を有するラダー化合物の合成へと展開した（Scheme 3.5）。カチオン性ロジウム触媒存在下、ビナフチル架橋 1,7-ジイン **41a** とフルオレンで架橋されたプロパルギルアルコール **22** との[2+2+2]付加環化反応により **44** を合成した。続いて HBF_4•OEt_2 を用いたフリーデル・クラフツ反応による環化を行い、ベンゾピセン骨格を有するラダー化合物 **45** の合成に成功した。



Scheme 3.5. Synthesis of ladder molecule **45**.

第五節　ベンゾピセン、アザベンゾピセン誘導体とラダー化合物の光学特性

本章第二、四節で合成したベンゾピセン誘導体 **42**、アザベンゾピセン **43** 誘導体およびラダー化合物 **45** のクロロホルム溶液を用いて、紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率を測定した（Table 3.3、Figure 3.3–7）。

ベンゾピセン誘導体 **42** およびアザベンゾピセン誘導体 **43** はおおよそ 280 nm および 310–330 nm 程度に大きな極大吸収を示し、対応するトリフェニレン誘導体 **3** およびアザトリフェニレン誘導体 **5**（260–280 nm 程度）に比べ長波長シフトしていること、また無置換のベンゾピセンと同程度の極大吸収波長（283 および 316 nm）を示すことが明らかになった [1a)]。ベンゾピセン骨格を有するラダー化合物 **45** の極大吸収波長は 284、398、425 nm でありトリフェニレン骨格を有するラダー化合物 **24** の極大吸収波長（260、385、407 nm）に比べ、長波長シフトしていることが明らかになった。以上のことは対応するトリフェニレン誘導体 **3**、アザトリフェニレン誘導体 **5** およびラダー化合物 **24** に比べてベンゾピセン誘導体 **42**、アザベンゾピセン誘導体 **43** およびラダー化合物 **45** の共役系が伸長したことに起因すると考えられる [4)]。また、ベンゾピセン誘導体 **42** における置換基の効果として、電子供与基であるヒドロキシメチル基を有するベンゾピセン **42ag**（313 nm）、**42ak**（310 nm）に対して電子求引基であるエトキシカルボニル基を一つ有するベンゾピセン **42aa**（316 nm）、**42ad**（316 nm）では極大吸収波長が長波長シフトし、エトキシカルボニル基を二つ有する **42af**（320 nm）はより大きな長波長シフトが確認された。また、電子求引基を有するアザベンゾピセン **43ah**（321 nm）、**43aj**（327 nm）、**43aa**（322 nm）も電子求引基をもたない **43ag**（308, 318 nm）、**43ai**（309 nm）に比べて長波長シフトが見られ、その傾向がベンゾピセンに比べ顕著であった。これは電子求引基の導入により空軌道のエネルギー準位が低下したため、対応する遷移のエネルギーギャップが減少したためと考えられる。また、アザベンゾピセンにおいて極大吸収波長の長波長シフトが顕著であった理由については、電子不足なピリジン環上に空軌道が局在化しており、電子求引基との相互作用がより大きいためであると考えられる。一方、電子供与基であるメトキシフェニル基を有するアザベンゾピセン誘導体 **43ag** において HOMO-LUMO のエネルギーギャップに対応する最長波長吸収帯がアザベンゾピセンの中で最も長波長シフトし、そのエネルギーギャップが最も小さいことが示唆された。これはアザベンゾピセン誘導体 **43ag** がドナー／アクセプター構造をとっているためだと考えられる。以上のように適切に置換基を導入することで自在に HOMO-LUMO エネルギーギャップを変化させることができた。

蛍光スペクトルについて（Figure 3.4–5）、ベンゾピセン誘導体 **42** およびアザベンゾピセン誘導体 **43** はおおよそ 410–420 nm および 430–435 nm 程度に大きな極大蛍光を示し、対応するトリフェニレン誘導体 **3** およびアザトリフェニレン誘導体 **5**（360–380 nm 程度）に比

べ長波長シフトしていることが明らかになった。また、ベンゾピセン骨格を有するラダー化合物 **45** の極大蛍光波長は 432、460 nm でありトリフェニレン骨格を有するラダー化合物 **24** の極大蛍光波長（412、437 nm）に比べ、長波長シフトしていることが明らかになった。以上のことも極大吸収波長の長波長シフトの原因と同様、励起状態における π 軌道の伸長によるものと考えられる。また、置換基の効果として、極大吸収波長と同様に電子供与基を有するベンゾピセン **42ag**（408 nm）、**42ak**（406 nm）に比べ電子求引基を有するベンゾピセン **42aa**（415 nm）、**42ad**（417 nm）、**42af**（415 nm）は極大蛍光波長が長波長シフトを示した。一方、アザベンゾピセンにおいては極大吸収波長とは異なり、アザベンゾピセン骨格に電子求引基であるエトキシカルボニル基が直接結合したアザベンゾピセン **43aa**（408 nm）に比べフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、または 4-シアノフェニル基を有するアザベンゾピセン **43ag**（413 nm）、**43aj**（411 nm）、**43ah**（413 nm）の極大蛍光波長が長波長シフトを示し、さらに電子供与基である 4-メトキシフェニル基を有するアザベンゾピセン **43ag**（420 nm）が長波長シフトを示した。これは上述のようにアザベンゾピセン **43ag** がドナー／アクセプター構造を有しており、他のアザベンゾピセンに比べ、狭いエネルギーギャップを有するためだと考えられる。

蛍光量子収率に関して、ベンゾピセン誘導体 **42ad**（19.6%）、**42af**（16.6%）、**42ag**（9.2%）、は対応するトリフェニレン誘導体 **3ad**（9.9%）、**3af**（9.7%）、**3ag**（3.0%）に比べ高い値を示したものの、無置換のピセン [5]（40%、Figure 3.1）およびイミド部位を有するベンゾピセン（ジクロロメタン中 55–66%、Figure 3.1）[2]に比べ低い値を示した。トリフェニレン誘導体 **3** に比べベンゾピセン誘導体 **42** の蛍光量子収率が向上した理由の一つとして、励起状態における π 軌道の伸長が考えられる。実際にフェナセン類の蛍光量子収率はフェナントレン（31%）[6]、クリセン（36%）[6]、ピセン（40%）の順に共役系が伸長するにつれて向上する。一方、アザベンゾピセン誘導体 **43aa**（13.6%）は対応するアザトリフェニレン誘導体 **5aa**（11.7%）に比べわずかに高い蛍光量子収率を示したものの、アザベンゾピセン誘導体 **43ag**（15.6%）、**43ah**（16.6%）、**43aj**（20.8%）、**43ai**（15.0%）は対応するアザトリフェニレン誘導体 **5ag**（17.6%）、**5ah**（19.3%）、**5aj**（30.6%）、**5ai**（23.0%）に比べ低い蛍光量子収率を示した。アザベンゾピセン誘導体 **43aa** がアザトリフェニレン誘導体 **5aa** 比べ高い値を示したのは、上述したベンゾピセン誘導体と同様に励起状態における π 軌道の伸長が原因である考えられる。それに対しアザベンゾピセン誘導体 **43ag**、**43ah**、**43aj**、**43ai** の蛍光量子収率が低下した理由としては、共役構造の拡張が励起状態における π 軌道を効果的に伸長せず、逆に内部転換や項間交差を促進したことが考えられる。続いてベンゾピセン骨格を有するラダー化合物 **45**（85.5%）はトリフェニレン骨格を有するラダー化合物 **24**（88.1%）に比べわずかに低い蛍光量子収率を示した。これは共役系が拡張したものの励起状態における π 軌道が伸長せず、また一方で励起一重項準位が低下し近傍の励起三重項順位とのエネルギーギャップが近くなったことにより項間交差が促進されたためだと考えられる。またラダ

一化合物 **45** およびラダー化合物 **24** の固体状態での蛍光量子収率はそれぞれ 5.8 および 12.5%であり、溶液状態（85.5 および 88.1%）に比べラダー化合物 **45** の方がより低下した。その原因として、共役系の拡張によって分子間相互作用が強くなったことが考えられる。

以上のように、これまで報告されていなかった様々な置換基を有するベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の基本的な光学特性である極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率が明らかになった。また、第一章で述べたトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体と同様にベンゾピセンおよびアザベンゾピセン骨格に電子求引基および電子供与基を導入することで、上述の光学特性を自在に変化させることができた。

Table 3.3. Photophysical properties of representative benzopicenes **42**, azabenzopicenes **43** and ladder molecule **45**.[a]

Compound **42 (R_1, R_2)** or **43 (R)**	UV-absorption λ_{max} / nm	fluorescence λ_{max} / nm (excitation wavelength / nm)	ϕ_F (excitation wavelength / nm)
42aa (Me, CO_2Et)	282, 306, 316	415, 435 (320)	0.158 (320)
42ad (Ph, CO_2Et)	281, 316	417, 436 (320)	0.196 (320)
42af (CO_2Et, CO_2Et)	277, 320	415, 436 (320)	0.166 (320)
42ag (Ph, CH_2OH)	281, 313	408, 426 (320)	0.092 (310)
42ak (Me, CH_2OH)	280, 310	406, 424 (320)	0.101 (310)
43ag (Ph)	282, 308, 318	413, 433 (320)	0.156 (320)
43ah (4-$F_3CC_6H_4$)	281, 321	411, 433 (320)	0.166 (320)
43aj (4-NCC_6H_4)	280, 327	413, 435 (320)	0.208 (330)
43ai (4-$MeOC_6H_4$)	284, 309	420 (320)	0.150 (310)
43aa (CO_2Et)	275, 322	408, 430 (320)	0.136 (320)
45	284, 398, 425	432, 460 (410)	0.855 (400), 0.058 (370)[b]

[a] Measured in $CHCl_3$ at 25 °C. [b] In the solid state.

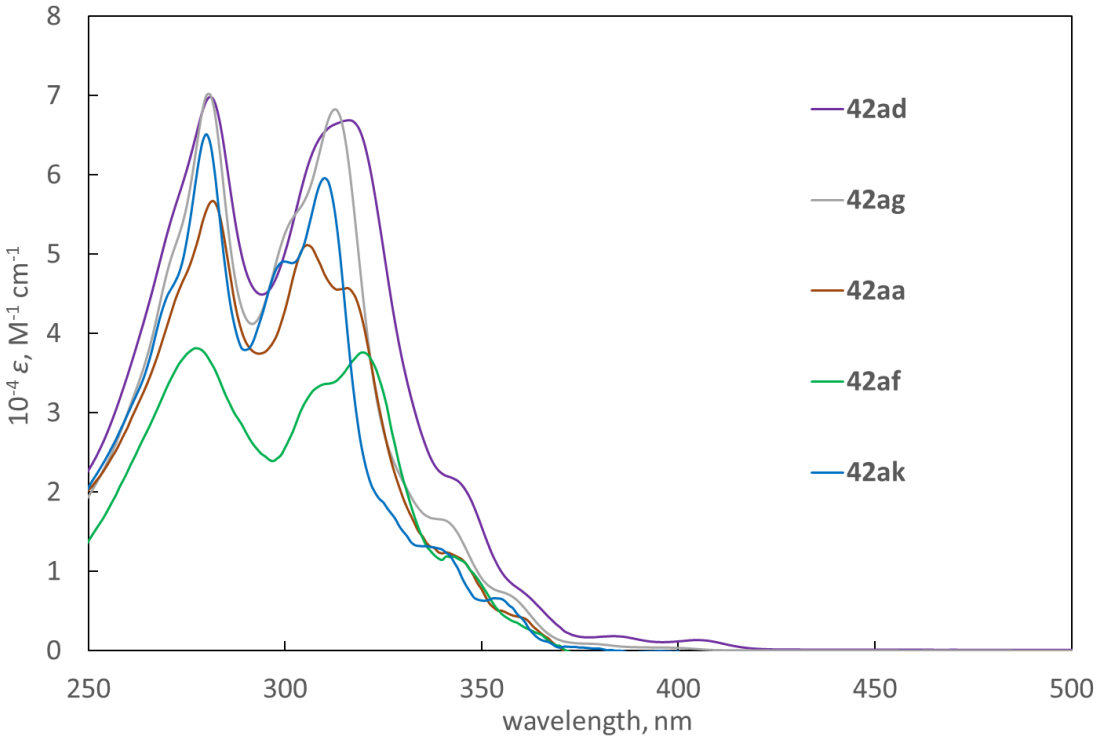


Figure 3.3. UV-Vis spectra of benzopicenes **42** in $CHCl_3$ at 25 °C.

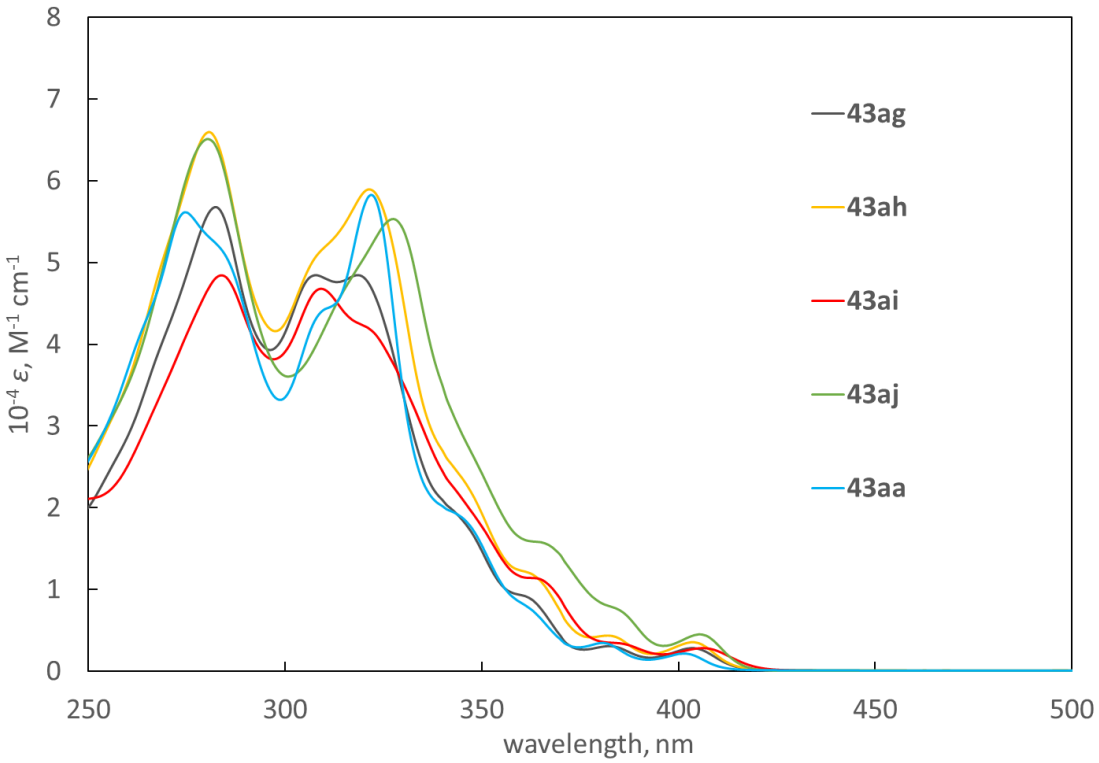


Figure 3.4. UV-Vis spectra of azabenzopicenes **43** in $CHCl_3$ at 25 °C.

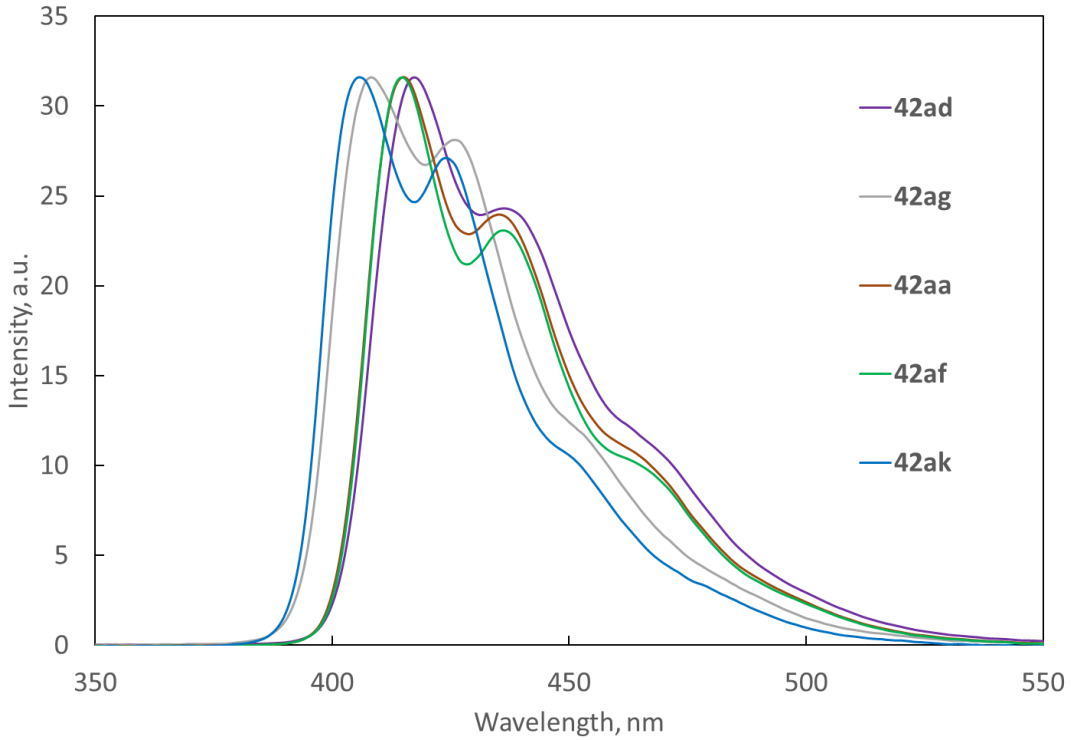


Figure 3.5. Normalized PL spectra of benzopicenes **42** in $CHCl_3$ at 25 °C.

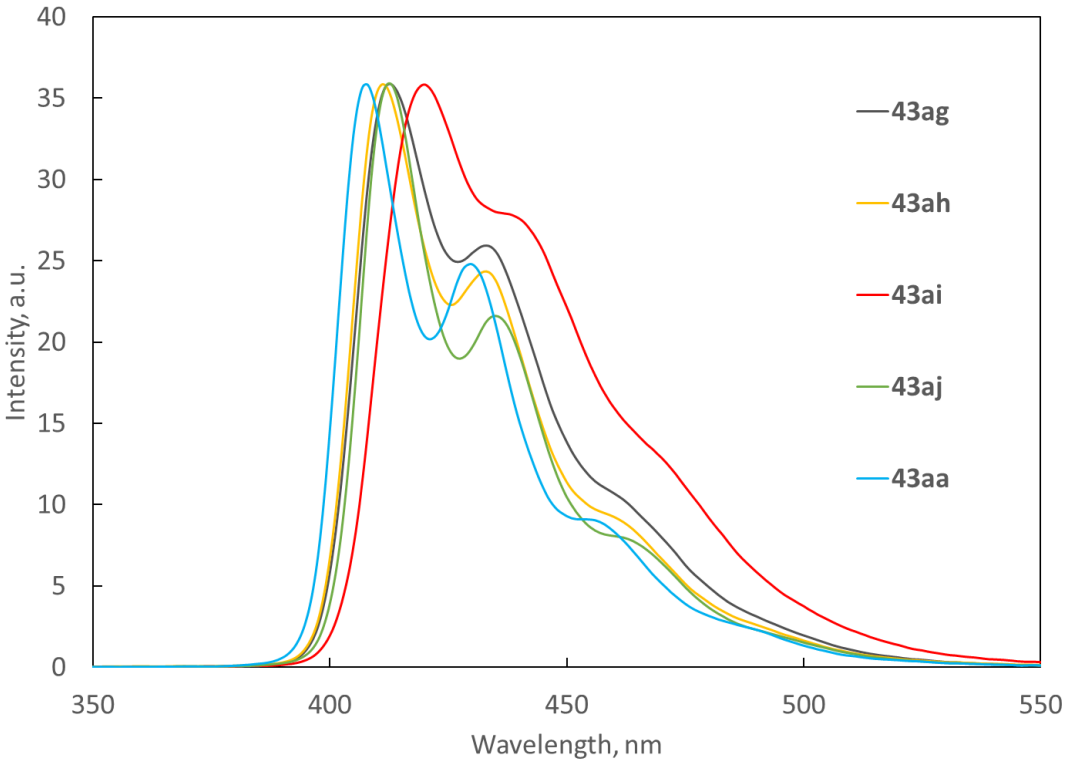


Figure 3.6. Normalized PL spectra of azabenzopicenes **43** in $CHCl_3$ at 25 °C.

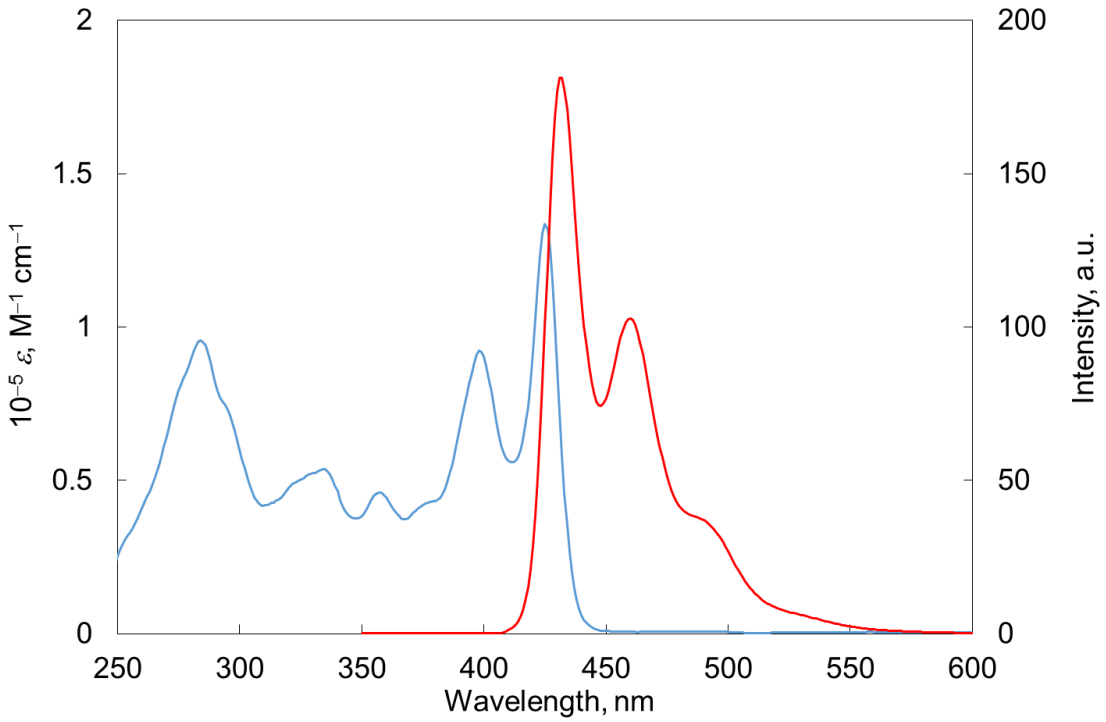


Figure 3.7. UV-Vis (blue) and PL (red) spectra of ladder molecule **45** at 1×10^{-6} M in $CHCl_3$ at 25 °C.

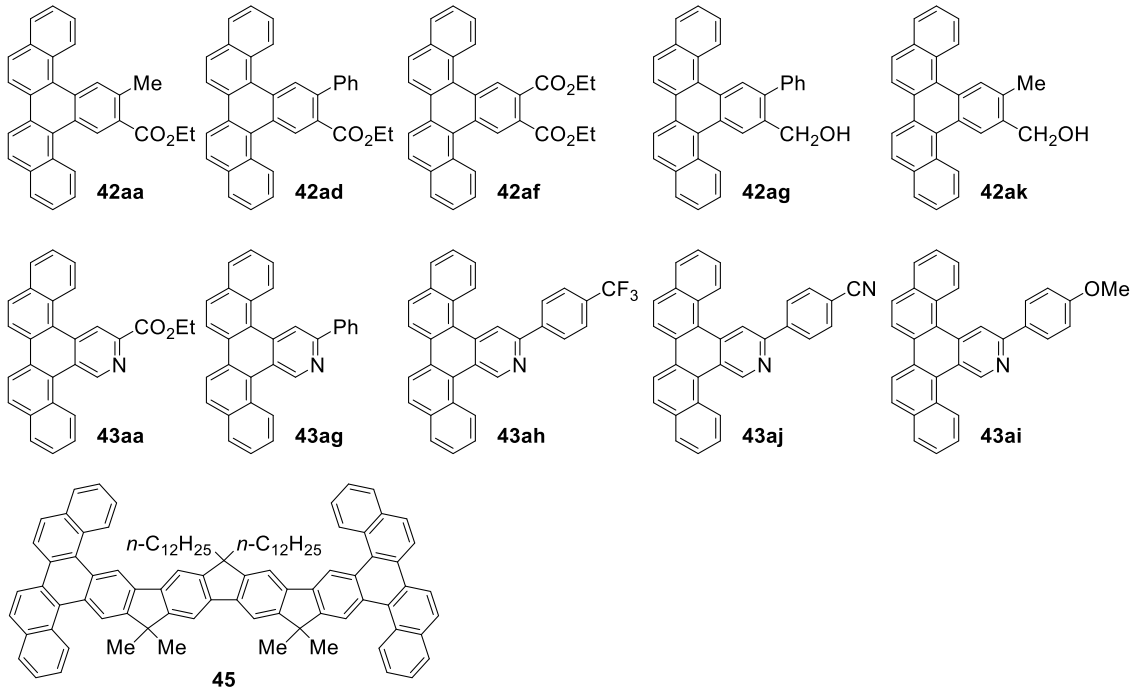
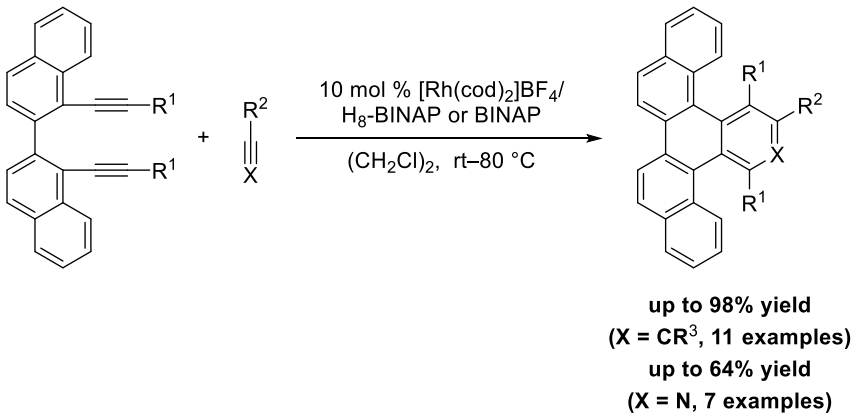


Figure 3.8. Structures of benzopicenes and azabenzopicenes.

第六節　まとめ

ビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応による、ベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の合成と応用について述べた。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP または BINAP 錯体触媒存在下、比較的温和な条件にてビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、中程度から良好な収率でベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体が得られることを見出した（第二節）。また、本反応を応用することでベンゾピセン骨格を有するラダー化合物を合成した（第四節）。さらに、合成したベンゾピセン誘導体、アザベンゾピセン誘導体およびラダー化合物の光学特性を測定したところ、置換基の導入によって極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率を変化させることができることを見出した（第五節）。



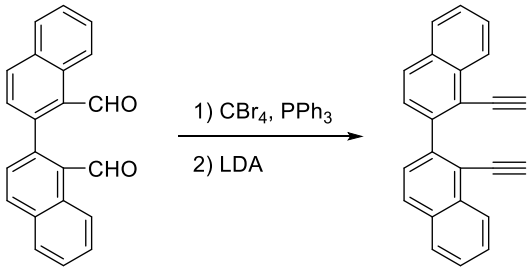
Experimental Section

I. General

Anhydrous CH_2Cl_2 was obtained from Aldrich (No. 27,099-7) or Wako (No. 041-32345) and used as received. Anhydrous $(CH_2Cl)_2$ (No. 28,450-5) was obtained from Aldrich and used as received. Solvents for the synthesis of substrates were dried over Molecular Sieves 4Å (Wako) prior to use. Dialdehyde **40**[7] were prepared according to the literatures. H_8-BINAP was obtained from Takasago International Corporation. ^1H and ^{13}C NMR data were collected on a Bruker AVANCE III HD 400 (400 MHz) at ambient temperature. HRMS data were obtained on a Bruker micrOTOF Focus II. UV–Vis absorption and fluorescence spectra were recorded on JASCO V-630 and JASCO FP-6200 spectrophotometers, respectively. Fluorescence quantum yields were obtained on a Hamamatsu Photonics, Absolute PL Quantum Yield Measurement System, C11347-01. All reactions were carried out under nitrogen or argon with magnetic stirring.

II. Synthesis of Diynes

1,1'-Diethynyl-2,2'-binaphthalene (41a)



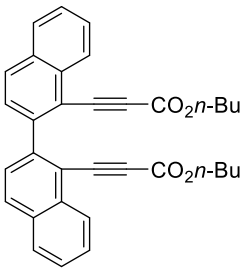
40 **41a**

To a solution of CBr_4 (879 mg, 2.65 mmol) in CH_2Cl_2 (25 ml) was added dropwise PPh_3 (1.39 g, 5.30 mmol) in CH_2Cl_2 (15 ml) at 0 °C, and the mixture was stirred for 15 min. To the resulting solution was added a solution of aldehyde **40**[1] (206 mg, 0.663 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) and the mixture was stirred at room temperature for 3 h. The mixture was concentrated and *n*-hexane/Et_2O (4:1) was added to the mixture. The mixture was filtered and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane/$CHCl_3$ = 5:1) to give tetrabromide. To a solution of the tetrabromide in THF (10 mL) was added a solution of LDA at −78 °C, which was prepared from diisopropylamine (0.697 mL, 4.93 mmol) in THF (10 mL) and *n*-BuLi (3.18 mL, 4.93 mmol, 1.55 M in *n*-hexane) at 0 °C. The mixture was gradually warmed up to −40 °C over 2 h. The reaction was quenched by water and extracted with Et_2O. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column

chromatography (eluent: *n*-hexane/EtOAc = 30:1) to give diyne **41a** (164 mg, 0.541 mmol, 82% yield).

Colorless solid; mp 144.2−146.1 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.50 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 4.1 Hz, 4H), 7.68−7.53 (m, 6H), 3.33 (s, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 143.1, 133.8, 132.4, 128.22, 128.20, 128.0, 127.2, 126.6, 118.7, 85.9, 80.5; HRMS (APCI) calcd for $C_{24}H_{15}$ $[M+H]^+$ 303.1168, found 303.1180.

Dibutyl 3,3'-([2,2'-binaphthalene]-1,1'-diyl)dipropiolate (41b)



To a stirred solution of **41a** (121 mg, 0.400 mmol) in THF (5 mL) was added dropwise *n*-BuLi (0.57 mL, 0.88 mmol, 1.55 M in *n*-hexane) at −78 °C for 30 min. To the resulting solution was slowly added a solution of *n*-butyl chloroformate (0.20 mL, 1.6 mmol) in THF (1 mL) at −78 °C, and the resulting mixture was stirred at room temperature for 16 h. The reaction was quenched by the addition of saturated aqueous NH_4Cl and extracted with Et_2O. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane/EtOAc = 20:1) to give **41b** (152 mg, 0.302 mmol, 76% yield).

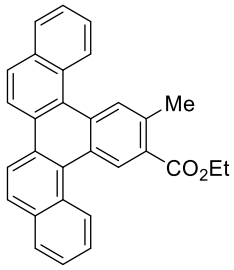
Pale yellow syrupy oil; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.46 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 7.73−7.65 (m, 4H), 7.61 (ddd, J = 8.2, 7.0, 1.2 Hz, 2H), 4.07 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 1.58−1.45 (m, 4H), 1.32−1.20 (m, 4H), 4.07 (t, J = 7.4 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 154.0, 144.0, 134.0, 132.5, 130.3, 128.4, 127.99, 127.96, 127.1, 126.3, 116.5, 89.0, 83.4, 65.8, 30.3, 19.0, 13.6; HRMS (ESI) calcd for $C_{34}H_{30}O_4Na$ $[M+Na]^+$ 525.2042, found 525.2038.

III. Synthesis and Characterization of Benzopicenes and Azabenzopicenes

Representative procedure for Rh-catalyzed [2+2+2] Cycloaddition: H_8-BINAP (3.2 mg, 0.0050 mmol) and $[Rh(cod)_2]BF_4$ (2.0 mg, 0.0050 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 and the mixture was stirred at room temperature for 10 min. H_2 was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 1 h, the resulting mixture was concentrated. To a solution of the residue and **2a** (0.055 mmol, 6.2 mg) in $(CH_2Cl)_2$ (1.1 mL) was added a solution of **41a** (15.1 mg, 0.0500 mmol) in $(CH_2Cl)_2$ (0.9 mL). The mixture was stirred at room temperature for 16 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative thin layer chromatography (TLC,

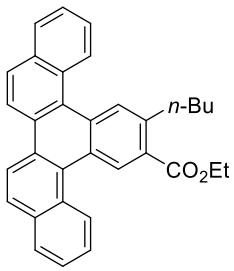
eluent: *n*-hexane/$CHCl_3$/toluene = 3:3:1) to give **42aa** (20.0 mg, 0.0482 mmol, 96% yield).

Ethyl 15-methylbenzo[*s*]picene-14-carboxylate (42aa)



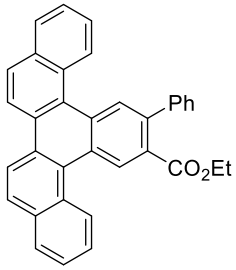
Colorless solid, mp 184.0–186.4 °C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.52 (s, 1H), 8.90 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.73 (s, 1H), 8.53 (dd J = 8.9, 2.0, 2H), 8.05–7.93 (m, 4H), 7.73–7.53 (m, 4H), 4.43 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.80 (s, 3H), 1.44 (t, J = 7.1 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 167.7, 136.6, 133.6, 133.4, 132.4, 132.3, 131.2, 129.8, 129.6, 129.0, 128.6, 128.20, 128.19, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.3, 126.41, 126.38, 126.2, 126.1, 120.6, 120.5, 60.9, 22.2, 14.4; HRMS (ESI) calcd for $C_{30}H_{22}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 437.1512, found 437.1513.

Ethyl 15-butylbenzo[*s*]picene-14-carboxylate (42ab)



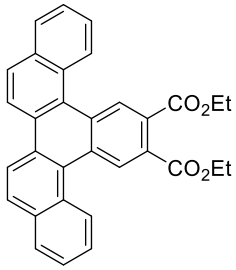
Colorless solid, mp 184.6–185.5 °C, 21.6 mg (94%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.50 (s, 1H), 8.94 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.76 (s, 1H), 8.55 (dd, J = 8.8, 4.9 Hz, 2H), 8.05–7.95 (m, 4H), 7.72–7.55 (m, 4H), 4.44 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 3.18 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 1.80–1.65 (m, 2H), 1.57–1.45 (m, 2H), 1.44 (q, J = 7.1 Hz, 3H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 167.9, 141.1, 133.6, 133.5, 132.5, 132.2, 130.7, 129.9, 129.6, 129.0, 128.6, 128.24, 128.23, 128.19, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.3, 126.5, 126.41, 126.39, 126.2, 126.1, 120.7, 20.6, 60.9, 34.5, 34.1, 22.8, 14.4, 14.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{33}H_{28}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 479.1982, found 479.1980.

Ethyl 15-phenylbenzo[*s*]picene-14-carboxylate (42ad)



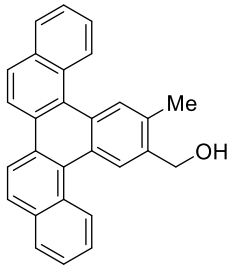
Colorless solid, mp 164.0–166.4 °C, 22.0 mg (92%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.47 (s, 1H), 8.99 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.94 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.92 (s, 1H), 8.56 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.05–7.98 (m, 3H), 7.98 (d, J = 7.8, 1H), 7.72 (ddd, J = 8.3, 6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.67–7.53 (m, 3H), 7.51–7.33 (m, 5H), 4.18 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.05 (t, J = 7.1 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 168.8, 141.7, 139.4, 133.6, 133.4, 131.7, 131.6, 131.0, 129.8, 129.6, 129.0, 128.9, 128.77, 128.75, 128.7, 128.3, 128.23, 128.15, 128.1, 128.0, 127.14, 127.11, 126.72, 126.67, 126.3, 126.2, 120.6, 120.5, 61.1, 13.7; HRMS (ESI) calcd for $C_{35}H_{24}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 499.1669, found 499.1676.

Diethyl benzo[*s*]picene-14,15-dicarboxylate (42af)



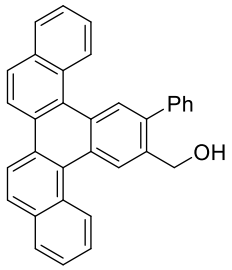
A $(CH_2Cl)_2$ solution of **41a** and **2f** was added dropwise to a $(CH_2Cl)_2$ solution of the Rh catalyst. Colorless solid, mp 176.2–177.5 °C, 16.2 mg (68%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.32 (s, 2H), 8.91 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.08 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.04 (d, J = 7.9 Hz, 2H),7.73 (d, J = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 2H), 7.69–7.62 (m, 2H), 4.45 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 1.42 (t, J = 7.2 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 167.9, 133.5, 131.0, 130.5, 129.6, 129.2, 129.0, 128.9, 128.3, 128.0, 127.0, 126.7, 126.5, 120.5, 61.7, 14.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{24}O_4Na$ $[M+Na]^+$ 495.1567, found 495.1564.

(15-Methylbenzo[*s*]picen-14-yl)methanol (42ak)



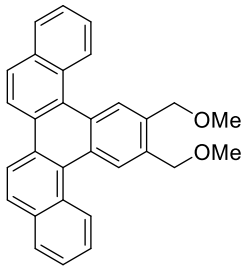
Colorless solid, mp 270 °C (dec.), 16.8 mg (90%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.93 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.60 (dd, J = 9.0, 2.6 Hz, 2H), 8.07–7.96 (m, 4H), 7.72–7.57 (m, 4H), 4.31 (s, 2H), 2.60 (s, 3H), 1.68 (br, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 137.1, 134.4, 133.52, 133.48, 130.3, 129.9, 129.8, 129.7, 128.7, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 127.5, 127.4, 127.0, 126.2, 126.1, 126.00, 125.97, 120.74, 120.70, 64.1, 19.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{28}H_{20}O$ [M] 372.1509, found 372.1504.

(15-Phenylbenzo[*s*]picen-14-yl)methanol (42ag)



Colorless solid, mp 224.5–226.5 °C, 20.0 mg (92%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.12 (s, 1H), 9.06 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.95 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.87 (s, 1H), 8.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.11–7.91 (m, 4H), 7.75–7.33 (m, 9H), 4.84 (s, 2H), 1.73 (br, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 140.7, 139.4, 136.3, 133.6, 133.5, 130.4, 129.82, 129.80, 129.7, 129.6, 129.4, 128.9, 128.5, 128.3, 128.21, 128.16, 128.15, 128.1, 128.0, 127.4, 127.22, 127.15, 126.43, 126.42, 126.1, 126.0, 120.69, 120.67, 63.7; HRMS (ESI) calcd for $C_{33}H_{22}ONa$ $[M+Na]^+$ 457.1563, found 457.1546.

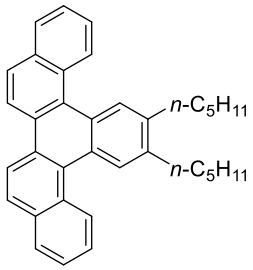
14,15-Bis(methoxymethyl)benzo[*s*]picene (42al)



Colorless solid, mp 133.5–136.0 °C, 15.7 mg (75%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.0 (d, J = 8.4

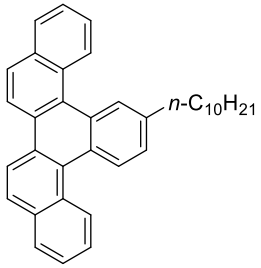
Hz, 2H), 8.96 (s, 2H), 8.5 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.04–7.98 (m, 4H), 7.68 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 2H), 7.64–7.57 (m, 2H), 4.77 (s, 4H), 3.47 (s, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 134.4, 133.5, 129.8, 129.7, 129.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 127.2, 126.3, 126.0, 120.7, 72.7, 58.3; HRMS (ESI) calcd for $C_{30}H_{24}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 439.1669, found 439.1658.

14,15-Dipentylbenzo[*s*]picene (42am)



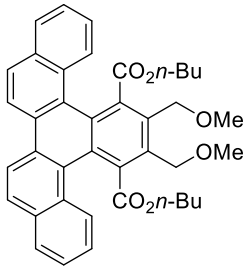
Colorless solid, mp 107.4–108.8 °C, 14.1 mg (60%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.61 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.05–7.97 (m, 4H), 7.67 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 2H), 7.61 (ddd, *J* = 8.0, 6.8, 1.2 Hz, 2H), 2.86 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 1.82–1.71 (m, 4H), 1.56–1.38 (m, 8H), 0.96 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 139.4, 133.5, 129.9, 129.1, 128.5, 128.4, 128.1, 127.5, 127.4, 127.2, 125.9, 125.8, 120.8, 33.0, 32.0, 31.0, 22.7, 14.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{36}H_{36}$ [M] 468.2817, found 468.2803.

14-Decylbenzo[*s*]picene (42am)



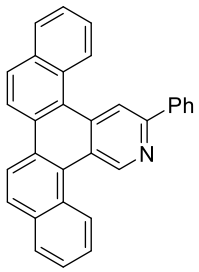
Pale yellow syrupy oil, 20.9 mg (89%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.99 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.73 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 8.58 (dd, *J* = 9.0, 3.3 Hz, 2H), 8.04–7.93 (m, 4H), 7.69–7.55 (m, 4H), 7.45 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 2.84 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.81–1.70 (m, 2H), 1.48–1.18 (m, 14H), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 140.9, 133.51, 133.49, 130.3, 129.9, 129.8, 129.1, 128.42, 128.37, 128.34, 128.13, 128.09, 127.8, 127.6, 127.5, 127.4, 127.34, 127.32, 127.0, 126.00, 125.97, 125.90, 125.86, 120.74, 120.70, 36.3, 31.9, 31.6, 29.7, 29.6, 29.4, 29.4, 22.7, 14.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{36}H_{36}$ [M] 468.2812, found 468.2804.

Dibutyl 14,15-bis(methoxymethyl)benzo[*s*]picene-13,16-dicarboxylate (42bl)



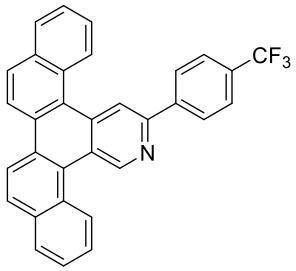
A $(CH_2Cl)_2$ solution of **41b** and **2l** was added dropwise to a $(CH_2Cl)_2$ solution of the Rh catalyst. Yellow amorphous, 30.4 mg (98%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.43 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.36–8.27 (m, 2H), 8.03 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.94–7.87 (m, 2H), 7.57–7.47 (m, 4H), 5.06 (d, J = 10.6 Hz, 2H), 4.77 (d, J = 10.7 Hz, 2H), 3.55 (dt, J = 10.6, 6.3 Hz, 2H), 3.43 (s, 6H), 2.82 (br, 2H), 1.08–0.81 (m, 8H), 0.72 (d, J = 7.2 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 169.2, 135.9, 135.3, 132.0, 130.5, 129.3, 128.8, 128.74, 128.67, 126.8, 126.6, 126.1, 125.7, 119.7, 67.6, 65.1, 58.6, 29.8, 18.8, 13.6; HRMS (ESI) calcd for $C_{40}H_{40}O_6Na$ $[M+Na]^+$ 639.2717, found 639.2701.

15-Phenyldinaphtho[1,2-*f*:2',1'-*h*]isoquinoline (43ag)



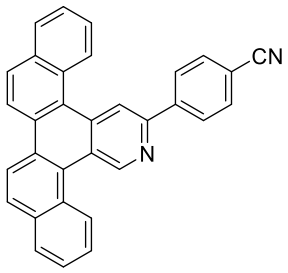
Colorless solid, mp 278.7–280.2 °C, 7.2 mg (36%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.24 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 9.01 (t, J = 8.7 Hz, 2H), 8.62 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 8.61 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 8.16–8.01 (m, 4H), 7.82–7.61 (m, 4H), 7.55 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 7.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 153.0, 151.8, 139.7, 135.1, 133.7, 133.5, 130.1, 129.8, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 128.55, 128.52, 128.34, 128.28, 127.6, 127.1, 126.8, 126.7, 126.5, 126.1, 125.5, 124.0, 120.7, 120.6, 117.4; HRMS (ESI) calcd for $C_{31}H_{20}N$ $[M+H]^+$ 406.1590, found 406.1577.

15-[4-(Trifluoromethyl)phenyl]dinaphtho[1,2-*f*:2',1'-*h*]isoquinoline (43ah)



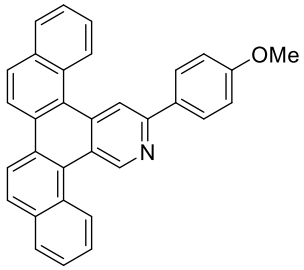
Colorless solid, mp 264.1–265.6 °C, 15.1 mg (64%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.2 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.96 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.68–8.57 (m, 2H), 8.29 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.18–8.03 (m, 4H), 7.83–7.65 (m, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 151.9, 151.2, 142.9, 134.9, 133.7, 133.5, 131.1, 130,4, 130.4, 130.2, 130.1, 130.0, 129.7, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 127.4, 127.19, 127.16, 127.0, 126.8, 126.6, 125.9, 125.85, 125.81, 125.77, 125.7, 125.3, 124.4, 123.0, 120.6, 120.5, 117.9; HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{19}F_3N$ $[M+H]^+$ 474.1464, found 474.1446.

4-(Dinaphtho[1,2-*f*:2',1'-*h*]isoquinolin-15-yl)benzonitrile (43aj)



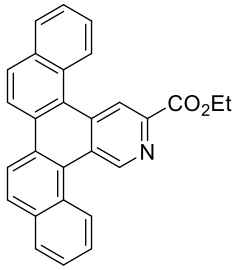
Colorless solid, mp >300 °C, 12.3 mg (57%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.17 (s, 1H), 9.11 (s, 1H), 8.95–8.85 (m, 2H), 8.594 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 8.586 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 8.25 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.17–8.02 (m, 4H), 7.85–7.63 (m, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 152.0, 150.4, 143.7, 134.8, 133.6, 133.5, 132.7, 130.2, 130.1, 129.6, 129.00, 128.95, 128.7, 128.4, 127.4, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.7, 125.7, 125.2, 124.6, 120.6, 120.5, 119.0, 118.1, 112.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{19}N_2$ $[M+H]^+$ 431.1543, found 431.1537.

15-(4-Methoxyphenyl)dinaphtho[1,2-*f*:2',1'-*h*]isoquinoline (43ai)



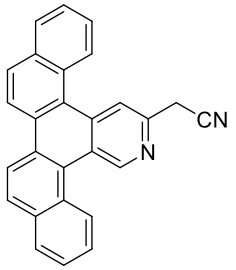
Pale yellow solid, mp 237.8–238.6 °C, 5.2 mg (24%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.2 (s, 1H), 9.10 (s, 1H), 9.06–8.95 (m, 2H), 8.67–8.56 (m, 2H), 8.20–8.02 (m, 6H), 7.81–7.62 (m, 4H), 7.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.90 (s, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 160.5, 152.8, 151.6, 135.1, 133.7, 133.5, 132.3, 130.1, 129.9, 129.7, 129.1, 128.6, 128.5, 128.33, 128.31, 128.26, 128.2, 127.6, 127.0, 126.8, 126.6, 126.4, 126.2, 125.5, 123.6, 120.7, 120.6, 116.4, 114.3, 55.4; HRMS (ESI) calcd for $C_{32}H_{22}NO$ $[M+H]^+$ 436.1701, found 436.1691.

Ethyl dinaphtho[1,2-*f*:2',1'-*h*]isoquinoline-15-carboxylate (43aa)



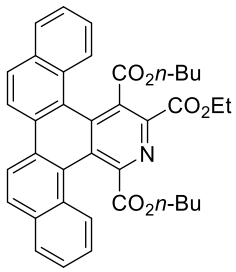
Colorless solid, mp 226.3–228.6 °C, 10.8 mg (54%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.26 (s, 1H), 9.64 (s, 1H), 8.98–8.86 (m, 2H), 8.61 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.17–8.09 (m, 2H), 8.06 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.83–7.63 (m, 4H), 4.59 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.53 (t, J = 7.1 Hz, 3H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 165.9; 151.9, 143.4, 134.2, 133.5, 133.4, 130.4, 130.2, 129.7, 129.51, 129.47, 129.0, 128.5, 128.4, 127.7, 127.5, 127.2, 127.0, 126.8, 126.7, 125.4, 125.3, 123.6, 120.5, 120.4, 62.0, 14.5; HRMS (ESI) calcd for $C_{28}H_{19}NNaO_2$ $[M+Na]^+$ 424.1313, found 424.1298.

2-(Dinaphtho[1,2-*f*:2',1'-*h*]isoquinolin-15-yl)acetonitrile (43ac)



Pale brown solid, mp 241.4–242.6 °C, 9.8 mg (53%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 10.10 (s, 1H), 8.89 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.85 (s, 1H), 8.61 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.18–8.02 (m, 4H), 7.83–7.63 (m, 4H), 4.16 (s, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 152.2, 145.9, 135.1, 133.6, 133.4, 130.34, 130.28, 129.5, 129.0, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.4, 127.3, 127.1, 126.81, 126.76, 125.5, 124.7, 124.3, 120.5, 119.3, 117.3, 26.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{27}H_{17}N_2$ $[M+H]^+$ 369.1392, found 369.1386.

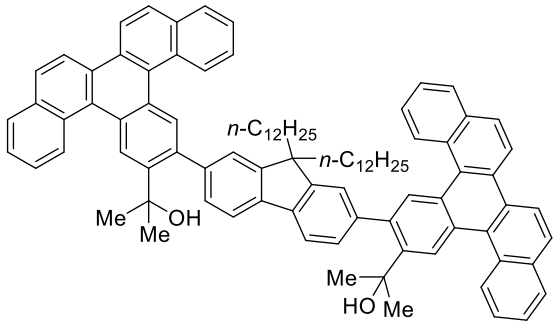
13,16-Dibutyl 15-ethyl dinaphtho[1,2-*f*:2',1'-*h*]isoquinoline-13,15,16-tricarboxylate (43ba)



Yellow amorphous, 16.1 mg (53%); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.62–8.48 (m, 2H), 8.41 (d, J =

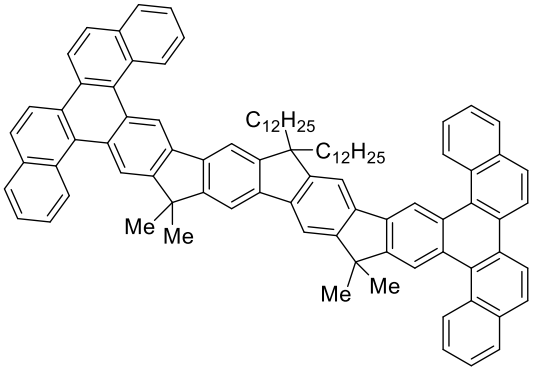
8.0 Hz, 1H), 8.35–8.27 (m, 1H), 8.17 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.04–7.95 (m, 2H), 7.69–7.54 (m, 4H), 4.59–4.40 (m, 2H), 3.75 (br, 2H), 3.25 (br, 2H), 1.45 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.22–0.86 (m, 8H), 0.83–0.68 (m, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 167.0, 166.7, 153.1, 147.2, 133.4, 132.2, 131.9, 131.4, 131.2, 130.99, 130.97, 130.2, 129.8, 127.8, 127.6, 127.4, 127.1, 127.0, 126.8, 126.7, 126.0, 124.3, 123.4, 119.8, 11.7, 66.1, 62.5, 29.81, 29.78, 18.9, 18.8, 14.1, 13.65, 13.6; HRMS (ESI) calcd for $C_{38}H_{35}O_6NNa$ $[M+Na]^+$ 624.2362, found 624.2350.

2,2'-[(9,9-Didodecyl-9*H*-fluorene-2,7-diyl)bis(benzo[*s*]picene-15,14-diyl)]bis(propan-2-ol) (44)



H_8-BINAP (5.7 mg, 0.0090 mmol) and $[Rh(cod)_2]BF_4$ (3.7 mg, 0.0090 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 and the mixture was stirred at room temperature for 10 min. H_2 was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 50 min, the resulting mixture was concentrated. To a solution of the residue and **41a** (20.0 mg, 0.0300 mmol) in $(CH_2Cl)_2$ (0.8 mL) was added a solution of **22** (20.0 mg, 0.0660 mmol) in $(CH_2Cl)_2$ (1.2 mL). The mixture was stirred at room temperature for 15 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (eluent: *n*-hexane/CH_2Cl_2 = 1:3) to give **5** (17.8 mg, 0.0140 mmol, 47% yield). Pale yellow solid, mp 130 °C (dec.); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.36 (s, 2H), 9.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 9.04–8.96 (m, 2H), 8.80 (s, 2H), 8.66 (dd, *J* = 9.1, 2.8 Hz, 2H), 8.13–7.95 (m, 8H), 7.82 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.78–7.70 (m, 2H), 7.69–7.62 (m, 2H), 7.58–7.44 (m, 8H), 2.14–1.92 (m, 6H), 1.65 (s, 12H), 1.31–1.00 (m, 36H), 0.90–0.72 (m, 10H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 150.6, 144.6, 142.7, 139.9, 138.9, 133.6, 133.5, 132.5, 129.9, 129.8, 129.2, 128.7, 128.3, 128.21, 128.18, 128.1, 128.0, 127.9, 127.5, 126.8, 126.7, 126.4, 126.2, 126.1, 126.0, 124.7, 120.79, 120.76, 119.3, 74.4, 55.4, 40.6, 32.7, 31.9, 30.3, 29.7, 29.64, 29.62, 29.56, 29.3, 24.2, 22.7, 14.1, 1.0; HRMS (ESI) calcd for $C_{95}H_{98}O_2Na$ $[M+Na]^+$ 1293.7459, found 1293.7457.

Ladder Molecule 45



Tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (5.3 μL, 6.3 mg, 0.039 mmol) was added to a stirred solution of **44** (8.2 mg, 0.0064 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL), and the mixture was stirred at room temperature for 14 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (eluent: *n*-hexane/CH_2Cl_2 = 10:1) to give **45** (7.8 mg, 0.0063 mmol, 98% yield). Yellow solid, mp 155 °C (dec.); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 9.31 (s, 2H), 9.26 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 9.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 9.00 (s, 2H), 8.69–8.61 (m, 4H), 8.13–8.01 (m, 8H), 7.90 (s, 2H), 7.86–7.80 (m, 4H), 7.77–7.60 (m, 6H), 2.22–2.10 (m, 4H), 1.75 (s, 12H), 1.20–0.99 (m, 36H), 0.82–0.71 (m, 10H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 153.8, 152.5, 151.1, 141.5, 138.6, 138.2, 133.7, 130.15, 130.07, 130.05, 129.8, 128.6, 128.4, 128.3, 128.24, 128.21, 128.15, 127.60, 127.58, 127.5, 127.4, 126.2 126.1, 126.0, 125.9, 122.9, 120.8, 119.7, 114.7, 113.8, 54.8, 46.8, 41.0, 31.8, 30.1, 29.63, 29.58, 29.57, 29.52, 29.4, 29.2, 28.0, 23.9, 22.6, 14.0; HRMS (APCI) calcd for $C_{95}H_{95}$ $[M+H]^+$ 1235.7428, found 1235.7411.

引用文献

1) (a) Clar, E.; Mcandrew B. A.; Stephen J. F. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5465. (b) Tang, X.-Q.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem*. **1995**, *60*, 3568. (c) Harvey, R. G.; Zhang, J.-T.; Luna, E.; Pataki, J. *J. Org. Chem*. **1998**, *63*, 6405. (d) Krebs, F. C.; Jørgensen, M.; Larsen, M. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 8758. (e) Zhang, F.-J.; Cortez, C.; Harvey, R. G. *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 3952. (f) Wang, L.; Shevlin, P. B. *Org. Lett*. **2000**, *2*, 3703. (g) Amsharov, K. Y.; Kabdulov, M. A.; Jansen, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4594.
2) Wu, D.; Ge, H.; Chen, Z.; Liang, J.; Huang, J.; Zhang Y.; Chen, X.; Meng, X.; Liu, S. H.; Yin J. *Org. Biomol. Chem*. **2014**, *12*, 8902.
3) Mandadapu, A. K.; Dathi, M. D.; Arigela, R. K.; Kundu, B. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8207.
4) Zhang, J. J.; Smith, Z. C.; Thomas, S. W. *J. Org. Chem*. **2014**, *79*, 10081.
5) Sakai, H.; Kubota, T.; Yuasa, Junpei.; Araki, Y.; Sakanoue, T.; Takenobu, T.; Wada, T.; Kawai, T.; Hasobe, T. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7860.
6) Nijegorodov, N. I.; Downey, W. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5639.
7) Xia, Y.; Liu, Z.; Xiao, Q.; Qu, P.; Ge, R.; Zhang, Y.; Wang, J. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2012**, *51*, 5714.

第四章　ビナフチル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性

第一節　緒言

序論で述べたように、中野、野崎らが報告したフェナントレン骨格を有する[7]ヘリセンおよび筆者の所属する研究室で報告したトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセンの円偏光発光特性を示す g_{lum} 値はそれぞれ 0.0030–0.0025、0.030–0.032 であり、ヘリセンのらせん構造の外側に張り出したベンゼン環が円偏光発光特性を向上させていると考えられた [1,2]。さらに第二章で述べたように、シラ[7]ヘリセンにおいてもらせん骨格外側に拡張されたベンゼン環が円偏光発光特性の向上に寄与していることが示唆された。また、ベンゼン環のみからなるヘリセンのらせん骨格を形成する環員数が多くなれば、旋光度および円偏光二色性の g_{abs} 値が大きくなることも知られている [3]。そこで筆者は、らせん構造の外側にさらに張り出したベンゼン環およびヘリセンのらせん骨格の環員数が円偏光発光特性に与える影響を明らかにするため、それぞれひとつのベンゼン環で拡張したベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンを合成することとした（Figure 4.1）。

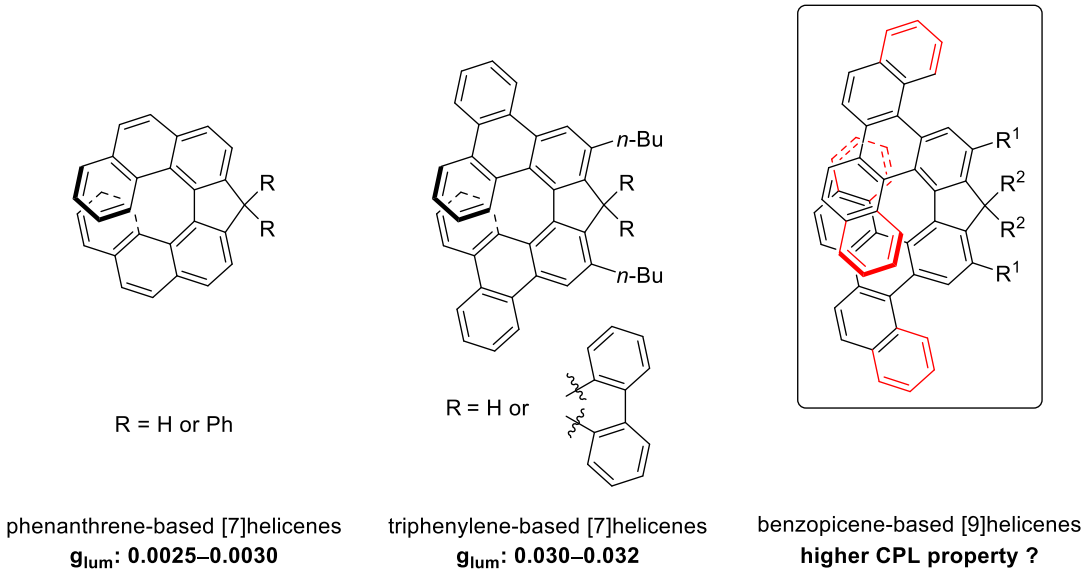
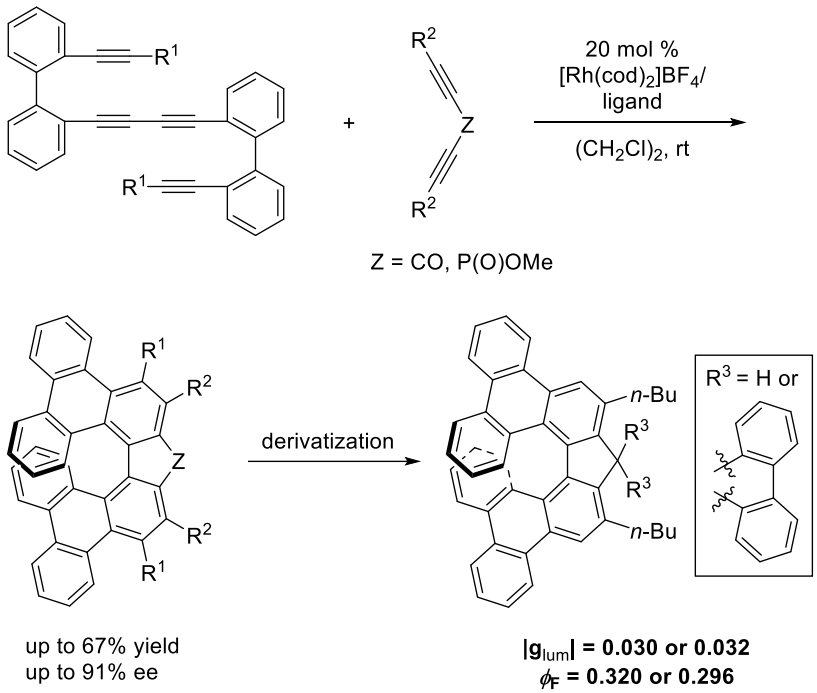


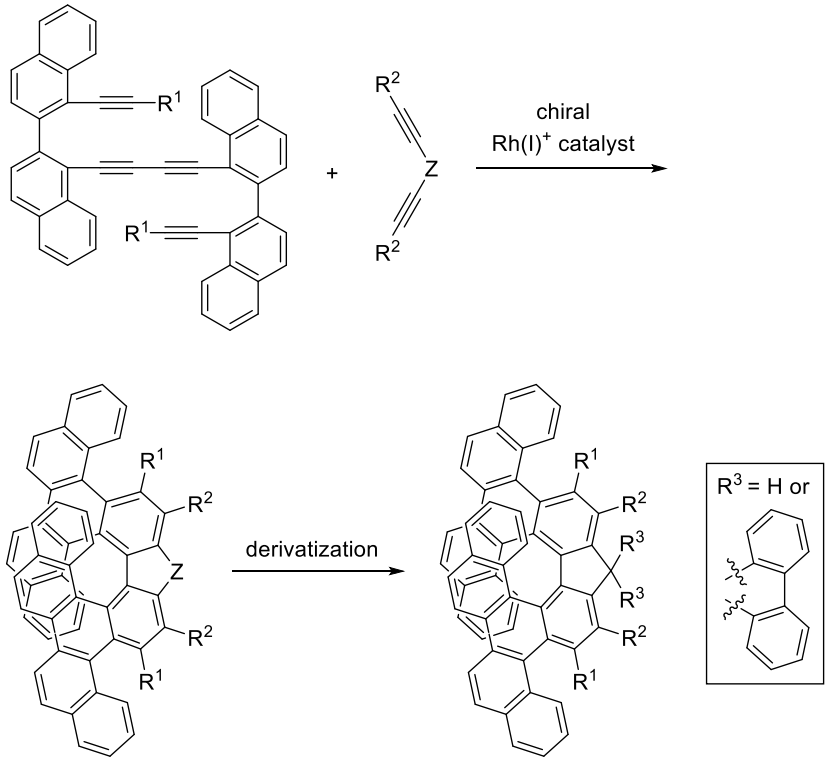
Figure 4.1. Structure-property relationship of helicenes.

第三章で述べたように、カチオン性ロジウム触媒を用いたビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンの[2+2+2]付加環化反応により多置換ベンゾピセン誘導体が合成できることを見出した。また筆者の所属する研究室ではカチオン性ロジウム触媒を用いたビフェニル架橋テトラインと 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応による上述のトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセンの不斉合成を報告している（Scheme 4.1）。そこで、ビフェニル架橋テトラインの代わりにビナフチル架橋テトラインを本反応に用いることで、上記のベンゾピセン骨格を

有する[9]ヘリセンの不斉合成が可能となると考えた（Scheme 4.2）。[7]ヘリセンに比べ[9]ヘリセンはらせんの重なりが大きく立体障害が増加するため[4]、合成することが困難になり不斉合成例もより少数に限られている。したがって、本研究は極めて挑戦的な課題であると言える。



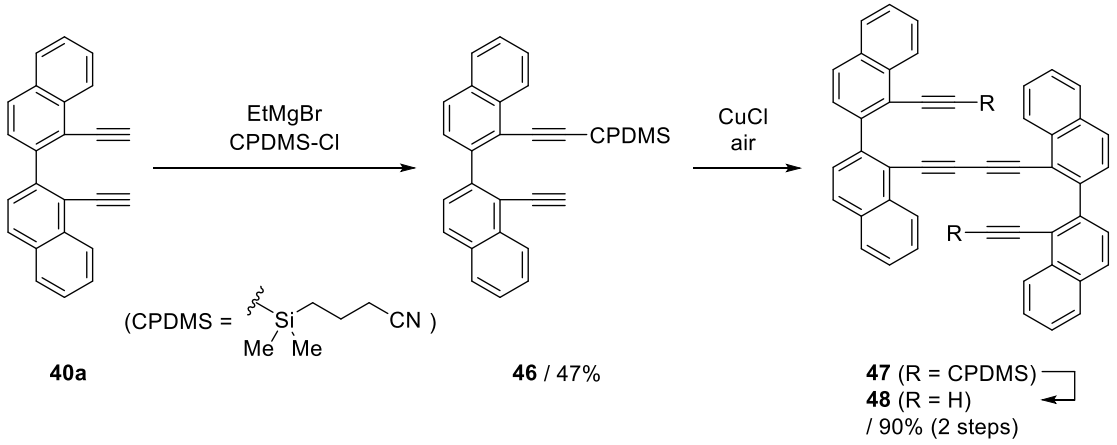
Scheme 4.1. Synthesis and derivatization of triphenylene-based [7]helicenes.



Scheme 4.2. Synthesis and derivatization of benzopicene-based [9]helicenes.

第二節　反応基質の合成と反応条件の検討

まず、ビナフチル架橋テトラインを以下の手法により合成した。ビナフチル架橋 1.7-ジイン **41a** に *n*-ブチルリチウムを作用させ、ひとつのアルキン部位をシアノプロピルジメチルシリル基で保護し、引き続く銅触媒によるグレーサーカップリングによってテトライン **47** を得た。続いて炭酸カリウムによりシリル基の脱保護を行い目的の末端アルキン部位を有するテトライン **48** を合成した（Scheme 4.3）。

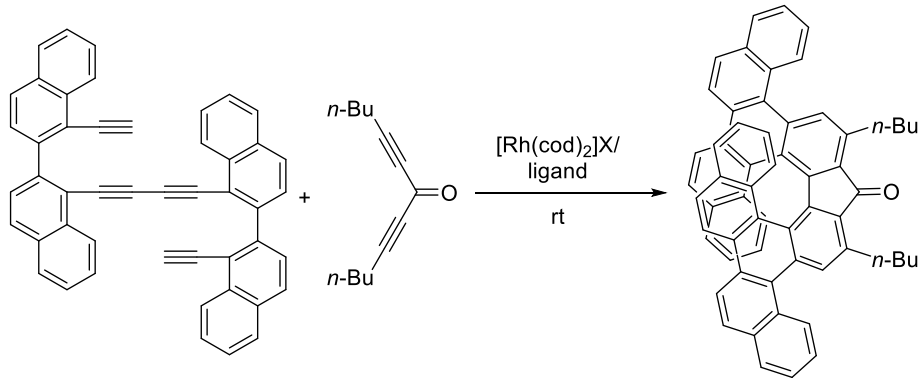


Scheme 4.3. Synthesis of binaphthyl-linked tetrayne **48**.

続いてカチオン性ロジウム触媒存在下、合成したビナフチル架橋テトライン **48** とアルキン末端に *n*-ブチル基を有する 1,4-ジイン **49a** を用いて反応条件の検討を行った（Table 4.1）。まず代表的なビアリールビスホスフィン配位子である、Segphos、BINAP、H_8-BINAP を用いて検討を行った（entries 1–3）。その結果、いずれも低収率ながらベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセン誘導体 **50a** が得られ、Segphos、BINAP では極めて低いエナンチオ選択性を示したのに対し、H_8-BINAP を用いると良好なエナンチオ選択性を示すことが明らかとなった（entry 3）。次に収率の向上を目指しカウンターアニオンの検討を行ったところ、$[Rh(cod)_2]BF_4$ に代えて$[Rh(cod)_2]$OTf 錯体触媒を用いるとヘリセン **50a** の収率は向上したもののエナンチオ選択性が著しく低下した（entry 4）。また、$[Rh(cod)_2]SbF_6$ 錯体触媒を用いても収率およびエナンチオ選択性の向上は見られなかった（entry 5）。続いて、ロジウム触媒による[2+2+2]付加環化反応において良好な結果を与えるハロゲン系溶媒を用いて反応溶媒について検討をおこなったものの、収率の向上は見られなかった（entries 6、7）。テトライン **48** は本反応条件下で分子内反応および自己多量化反応により損壊することが明らかとなり、これが収率の低下の大きな要因であることが示唆された。そこで、1,4-ジイン **49a** を 3 当量用いて反応を行ったが、1.5 当量と比較して収率は低下した（entry 8）。一方、1,4-ジイン **49a** を 1.1 当量に低減しても収率は向上しなかった（entry 9）。最後に反応のスケール

アップを試み、0.05 mmol のテトライン **48** を用いて反応を行ったところ、収率およびエナンチオ選択性が低下することなく[9]ヘリセン誘導体 **50a** が得られた（entry 10）。

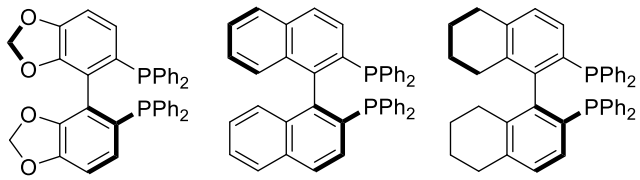
Table 4.1. Screening of ligands for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of tetrayne **48** with diyne **49a**.[a]



48 **49a** **50a**

entry	ligand	**48** (mmol)	**49a** (equiv)	catalyst (mol %)	X	solvent	time (h)	yield[b] (%)	ee (%)
1	(*S*)-Segphos	0.025	1	50	BF_4	$(CH_2Cl)_2$	13	<1	<10
2	(*S*)-BINAP	0.024	1.55	52	BF_4	$(CH_2Cl)_2$	9	2	10
3	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	BF_4	$(CH_2Cl)_2$	12	1	69
4[c]	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	OTf	$(CH_2Cl)_2$	136	4	<10
5	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	SbF_6	$(CH_2Cl)_2$	13	<1	ca. 70
6	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	BF_4	CH_2Cl_2	14	<1	73
7	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	BF_4	chlorobenzene	12	-	-
8	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	3	50	BF_4	$(CH_2Cl)_2$	15	<1	-
9	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.1	50	BF_4	$(CH_2Cl)_2$	16	1	-
10	(*S*)-H_8-BINAP	0.050	1.5	50	BF_4	$(CH_2Cl)_2$	40	1	71

[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.013–0.025 mmol), ligand (0.013–0.025 mmol), **48** (0.024–0.050 mmol), **49a** (0.025–0.075 mmol), and solvent (3.0 mL) were used. [b] Isolated yield. [c] $(CH_2Cl)_2$: 6.0 mL.



(*S*)-Segphos (*S*)-BINAP (*S*)-H_8-BINAP

Figure 4.2. Structure of chiral bisphosphine ligands.

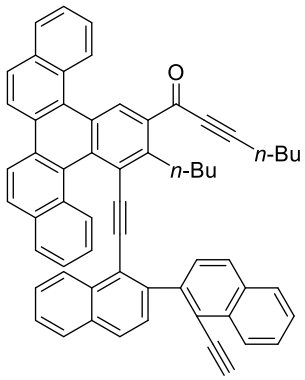
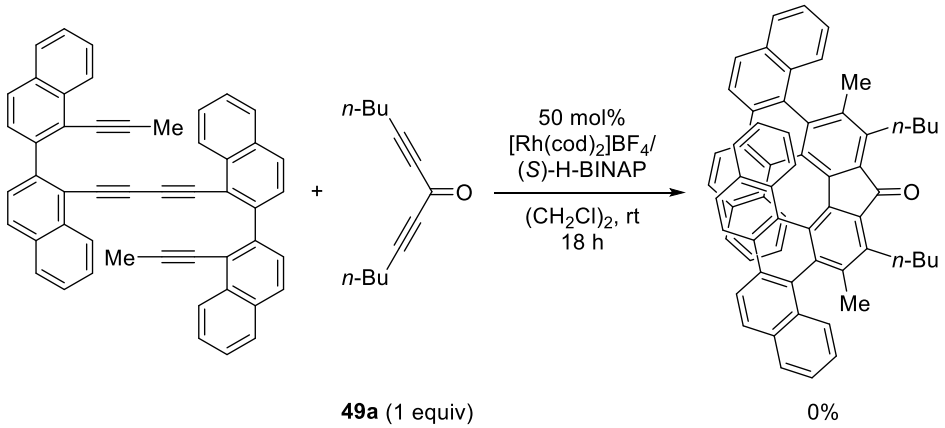
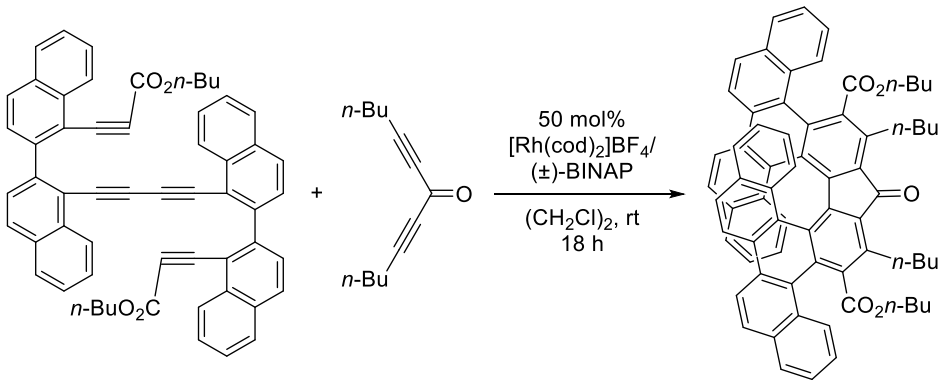


Figure 4.3. Structure of byproduct of [2+2+2] cycloaddition of tetrayne **48** with diyne **49a**.

以上の反応における副生成物として、上述したテトライン **48** の分子内反応生成物と自己多量化反応生成物のほかに、テトライン **48** と 1,4-ジイン **49a** との 1 段階目の[2+2+2]付加環化反応において目的と逆の位置異性体が生成していることが示唆された（Figure 4.3）。そこで、テトライン **48** の分子内反応と自己多量化反応の抑制および[2+2+2]付加環化反応の位置選択性の向上のため、テトラインのアルキン末端に置換基を導入し検討を行った。メチル基を導入した基質を用いて反応を行ったところ、反応はまったく進行せず原料のテトラインが回収された（式 4.1）。テトラインのアルキン末端にブトキシカルボニル基を導入して反応を行ったところ、分子間反応は進行するものの目的の[9]ヘリセンは得られなかった（式 4.2）。以上のことから、テトラインのアルキン末端への置換基導入による収率の向上は困難であると結論づけた。



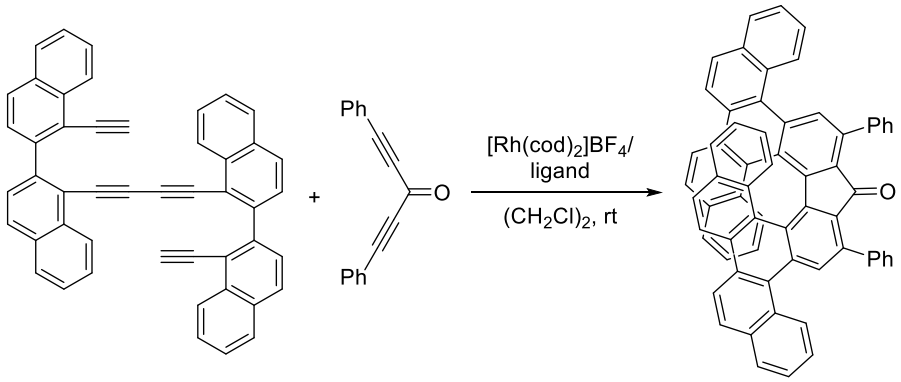
(4.1)



49a (1 equiv) 0% (4.2)

次に、同様の効果を企図し 1,4-ジインについて置換基の検討を行うこととした。まず、アルキン末端にフェニル基を有する 1,4-ジイン **49b** を用いて反応条件の討検を行った（Table 4.2）。代表的なビアリールビスホスフィン配位子である Segphos、BINAP、H_8-BINAP を用いて検討を行ったところ、Segphos、BINAP では目的の[9]ヘリセン誘導体 **50b** は低収率にとどまったものの（entries 1, 2）、H_8-BINAP を用いると *n*-ブチル基を有する 1,4-ジイン **49a** を用いた時に比べ、[9]ヘリセン誘導体 **50b** の収率およびエナンチオ選択性が向上した（entry 3）。続いてテトライン **48** の分子内反応および自己多量化反応による収率の低下を抑制するため 1,4-ジイン **49b** を 3 当量用いたが、分子内反応と自己多量化反応および目的の反応の化学選択性に変化はみられず、同程度の収率にとどまった（entry 4）。次に、反応基質の滴下による **48** の上述の副反応の抑制を試みた。ロジウム触媒と 1,4-ジイン **49b** に対しテトライン **48** を 1 時間かけて滴下したところ分子内反応生成物の低減は確認されず、[9]ヘリセン誘導体 **50b** の収率は低下した（entry 5）。これは、1,4-ジイン **49b** が自己多量化によりテトライン **48** との反応前に消費されてしまったためであると考えられた。そこで、ロジウム触媒に対してジイン **49b** とテトライン **48** を 1 時間かけて滴下したところ、entry 3 と同程度の収率でヘリセン **50b** が得られた（entry 6）。そこで滴下時間を 2 時間に延長すると転化率が 80%程度となり収率も低下した（entry 7）。これは反応基質の滴下の過程により触媒が失活したためであると考え、ロジウム触媒を 100 mol %用いて検討したが収率は entry 3 および 6 と同程度にとどまった（entry 8）。最後に反応スケールを大きく、**48** を 0.05 mmol 用いて反応を行ったところわずかに収率が向上した（entry 9）。

Table 4.2. Screening of ligands for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition of tetrayne **48** with diyne **49b**.[a]

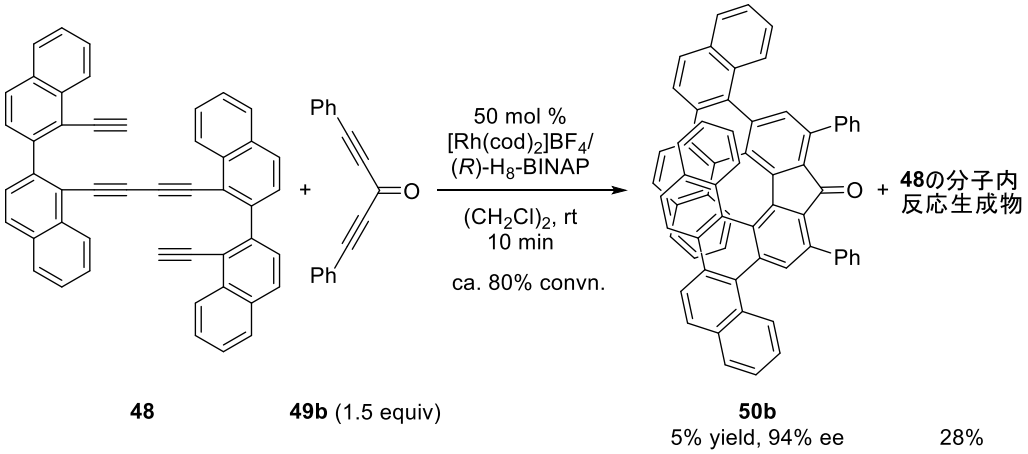


48 **49b** **50b**

entry	ligand	**48** (mmol)	**49b** (equiv)	catalyst (mol %)	time (h)	yield[b] (%)	ee (%)
1	(*S*)-Segphos	0.025	1.5	50	13	<1	-
2	(±)-BINAP	0.025	1.5	50	14	<1	-
3	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	16	5	95
4	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	3	50	16.5	5	93
5[c]	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	82	2	-
6[d]	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	17	6	96
7[e]	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	50	12	3	94
8[e]	(*S*)-H_8-BINAP	0.025	1.5	100	17	6	93
9[f]	(*S*)-H_8-BINAP	0.050	1.5	50	66	8	94

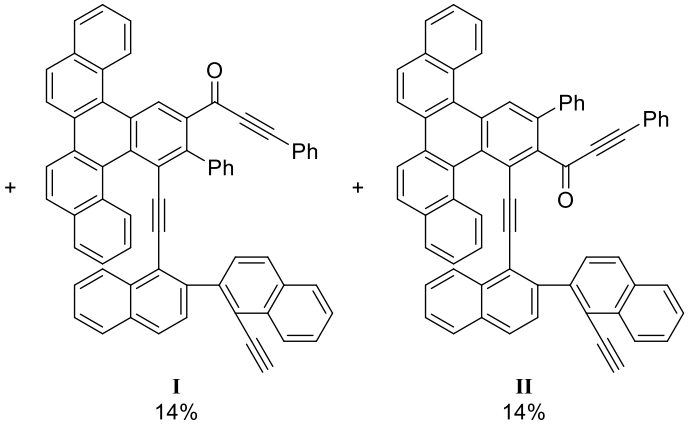
[a] $[Rh(cod)_2]BF_4$ (0.013–0.025 mmol), ligand (0.013–0.025 mmol), **48** (0.025 or 0.050 mmol), **49b** (0.025 or 0.075 mmol), and $(CH_2Cl)_2$ (3.0 mL) were used. [b] Isolated yield. [c] **48** was added dropwise to a solution of catalyst and **49b** over 1 h. [d] **48** and **49b** were added dropwise to a solution of catalyst over 1 h. [e] **48** and **49b** were added dropwise to a solution of catalyst over 2 h. [f] $(CH_2Cl)_2$: 6.0 mL.

続いて反応時間を短縮したところ、ヘリセンが低収率で得られるとともに、ヘリセン前駆体 **II** も低収率で得られた（式 4.3）。続いてヘリセン前駆体 **II** に 2 当量のロジウム錯体を作用させたところ、ヘリセン **50b** が 17%収率で得られた（式 4.4）。式 4.3、4.4 よりヘリセンの総収率は 7%となり、Table 4.2 の entry 9 と比べて本方法による収率の向上は見られなかった。また、式 4.4 において直接検出できなかったものの主な副生成物は分子間反応による自己多量化反応生成物であると推察され、分子間反応が分子内反応より優先して進行していると考えられる。よって、二段階目の分子内[2+2+2]付加環化反応が進行しづらいことがヘリセンの収率が低下する原因の一つであると考えれれる。この反応が進行しづらいのは、[7]ヘリセン構造より[9]ヘリセン構造が立体的に混んでおり、立体障害が増加したためであると考えられる。



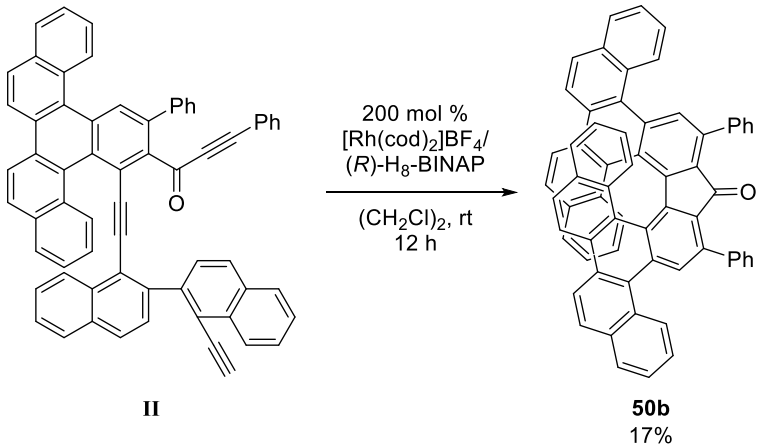
48 **49b** (1.5 equiv) **50b**
5% yield, 94% ee 28%

(4.3)



I
14%

II
14%



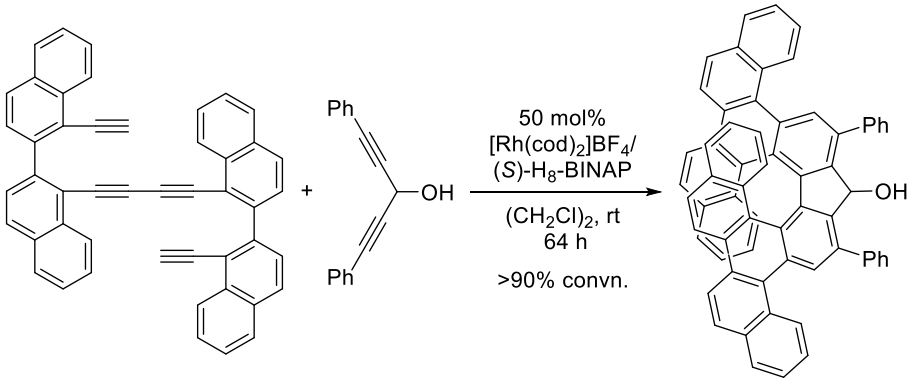
II

50b
17%

(4.4)

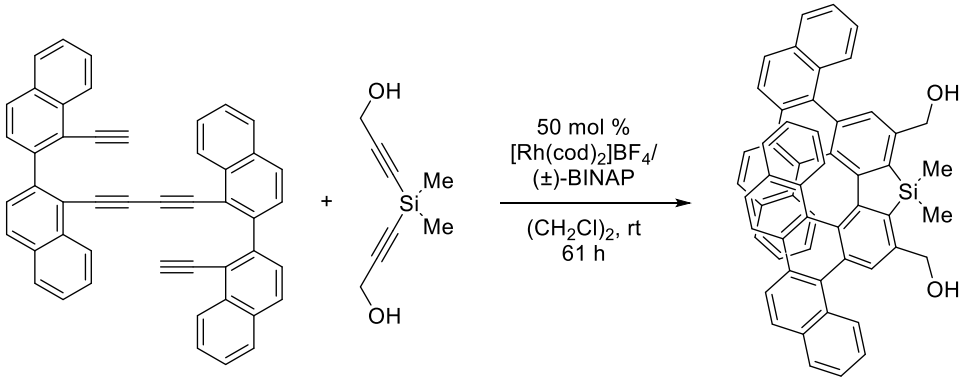
続いて 1,4-ジインの架橋部位の検討を行った。アルキン末端にフェニル基、架橋部位にヒドロキシ基を有する 1,4-ジイン **49c** を用いて配位子の検討を行ったところ、H_8-BINAP を用いた際に目的の[9]ヘリセンが 5%程度で得られるものの、1,4-ジイン **49b** を用いた時と比べエナンチオ選択性が大幅に低下した（式 4.5）。このようにエナンチオ選択性が大幅に低下したのは、1,4-ジイン **49b** を用いたときと異なり、一段階目の[2+2+2]付加環化反応において

中心不斉が発現し、二段階目の反応で速度論的光学分割が進行していると考えている。



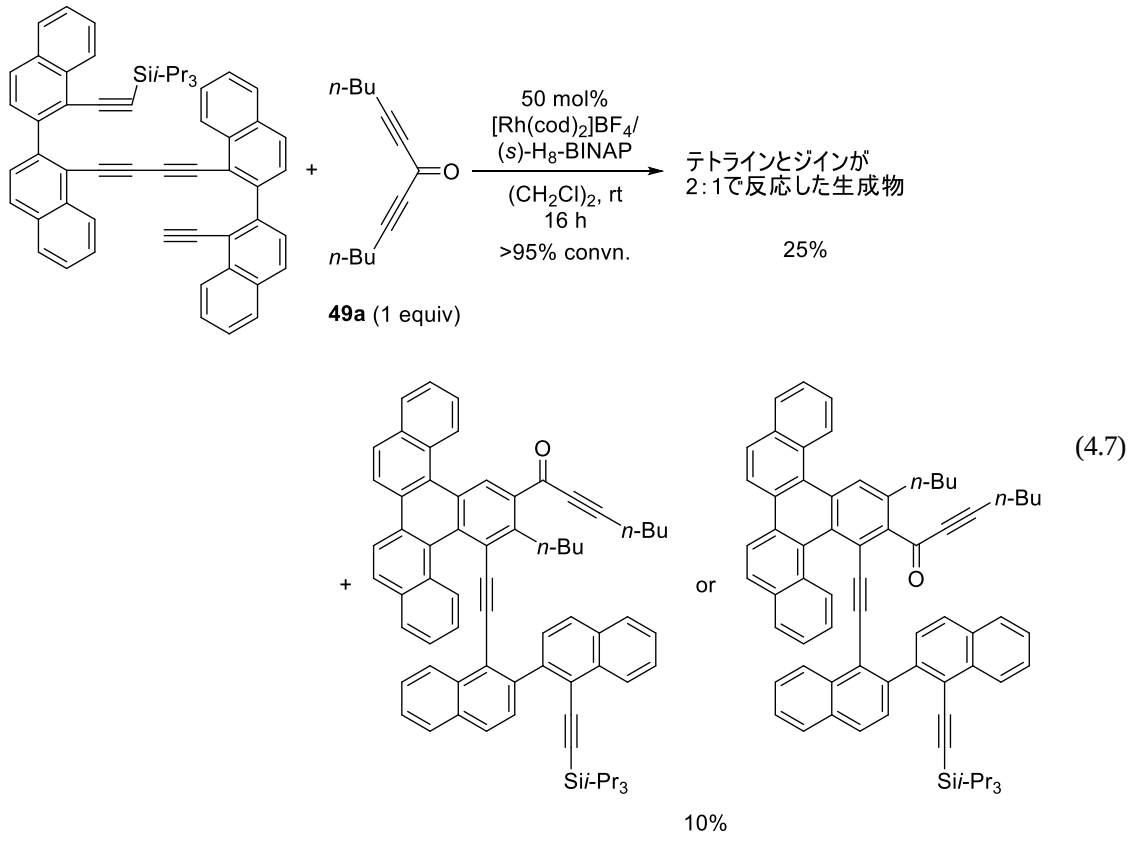
48 **49c** (1.5 equiv) 5%yield, 16% ee (4.5)

さらにケイ素架橋 1,4-ジイン **28** を用いて反応を行ったが、ベンゾピセン骨格を有するシラ[9]ヘリセンは得られなかった（式 4.6）。これは、トリフェニレン骨格を有するカルバ[7]ヘリセンに比べシラ[7]ヘリセンの収率が低下した原因であるケイ素架橋ジインの[2+2+2]付加環化反応の位置選択性の低下、脱アルキニル化反応の進行のためであると考えられる。特に、増大した立体障害によって目的の二段階目の分子内[2+2+2]付加環化反応が進行しづらくなり、脱アルキニル化反応が相対的に進行しやすくなったと予想される。



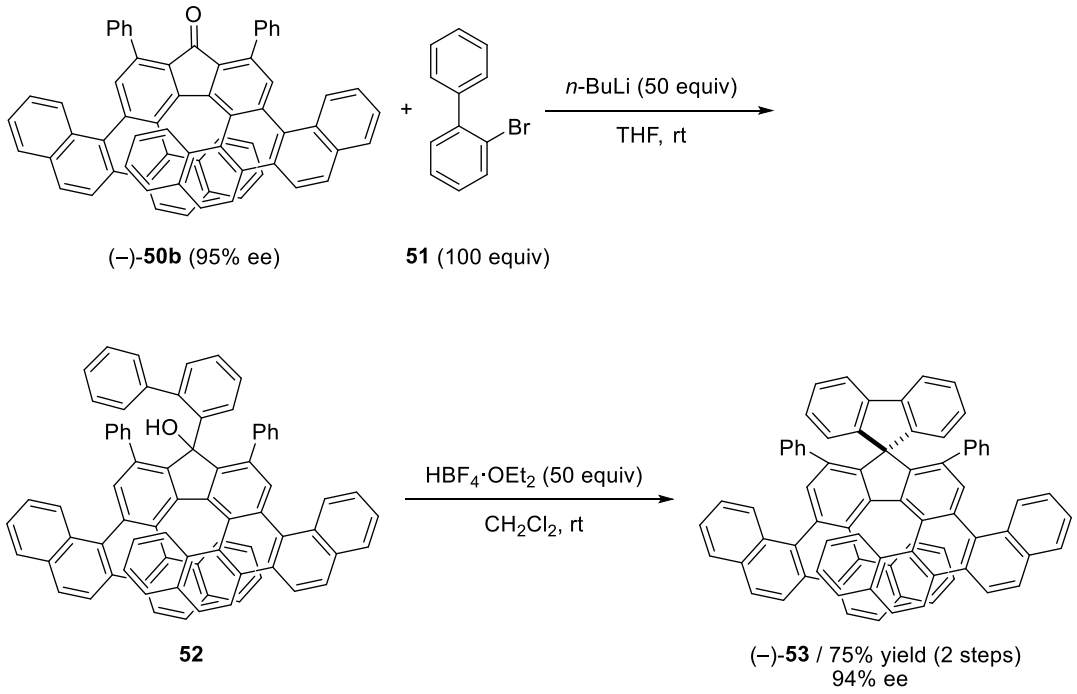
48 **28** (1 equiv) 0 % (4.6)

続いて片方の末端アルキン部位をシリル基で保護したテトラインを用いて段階的な[2+2+2]付加環化反応による[9]ヘリセンの合成の合成を試みた（式 4.7）。しかし、一段階目の[2+2+2]付加環化反応によって得られるベンゾピセン誘導体の収率は 10%と低かった。



(4.7)

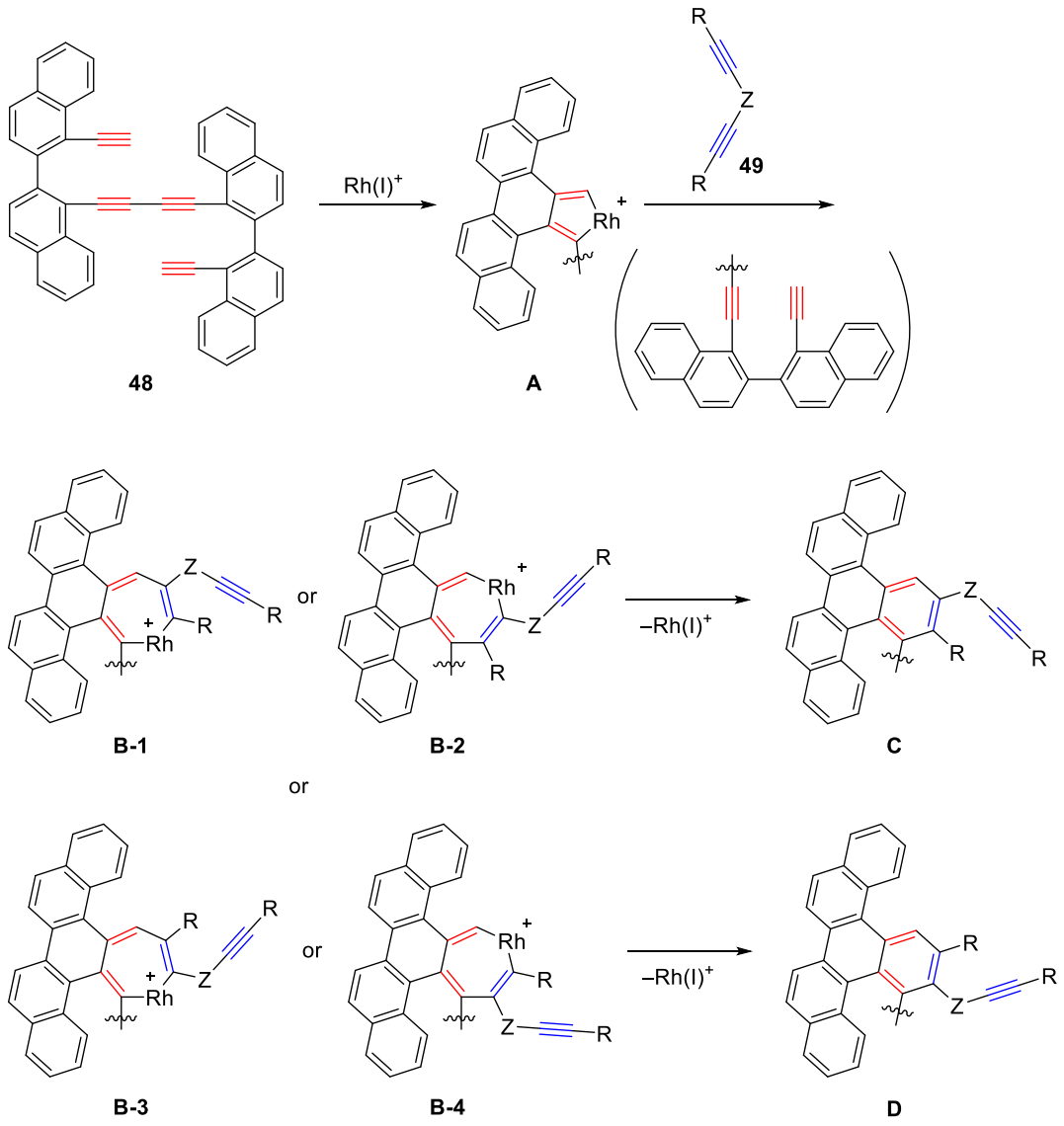
筆者の所属する研究室で報告したスピロフルオレン骨格およびトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン[2]とキロプティカル特性を比較するため、本反応で得られたヘリセンについても同様にスピロフルオレン骨格を有する[9]ヘリセンへの誘導を行った（Scheme 4.4）。*o*-ブロモビフェニルに *n*-ブチルリチウム **51** を作用させ、95% ee のヘリセン(–)-**50b** と反応させることでヘリセン **52** を得た。その後、HBF_4•OEt_2 を作用させることで目的のスピロフルオレン骨格を有するヘリセン(+)-**53** が得られた。



Scheme 4.4. Derivatization of helicene **50b**.

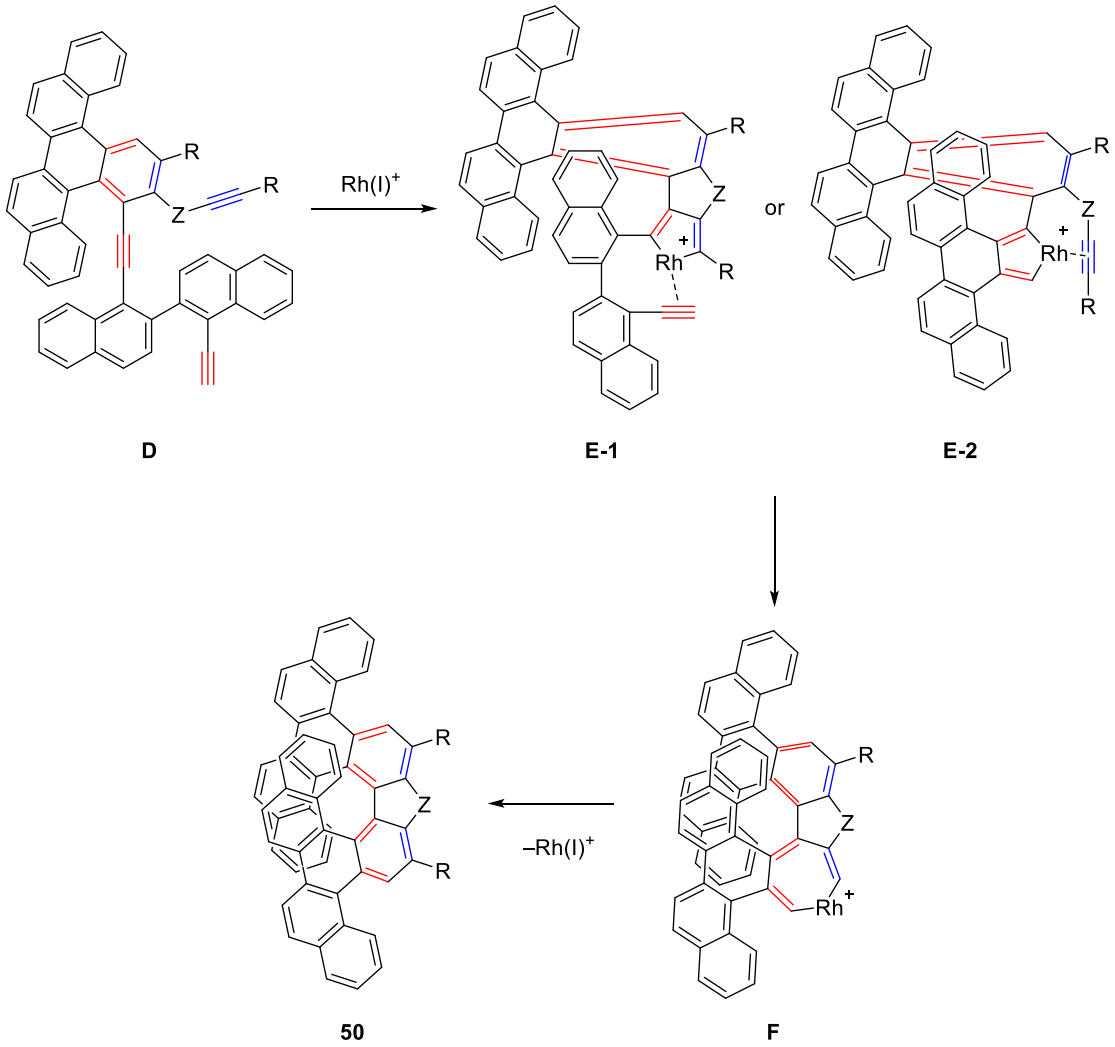
第三節　反応機構に関する考察

推定反応機構を以下に示す（Scheme 4.5、4.6）。まず、テトライン **48** の 2 つのアルキン部位がロジウム触媒に対して酸化的環化し、ロダシクロペンタジエン中間体**A** を形成する。そこにジイン **49** の片方のアルキン部位がロジウムに配位し、ロジウム－炭素結合に挿入した後に還元的脱離が進行することで中間体 **B** が得られる。中間体 **B-1** および **B-2** から還元的脱離が進行すると副生成物であるベンゾピセン誘導体 **C** が生成する。一方、中間体 **B-3** および **B-4** から還元的脱離が進行すると、ヘリセン前駆体であるベンゾピセン誘導体 **D** が生成する。



Scheme 4.5. Possible mechanism for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition.

このベンゾピセン誘導体 **D** とロジウム触媒が反応することでロダシクロペンタジエン中間体 **E** が得られるが、二つのアルキン部位のどちらが酸化的環化するかにより中間体 **E-1**、**E-2** いずれかの形成が想定される。なお、これらの中間体において既にベンゼン環の重なりが生じており、それらは回転することが困難であるため、ベンゾピセン誘導体 **D** から中間体 **E-1**、**E-2** を形成する際に、エナンチオ選択性が発現していると予想される。このように生じたシクロペンタジエン中間体 **E-1**、**E-2** に残りのアルキン部位が配位・挿入し、中間体 **F** が生成した後に還元的脱離によってヘリセン誘導体 **50** が得られると考えられる。[7]ヘリセンの場合と比べて、中間体 **E-1**、**E-2** または中間体 **F** を形成する際に立体障害が増加し、目的の分子内[2+2+2]付加環化反応より副反応である分子間[2+2+2]付加環化反応が進行しやすくなっていると考えられる。



Scheme 4.6. Possible mechanism for rhodium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition.

第四節　単結晶の X 線結晶構造解析および結晶構造に関する考察

本章第二節にて合成したベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセン誘導体(±)-**50a** のジクロロメタン／ヘキサン溶液から得られた単結晶について、X 線結晶構造解析を行ったところ、[9]ヘリセン **50a** に含まれるベンゾピセン骨格は以前に報告されたベンゾピセン誘導体と同様にサドル構造をとっていた（Figure 4.4、4.5、Table 4.3）[5]。続いて以前に筆者の所属する研究室で報告したトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **38**[2]と比較した。

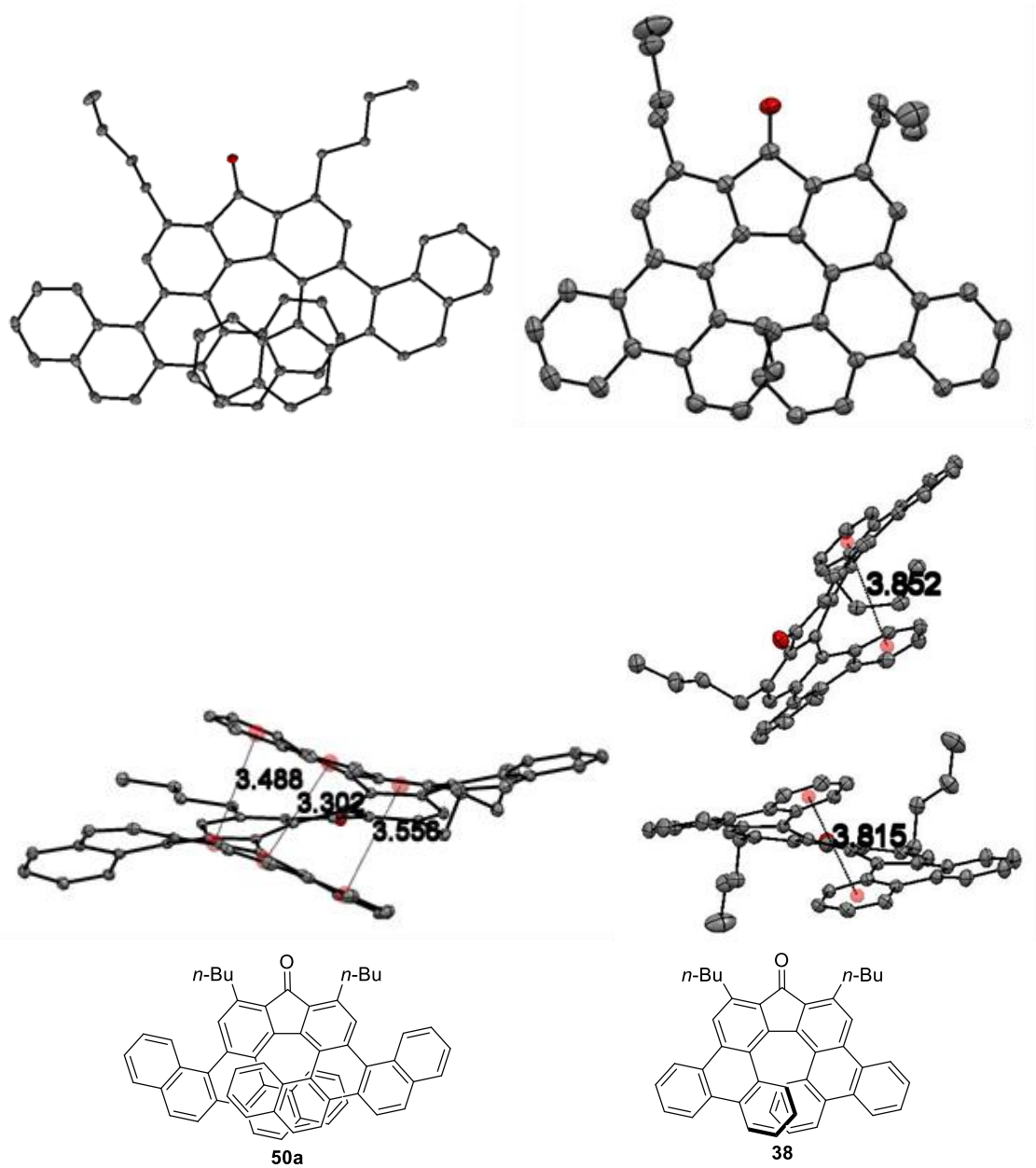
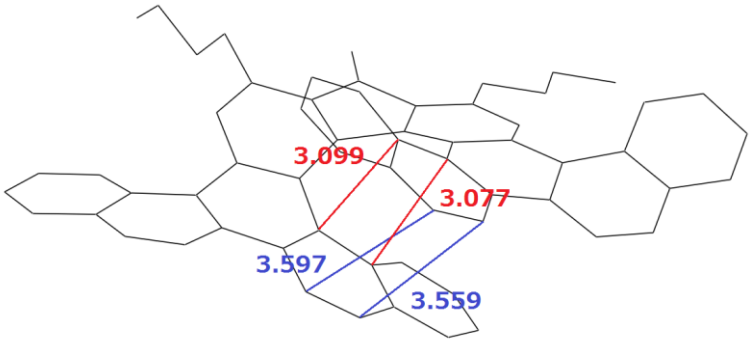


Figure 4.4. ORTEP diagrams of [9]helicene **50a** [left, top view (top) and side view (middle)] and [7]helicene **38** [right, top view (top) and side view (middle)] with ellipsoids at 30% probability.

Table 4.3. Crystal data and data collection parameters of (±)-**50a**.

	(±)-**50a**
formula	$C_{61}H_{44}O$
formula Weight	792.96
crystal color, habit	orange needle
crystal system	Monoclinic
space group	$P2_1/c$
a (Å)	14.3865(3)
b (Å)	11.7129(2)
c (Å)	24.5179(5)
α (deg)	–
β (deg)	97.8354(7)
γ (deg)	–
V (Å^3)	4092.87(13)
Z	4
d_{calc} (g/cm^3)	1.287
μ (Cu Kα) (mm^{-1})	0.568
F_{000}	1672
Crystal size (mm^3)	0.230×0.108×0.061
Temperature (K)	93(2)
θ range (deg)	3.101–68.237
index ranges	–17<=h<=17,
	–14<=k<=12,
	–29<=l<=29
number of independent reflections	7473
number of parameters	561
number of restraints	0
R_1, wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.0427, 0.1120
R_1, wR_2 (all data)	0.0516, 0.1221
S	1.105
largest difference peak and hole (eÅ^{-3})	0.385, –0.221

(a)



(b)

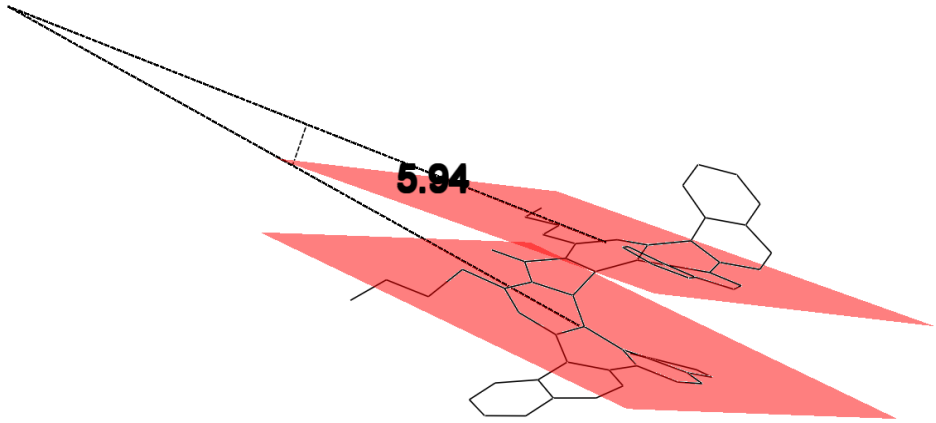
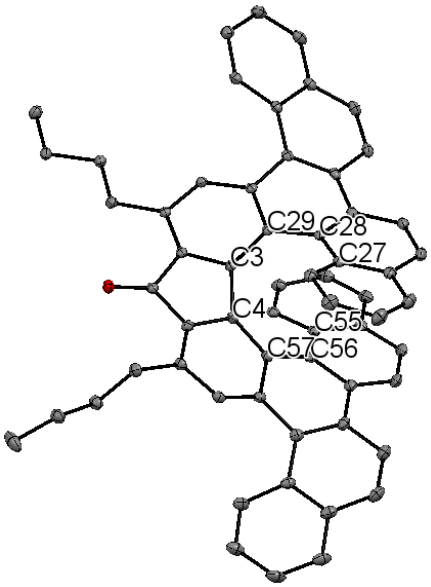


Figure 4.5. (a) Pitch of inner or outer helix and (b) dihedral angle of [9]helicene **50a**.



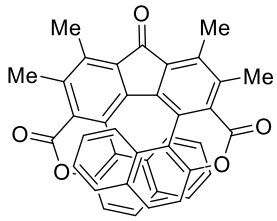
C–C bonds	dihedral angle (degree)
C(27)-C(28)-C(29)-C(3)	31.4
C(28)-C(29)-C(3)-C(4)	8.5
C(29)-C(3)-C(4)-C(57)	26.4
C(3)-C(4)-C(57)-C(56)	11.4
C(4)-C(57)-C(56)-C(55)	27.4
The sum of the five dihedral angles is 105.1 °.	

Figure 4.6. ORTEP diagrams of [9]helicene **50a** with ellipsoids at 30% probability.

[9]ヘリセン **50a** のらせん構造末端に位置する三組のベンゼン環間の距離は 3.302–3.556 Å（平均 3.449 Å）、[7]ヘリセン **38** のらせん構造末端のベンゼン環同士の距離は 3.834 Å（二つの配座異性体の平均値）で[9]ヘリセン **50a** の方が短くなっており、末端のフェナントレン環同士が強く π-π 相互作用していることが示唆された。続いてヘリセンのらせん構造の内側および外側のピッチを求めた。その結果、[9]ヘリセン **50a** のらせんの内側のピッチおよび外側のピッチの平均値はそれぞれ 3.088 Å および 3.578 Å（Figure 4.5）であったのに対し、トリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **38** の内側および外側のピッチの平均値はそれぞれ 3.035 Å、4.648 Å（ともに二つの配座異性体の平均値）であった。二つのヘリセンを比較すると、内側のピッチは同程度であったのに対し、外側のピッチは[9]ヘリセン **50a** においてより短く、内側のピッチに近い値を示したことから、ピッチを測ったベンゼン環の二面角が小さいことが示唆された。実際に[9]ヘリセン **50a** および[7]ヘリセン **38** のピッチを測ったベンゼン環の二面角を求めたところ、それぞれ 5.94°および 36.54°であり、想定した通り[9]ヘリセン **50a** のベンゼン環同士のなす角がより小さい値となった。

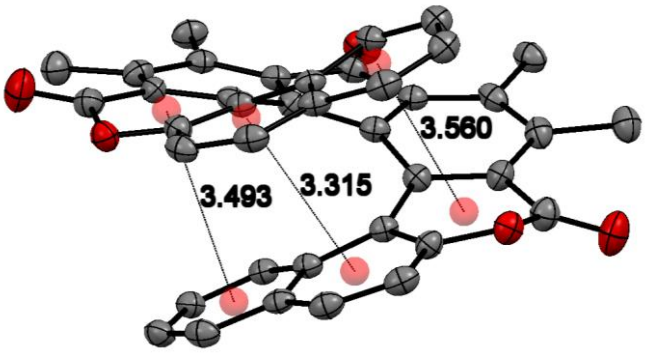
[9]ヘリセン **50a** のらせん構造内側の五つの dihedral angle の合計は 105.1°であり、[7]ヘリセン **38**（99.5°）に比べ大きく歪んでいることが明らかとなった（Figure 4.6）。これはらせんの重なりが増えて、増加した立体反発を解消するためだと考えられる。

以上の差異は[7]ヘリセンと[9]ヘリセンのベンゼン環の縮環数の違いに起因すると考えられるため、以前に筆者の所属する研究室で報告した[9]ヘリセン **54**[6]との比較を行った（Figure 4.7）。[9]ヘリセン **54** のらせん構造末端から三組のベンゼンおよびピロン環同士の距離は 3.315–3.560 Å（平均 3.456 Å）となり[9]ヘリセン **50a** と同程度となった（Figure 4.7（a））。また、らせん内側と外側のピッチの平均値（Figure 4.7（b））およびピッチを測ったベンゼン環の二面角は、それぞれ 3.056 Å、3.678 Å および 7.24°であり、想定した通り[9]ヘリセン **50a** の値と同程度になった。さらに[9]ヘリセン **54** のらせん構造内側の五つの dihedral angle の合計（105.2°）も[9]ヘリセン **50a** の値とほぼ一致した。



54

(a)



(b)

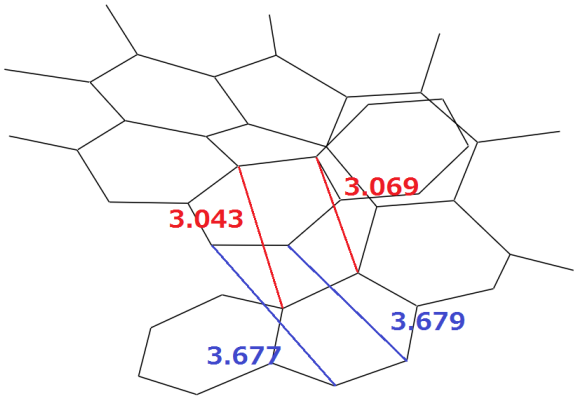


Figure 4.7. (a) Centroid-centroid Distances of rings and (b) pitch of inner or outer helix of helicene **54**

第五節　ベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの光学特性および円偏光発光特性

本章第二節にて合成したスピロフルオレン骨格およびベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセン **53** のクロロホルム溶液中での光学特性について、筆者の所属する研究室が以前に報告したスピロフルオレン骨格およびトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **55**（Figure 4.10）と比較した。[9]ヘリセン **53** の紫外可視吸収および蛍光スペクトルを以下に示す（Figure 4.8）。極大吸収波長は 268、289、312 nm、長波長側の吸収端は 470 nm 程度であり、極大蛍光波長は 488 nm であった。一方、[7]ヘリセン **55** の極大吸収波長および長波長側の吸収端はそれぞれ 262、370、400 nm および 420 nm 程度であり、極大蛍光波長は 449 nm であった。両者を比べると[9]ヘリセン **53** の方が長波長側の吸収端および蛍光波長ともに長波長シフトしているが、これはトリフェニレン骨格に比べベンゾピセン骨格の方がより共役系が伸長し、HOMO-LUMO のエネルギーギャップが狭くなっているためであると考えられる。続いて[9]ヘリセン **53** のクロロホルム溶液中の蛍光量子収率は 18%でありヘリセン **55** の蛍光量子収率（30%）に比べ低下した。これは共役系が拡張したものの励起状態における π 軌道が伸長せず、また一方で励起一重項準位が低下し近傍の励起三重項順位とのエネルギーギャップが近くなったことにより項間交差が促進されたためだと考えられる。また[9]ヘリセン **53**、[7]ヘリセン **55** の固体状態での蛍光量子収率はそれぞれ 7 および 12%であり、溶液状態（18 および 30%）に比べ同程度低下した。よって、固体状態での分子間相互作用も同程度であると考えられる。

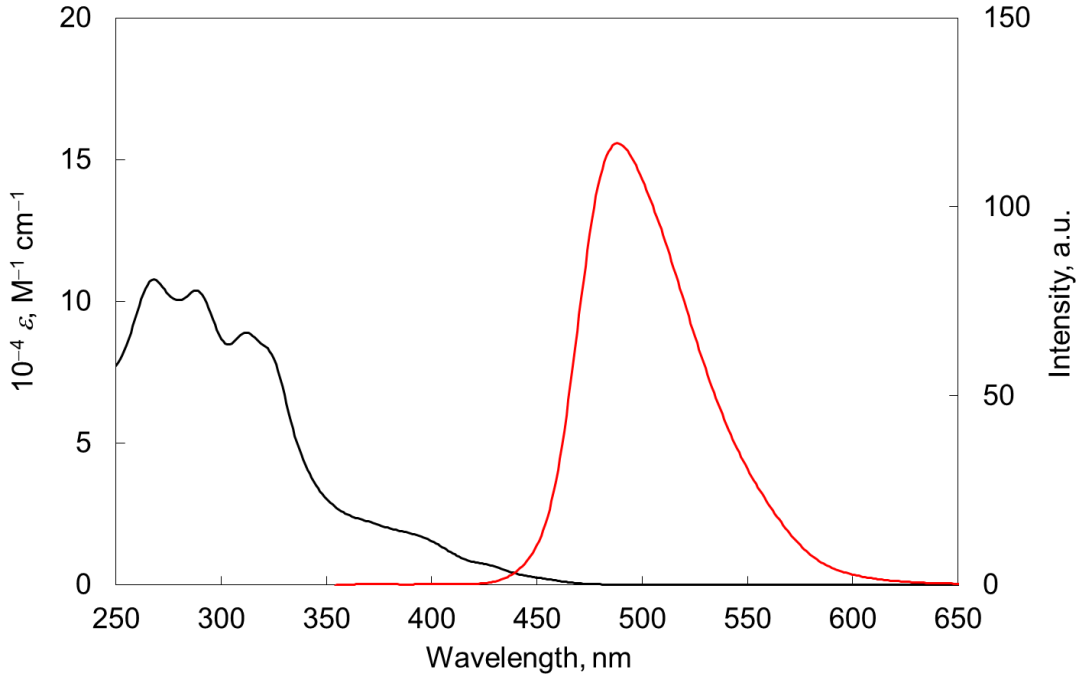


Figure 4.8. UV/Vis (black line) and fluorescence (red line) spectra of [9]helicene **53** in $CHCl_3$ at 3 × 10^{-5} at 25 °C.

続いてキロプティカル特性の測定を行った。[9]ヘリセン(–)-**50a** の旋光度は–1420 であり、対応するトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセン **38**（1397）に比べわずかに大きい値となった。一方、ヘリセンの置換基が異なるため単純に比較することはできないが、[9]ヘリセン(–)-**53** の旋光度は 342 であり、ヘリセン **55**（684）に比べ小さい値となった。また、[9]ヘリセン(+)-**53**（98% ee）と(–)-**53**（96% ee）の円偏光二色性（Circular Dichroism: CD）スペクトルと円偏光発光（Circulary Polarlized Luminescence: CPL）スペクトルをそれぞれ測定したところ、良好なミラーイメージのスペクトルが得られた（Figure 4.9）。前述の式より[9]ヘリセン(+)-**53** の$|g_{lum}|$値は 0.0007 となり、[7]ヘリセン **55** の値（0.032）と比較して著しく低下した。この原因の一つとして、正と負の二つのピークが重なり打ち消しあっていることが挙げられ、二つの発色団がそれぞれ逆の符号の CPL 特性を有していることが示唆される。そこでエネルギー∝波長の逆数（E = hc/eλ）のガウス分布に従う二つのピークの和であると仮定してカーブフィッティングを行い、それぞれのピーク波長を算出した。具体的には以下に示す式を用いた。

intensity = $f_1(\lambda)+ f_2(\lambda)$

$f_1(\lambda) = A_1/[\mathrm{sqrt}(2\pi)\times\sigma]\times\exp\{-[(hc/e\lambda)-(hc/e\lambda_{c1})]^2/2\sigma_1^2\}$

$f_2(\lambda) = A_2/[\mathrm{sqrt}(2\pi)\times\sigma]\times\exp\{-[(hc/e\lambda)-(hc/e\lambda_{c2})]^2/2\sigma_2^2\}$

ここで λ は波長を表し、*hc*/e を 1240 と概算した。また、A_1、A_2、σ_1、σ_2、λ_{c1} および λ_{c2} はカーブフィッティングにおける変数である。

ピーク波長を算出した結果、蛍光および円偏光発光スペクトルのピーク波長はそれぞれ 483 と 507 nm および 480 と 526 nm と比較的良好な一致を示しており、2 つのピークが存在することが示唆された（Figure 4.11）。なお Figure 4.11 において、測定した蛍光および円偏光発光スペクトルは黒の実線、カーブフィッティングによって求めた二つのピークを赤と青の実線、それらをあわせたピークをピンクの点線で示した。一方、[7]ヘリセン **55** の CPL スペクトルはピークトップが一つの波形であるため CPL 特性を有する発色団が一つのみ存在する、もしくは複数の発色団が同じ符号の CPL を示すことにより強め合い、g_{lum} 値が大きくなっていると考えられる。また、らせん骨格の一部であるフルオレン部位の 1-位に、[7]ヘリセン **55** は *n*-ブチル基、[9]ヘリセン **53** ではフェニル基と、異なる置換基をもつため、この影響も原因のひとつとして考えられる。しかしながら、[7]ヘリセンにおいてはフルオレン部位の 1-位の置換基によらず同程度の g_{lum} 値を示したため、この影響は小さいと推察される。結果として、[7]ヘリセン **55** のトリフェニレン骨格をベンゾピセン骨格に拡張すると CPL 特性が低下することが明らかになった。

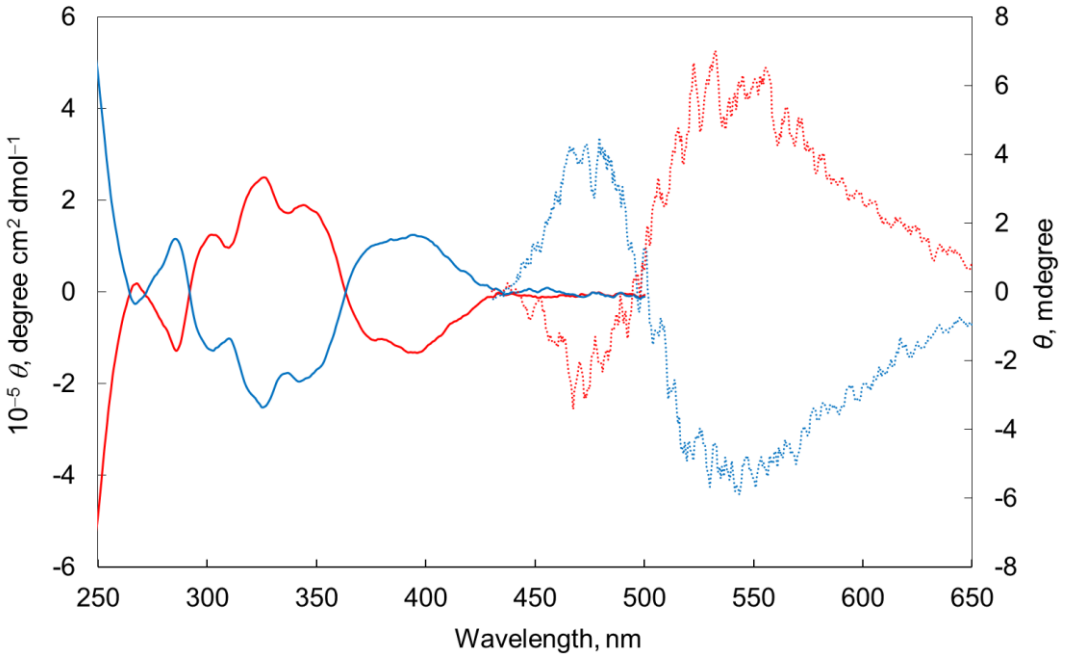
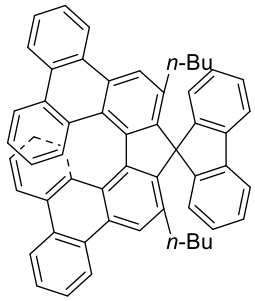


Figure 4.9. CD and CPL spectra of (+)-**53** (blue) and (–)-**53** (red).



55

Figure 4.10. Structure of helicene **55**.

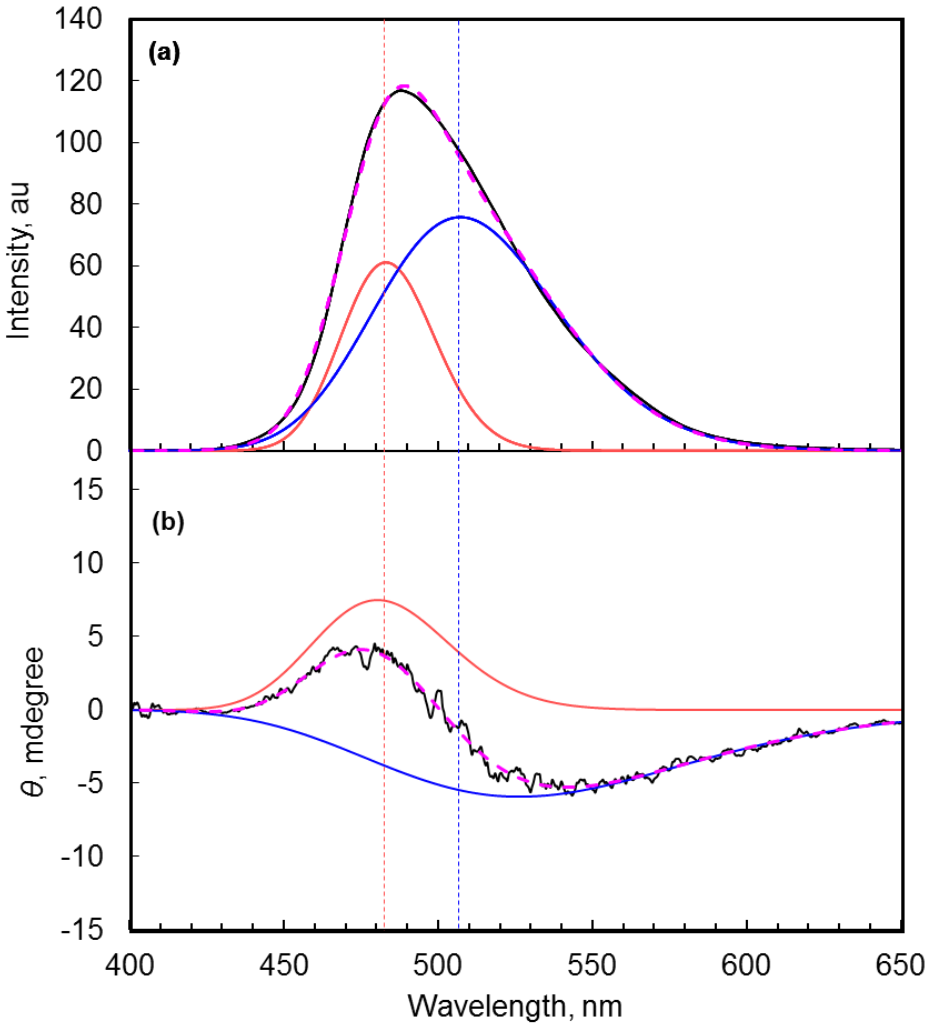
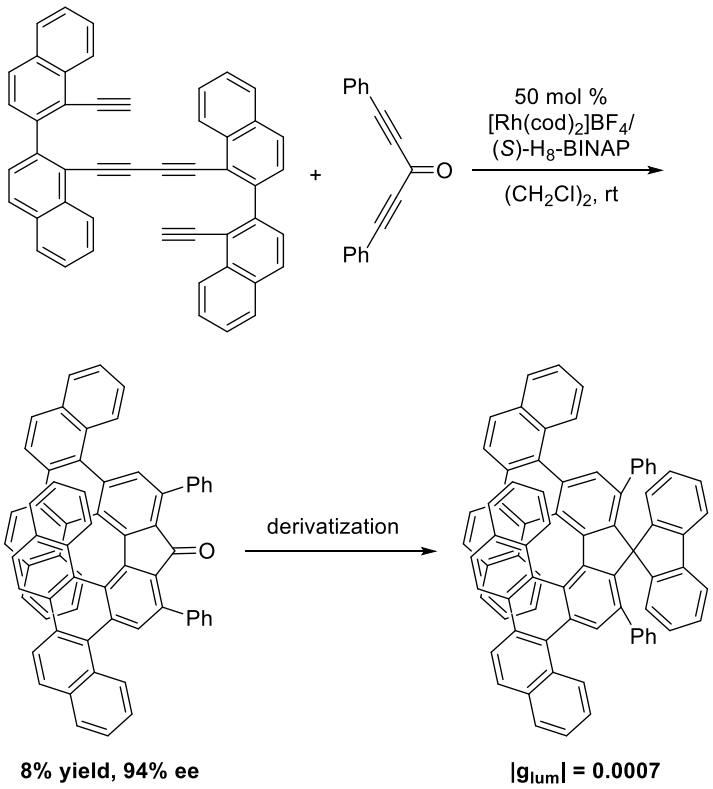


Figure 4.11. Experimental PL (a) and CPL (b) spectra of (+)-**53** (black) in $CHCl_3$. Fitted curves of peak 1 (red), peak2 (blue), and their linear combination (dashed pink).

第六節　まとめ

ビナフチル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性について述べた。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒存在下、温和な条件にてビナフチル架橋テトラインと 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、低収率ながら良好なエナンチオ選択性でベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセン誘導体が得られることを見出した（第二節)。また、合成した[9]ヘリセンの単結晶 X 線構造解析を行い、[9]ヘリセンがトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセンよりらせん構造末端のベンゼン環距離が短くなり、歪んだ構造を有することがわかった（第四節)。合成したヘリセンの円偏光発光スペクトルを測定した結果より、正と負の二つのピークが重なり打ち消しあっていることが示唆され、[7]ヘリセンのトリフェニレン骨格をベンゾピセン骨格に拡張すると CPL 特性が低下することが明らかになった（第五節）。



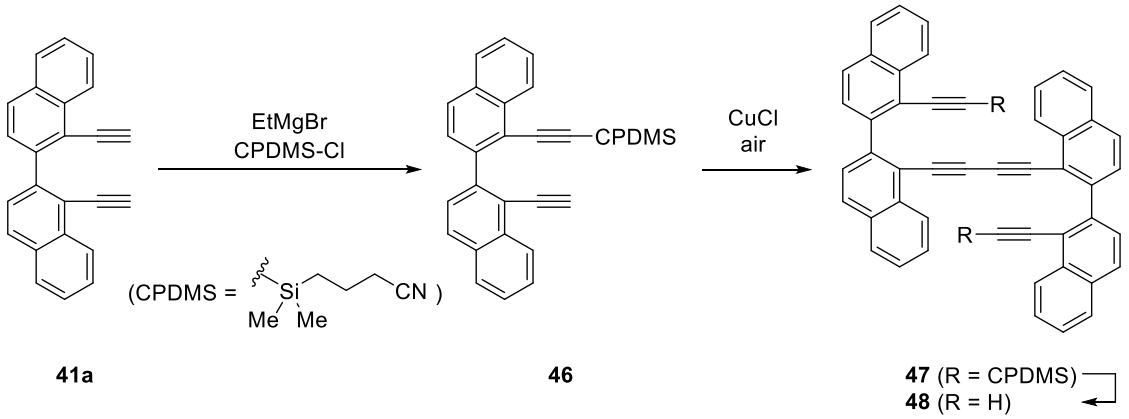
Experimental Section

I. General

Anhydrous CH_2Cl_2 was obtained from Aldrich (No. 27,099-7) or Wako (No. 041-32345) and used as received. Anhydrous $(CH_2Cl)_2$ (No. 28,450-5) was obtained from Aldrich and used as received. Solvents for the synthesis of substrates were dried over Molecular Sieves 4Å (Wako) prior to use. H_8-BINAP and Segphos was obtained from Takasago International Corporation. Diyne **49a**[2], **49b**[6], **49c**[7] and **49d**[2] were already reported.^{1}H and ^{13}C NMR data were collected on a Bruker AVANCE III HD 400 (400 MHz) and a Bruker Avance III (600 MHz) at ambient temperature. HRMS data were obtained on a Bruker micrOTOF Focus II. UV–Vis absorption and fluorescence spectra were recorded on JASCO V-630 and JASCO FP-6200 spectrophotometers, respectively. Fluorescence quantum yields were obtained on a Hamamatsu Photonics, Absolute PL Quantum Yield Measurement System, C11347-01. Optical rotation values were measured on a JASCO P-2200. Circular dichroism (CD) spectra were obtained on a JASCO J-820 spectrometer. Circularly polarized photoluminescent (CPL) spectra were obtained on a JASCO CPL-200 at the Natural Science Center for Basic Research and Development (N-BARD), Hiroshima University. All reactions were carried out under nitrogen or argon with magnetic stirring.

II. Synthesis of Tetrayne

Tetrayne 48



To a stirred solution of **41a** (1.98 g, 6.56 mmol) in THF (114 mL) was added EtMgBr (2.51 mL, 7.54 mmol, 3.0 M in Et_2O) at 0 °C, and the resulting mixture was stirred at room temperature for 1 h. To the solution was added a solution of (3-cyanopropyl)dimethylchlorosilane (1.23 mL, 1.22 g, 7.54 mmol) in THF (21 mL), and the resulting mixture was stirred at room temperature for 17 h. The reaction was quenched with saturated aqueous NH_4Cl and extracted with Et_2O. The organic layer

was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane/EtOAc = 20:1–10:1) to give **46** (1.32 g, 3.09 mmol, 47% yield).

Pale yellow oil; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.49 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.98−7.86 (m, 4H), 7.70−7.50 (m, 6H), 3.32 (s, 1H), 1.81 (br, 2H), 1.24−1.11 (m, 2H), 0.53−0.41 (m, 2H), 0.06 (br, 6H).

To a stirred solution of **46** (1.66 g, 0.387 mmol) in pyridine (16 mL) was added CuCl (23 mg, 0.23 mmol), and the mixture was stirred under bubbling air at 40 °C for 2.5 h. The reaction mixture was quenched with saturated aqueous NH_4Cl and extracted with Et_2O. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The crude **47** was used in the next step without purification.

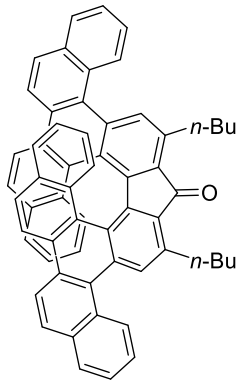
^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.45 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.34−8.26 (m, 2H), 7.97−7.82 (m, 6H), 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.73−7.50 (m, 12H), 1.76 (br, 4H), 1.21−1.10 (m, 4H), 0.49−0.40 (m, 4H), 0.03 (br, 12H).

A solution of KOH (268 mg, 1.94 mmol) in water (2.5 mL) was added to a solution of the crude **47** in MeOH (5 mL) and THF (5 mL). The mixture was stirred at room temperature for 5 h. The reaction mixture was concentrated and extracted with CH_2Cl_2. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (eluent: *n*-hexane/CH_2Cl_2 = 4:1) to give **48** (105 mg, 0.175 mmol, 90% yield from **46**).

Yellow solid; mp 200 °C (dec.); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.50 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.36−8.27 (m, 2H), 7.94−7.83 (m, 6H), 7.76 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.70−7.50 (m, 12H), 3.31 (s, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 143.9, 142.6, 134.2, 133.9, 132.5, 132.4, 128.4, 128.23, 128.16, 127.4, 127.2, 126.73, 126.66, 126.6, 118.63, 118.55, 86.1, 82.6, 80.8, 80.6; HRMS (APCI) calcd for $C_{48}H_{27}$ $[M+H]^+$ 603.2107, found 603.2105.

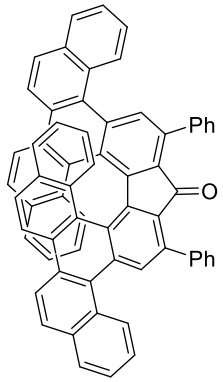
III. Synthesis and Characterization of Helicenes

(–)-8,10-Dibutyl-9*H*-fluoreno[3,4-*s*:5,6-*s*']dipicen-9-one [(–)-50a]



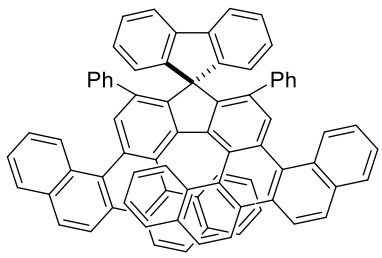
(*S*)-H_8-BINAP (15.8 mg, 0.0250 mmol) and $[Rh(cod)_2]BF_4$ (10.2 mg, 0.0250 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 and the mixture was stirred at room temperature for 10 min. H_2 was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 1 h, the resulting mixture was concentrated. To a solution of the residue in $(CH_2Cl)_2$ (0.4 mL) was added a solution of **48** (30.1 mg, 0.0500 mmol) and **49a** (14.3 mg, 0.0750 mmol) in $(CH_2Cl)_2$ (2.6 mL). The mixture was stirred at room temperature for 40 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (eluent: *n*-hexane/$CHCl_3$/toluene = 4:4:1) to give (–)-**50a** (0.38 mg, 0.00048 mmol, 1% yield, 71% ee). Orange solid, mp 95.0–98.1 °C; $[\alpha]^{25}_D$ –923° (*c* 0.040, $CHCl_3$, 65% ee); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 8.76 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.24 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H), 7.94–7.91 (m, 4H), 7.69–7.62 (m, 4H), 7.59 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H), 6.64 (t, *J* = 4.7 Hz, 2H), 6.20–6.15 (m, 2H), 3.74–3.66 (m, 2H), 3.56–3.48 (m, 2H), 2.07–1.98 (m, 4H), 1.68 (sextet, *J* = 5.0 Hz, 4H), 1.12 (t, *J* = 5.0 Hz, 6H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) δ 150.6, 139.3, 133.9, 133.7, 131.7 130.8, 130.7, 130.13, 130.08, 128.9, 128.73, 128.67, 128.4, 128.1. 128.0, 127.9, 126.4, 126.2, 126.1, 125.6, 125.4, 125.2, 124.2, 123.5, 120.6 119.3, 33.2, 31.6, 22.9, 14.3; HRMS (APCI) calcd for $C_{61}H_{45}O$ $[M+H]^+$ 793.3465, found 793.3465; CHIRALPAK IF-3, *n*-hexane/CH_2Cl_2 = 82:18, 1.0 mL/min, retention times: 17.9 min (major isomer) and 24.4 min (minor isomer). Racemic crystals of (±)-**50a**, obtained by recrystallization from CH_2Cl_2/*n*-hexane at room temperature, were subjected to the X-ray crystallographic analysis.

(–)-8,10-Diphenyl-9*H*-fluoreno[3,4-*s*:5,6-*s*']dipicen-9-one [(–)-50b]



(*S*)-H_8-BINAP (15.8 mg, 0.0250 mmol) and $[Rh(cod)_2]BF_4$ (10.2 mg, 0.0250 mmol) were dissolved in CH_2Cl_2 and the mixture was stirred at room temperature for 10 min. H_2 was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 1 h, the resulting mixture was concentrated. To a solution of the residue and **49b** (17.3 mg, 0.0750 mmol) in $(CH_2Cl)_2$ (2 mL) was added a solution of **48** (30.1 mg, 0.0500 mmol) in $(CH_2Cl)_2$ (4 mL). The mixture was stirred at room temperature for 66 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (eluent: *n*-hexane/CH_2Cl_2 = 2:1) to give (−)-**50b** (3.2 mg, 0.038 mmol, 8% yield, 94% ee). Orange solid, mp >300 °C; $[\alpha]^{25}_D$ –3954° (*c* 0.10, $CHCl_3$, 95% ee); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.87 (s, 2H), 8.84 (d, *J* = 8.4Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.9Hz, 2H), 8.04–7.94 (m, 6H), 7.93–7.86 (m, 4H), 7.71 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.65 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 2H), 7.60–7.40 (m, 10H), 7.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.67–6.61 (m, 2H), 6.29–6.23 (m, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 151.7, 138.7, 137.9, 134.0, 13.7, 131.8, 131.1, 130.8, 130.6, 130.09, 129.99, 129.5, 128.8, 128.50, 128.48, 128.4, 128.2, 128.12, 128.09, 127.9, 126.5, 126.4, 126.3, 125.8, 125.5, 124.9, 124.3, 124.0, 120.5, 119.4; HRMS (APCI) calcd for $C_{65}H_{37}O$ $[M+H]^+$ 833.2839, found 833.2823; CHIRALPAK IF-3, *n*-hexane/CH_2Cl_2 = 75:25, 1.0 mL/min, retention times: 15.8 min (major isomer) and 28.9 min (minor isomer).

(+)-8',10'-Diphenylspiro[fluorene-9,9'-fluoreno[3,4-*s*:5,6-*s*']dipicene] [(+)-53]



n-BuLi (0.19 mL, 0.31 mmol, 1.64 mol/L in *n*-hexane) was added dropwise to a stirred solution of 2-bromobiphenyl **51** (146 mg, 0.624 mmol) in THF (1 mL) at −78 °C, and the resulting mixture was

stirred for 20 min. To the solution was added a solution of (–)-**50b** (5.2 mg, 0.0062 mmol, 95% ee) in THF (2 mL) at −78 °C, and the resulting mixture was stirred at room temperature for 16 h. The reaction was quenched by the addition of saturated aqueous NH_4Cl and extracted with Et_2O. The organic layer was washed with brine, dried over Na_2SO_4, and concentrated. The residue was purified by a preparative TLC (eluent: *n*-hexane/ CH_2Cl_2/toluene = 1:1) to give fluorenyl alcohol **52** [9-([1,1'-biphenyl]-2-yl)-8,10-diphenyl-9*H*-fluoreno[3,4-*s*:5,6-*s'*]dipicen-9-ol]. To a stirred solution of thus obtained fluorenyl alcohol in CH_2Cl_2 (2 mL) was added tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (34 μL, 0.25 mmol), and the mixture was stirred at room temperature for 13 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (eluent: *n*-hexane/$CHCl_3$ = 2:1) to give impure (+)-**53**. This impure (+)-**53** was washed with a small amount of methanol and *n*-hexane to give analytically pure (+)-**53** (4.5 mg, 0.0047 mmol, 75% yield, 94% ee). Yellow solid, mp 260 °C (dec.); $[\alpha]^{25}_D$ +322° (*c* 0.045, $CHCl_3$, 94% ee); ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 8.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.64 (s, 2H), 8.36 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.00–7.89 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.60–7.51 (m, 4H), 7.50–7.39 (m, 4H), 7.20–7.08 (m, 6H), 7.02–6.90 (m, 4H), 6.72 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 6.61 (ddd, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.32 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 6.26 (ddd, *J* = 8.3, 7.0, 1.3 Hz, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 148.1, 143.6, 143.4, 142.5, 139.0, 137.2, 133.5, 131.7, 129.8, 129.62, 129.61, 129.3, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 127.9, 127.8, 127.4, 127.1, 127.0, 126.9, 126.7, 126.4, 126.3, 125.9, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 124.1, 123.8, 123.5, 120.9, 120.2, 119.8, 66.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{77}H_{44}$ [M] 968.3443, found 968.3438; CHIRALPAK IF-3, *n*-hexane/CH_2Cl_2 = 80:20, 1.0 mL/min, retention times: 10.4 min (major isomer) and 20.5 min (minor isomer).

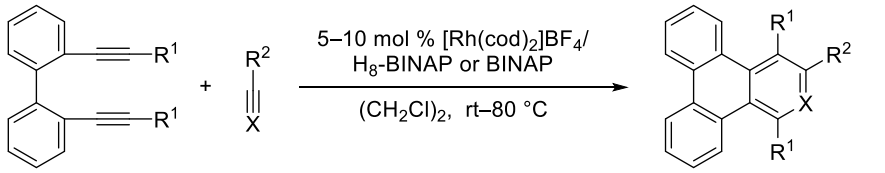
引用文献

1) Oyama, H.; Akiyama, M.; Nakano, K.; Naito, M.; Nobusawa, K.; Nozaki, K. *Org*. *Lett*. **2016**, *18*, 3654.
2) Sawada, Y.; Furumi, S.; Takai, A.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*. **2012**, *134*, 4080.
3) Nakai, Y.; Mori, T.; Inoue, Y. *J*. *Phys*. *Chem*. *A* **2012**, *116*, 7372.
4) Rulíšek, L.; Exner, O.; Cwiklik, L.; Jungwirth, P.; Starý, I.; Pospíšil, L.; Havlas, Z.; *J*. *Phys*. *Chem*. *C* **2007**, *111*, 14948.
5) Krebs, F. C.; Jørgensen, M.; Larsen, M. *J*. *Org*. *Chem*. **1999**, *64*, 8758.
6) Tanaka, K.; Fukawa, N.; Suda, T.; Noguchi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5470.
7) Öberg, E.; Schäfer, B.; Geng, X.-L.; Pettersson, J.; Hu, Q.; Kritikos, M.; Rasmussen, T.; Ott, S. *J*. *Org*. *Chem*. **2009**, *74*, 9265.

総括

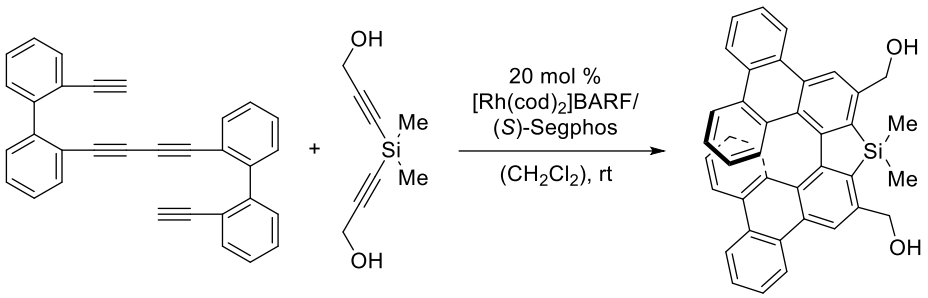
本論文は、ビアリール架橋 1,7-ジインを用いた[2+2+2]付加環化反応による多環芳香族化合物合成法の開発と光学特性の研究を目的としたものである。

第一章では、ビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成と応用について述べた。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP または BINAP 錯体触媒存在下、比較的温和な条件にてビフェニル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、良好な収率でトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体が得られることを見出した（第二節）。また、本反応を応用することでトリフェニレン骨格を有するラダー化合物を合成した（第四節）。さらに、合成したトリフェニレン誘導体、アザトリフェニレン誘導体およびラダー化合物の光学特性を測定したところ、置換基の導入によって極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率を自在に変化させることができることを見出した（第五節）。



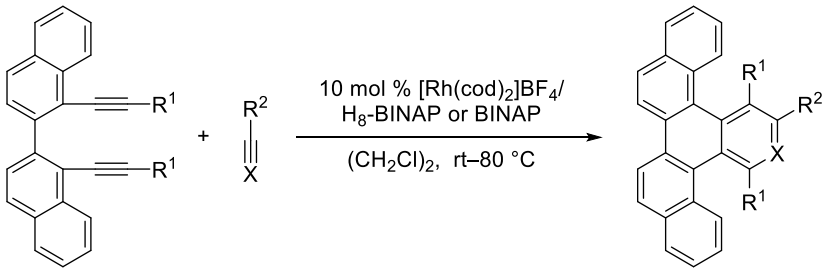
up to 99% yield
(X = CR^3, 15 examples)
up to 91% yield
(X = N, 13 examples)

第二章では、ビフェニル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性について述べた。カチオン性ロジウム/Segphos 錯体触媒存在下、温和な条件にてビフェニル架橋テトラインとヒドロキシ基を有するケイ素架橋 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、低収率ながら良好なエナンチオ選択性でシラ[7]ヘリセン誘導体が得られることを見出した（第二節）。また、合成したヘリセンの単結晶 X 線構造解析を行い、シラヘリセンがカルバヘリセンよりらせん構造の末端のベンゼン環距離が短くなり、歪んだ構造を有することがわかった（第四節）。合成したヘリセンの円偏光発光スペクトルを測定した結果より、らせん構造の外側への芳香環導入がヘテロフルオレン骨格を有するヘリセンにおいても、円偏光発光特性の向上に有効であることを見出した（第五節）。



18%, 85% ee
$|g_{lum}|$ = 0.016

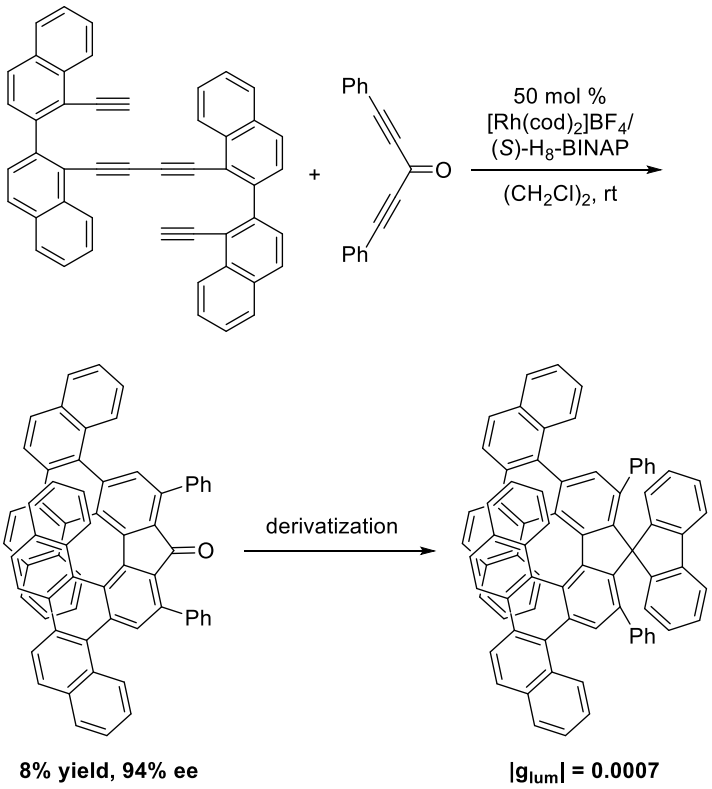
第三章では、ビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体の合成と応用について述べた。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP または BINAP 錯体触媒存在下、比較的温和な条件にてビナフチル架橋 1,7-ジインとアルキンまたはニトリルとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、中程度から良好な収率でベンゾピセンおよびアザベンゾピセン誘導体が得られることを見出した（第二節）。また、本反応を応用することでベンゾピセン骨格を有するラダー化合物を合成した（第四節）。さらに、合成したベンゾピセン誘導体、アザベンゾピセン誘導体およびラダー化合物の光学特性を測定したところ、置換基の導入によって極大吸収波長、極大蛍光波長および蛍光量子収率を変化させることができることを見出した（第五節）。



up to 98% yield
(X = CR^3, 11 examples)
up to 64% yield
(X = N, 7 examples)

第四章では、ビナフチル架橋テトラインとジインとの[2+2+2]付加環化反応による、ベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセンの不斉合成と円偏光発光特性について述べた。カチオン性ロジウム/H_8-BINAP 錯体触媒存在下、温和な条件にてビナフチル架橋テトラインと 1,4-ジインとの[2+2+2]付加環化反応が進行し、低収率ながら良好なエナンチオ選択性でベンゾピセン骨格を有する[9]ヘリセン誘導体が得られることを見出した（第二節）。また、合成した[9]ヘリセンの単結晶 X 線構造解析を行い、[9]ヘリセンがトリフェニレン骨格を有する[7]ヘリセンよりらせん構造末端のベンゼン環距離が短くなり、歪んだ構造を有することがわ

かった（第四節)。合成したヘリセンの円偏光発光スペクトルを測定した結果より、正と負の二つのピークが重なり打ち消しあっていることが示唆され、[7]ヘリセンのトリフェニレン骨格をベンゾピセン骨格に拡張すると CPL 特性が低下することが明らかになった（第五節）。



以上のように筆者は､カチオン性ロジウム錯体触媒を用いたビアリール架橋 1,7-ジインの[2+2+2]付環化反応によりトリフェニレンおよびベンゾピセン骨格を有する多環芳香族化合物の合成法を開発した。また、トリフェニレンおよびベンゾピセン骨格に電子求引基や電子供与基を導入することで、光学特性を自在に変化させることができることを見出した。さらに円偏光発光特性に関して、ヘリセンのらせん構造の外側への芳香環の導入はヘテロフルオレン骨格を有する[7]ヘリセンにおいても特性の向上のために有効であることが明らかになった。一方、[7]ヘリセンのトリフェニレン骨格をベンゾピセン骨格に拡張すると互いに打ち消し合う二つの発光により CPL 特性が低下することを見出し、ヘリセンの構造と円偏光発光特性の相関を明らかにするための一つの重要な知見が得られた。

謝辞

本研究を行うにあたり終始ご指導ご鞭撻を賜りました、東京工業大学物質理工学院応用化学系教授 田中 健先生に心より御礼申し上げます。6 年間暖かく熱心にご指導いただきましたこと、重ねて深く感謝し御礼申し上げます。

また、丁寧にご指導いただきました本学物質理工学院応用化学系助教 柴田 祐 先生、有益な御助言をいただきました東京農工大学大学院工学府応用化学専攻元助教 平野正雄先生に心より御礼申し上げます。

X 線結晶構造解析を行って頂きました東京農工大学機器分析センター准教授 野口恵一先生、本学理学院化学系准教授 植草秀裕先生、同系 杉山晴紀氏に心より御礼申し上げます。

円偏光発光特性の測定を行うに際しご指導ご鞭撻を賜わりました物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点分子機能化学グループ グループリーダー 竹内正之先生、東京理科大学理学部第一部応用化学科准教授 古海誓一先生に心より御礼申し上げます。

本論文を精読して頂き貴重なご助言を頂きました本学物質理工学院応用化学系教授 三上幸一先生、同教授 村橋哲郎先生、同准教授 田中浩士先生、同准教授 伊藤繁和先生に心より御礼申し上げます。

研究生活において田中研究室の皆様には多大なるご協力をいただきました。事務手続き等の御支援賜りました秘書 堤友香氏に深く感謝申し上げます。様々な御助言、ご指導をしていただきました先輩方に深く感謝します。特に4年生の頃、研究の基礎を丁寧にご指導していただきました澤田弥生氏、5年間公私ともにお世話になりました宮内祐太氏に心より御礼申し上げます。そして、同輩であり公私にわたり大変お世話になりました石井雅浩氏、木村雄貴氏、中村享資氏、星野友希氏、益富光児氏に深く感謝します。特に木村雄貴氏、益富光児氏には6年間共に切磋琢磨できたことを心から御礼申し上げます。また、日々の研究生活を支え刺激を与えていただきました後輩方に深く感謝いたします。

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費(特別研究員奨励費 26・7502)により実施されたものです。ここに感謝の意を表します。

また、本研究で使用したBINAP系配位子を提供して頂いた高砂香料工業株式会社に心より御礼申し上げます。

最後に、大学で勉強、研究の機会を与えて下さった両親、祖父母に心から感謝します。ありがとうございました。

2017 年 2 月 24 日　村山 浩一

業績リスト

発表論文

1. Murayama, K.; Sawada, Y.; Noguchi, K.; Tanaka, K.*
"Synthesis of Triphenylene Derivatives by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition: Application to Synthesis of Highly Fluorescent Triphenylene-Based Long Ladder Molecules"
J. Org. Chem. **2013**, *78*, 6202. （第一章）

2. Murayama, K.; Oike, Y.; Furumi, S.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; Tanaka, K.*
"Enantioselective Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties of a 1,1'-Bitriphenylene-Based Sila[7]helicene"
Eur. J. Org. Chem. **2015**, 1409. （第二章）

3. Murayama, K.; Shibata, Y.; Sugiyama, H.; Uekusa, H.; Tanaka, K.*
"Synthesis, Structure, and Photophysical/Chiroptical Properties of Benzopicene-Based π-Conjugated Molecules"
J. Org. Chem. **2017**, *82*, 1136. （第三章、第四章）

参考論文

1. Tanaka K.*; Kimura, Y.; Murayama K.
"Enantioselective Helicene Synthesis by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloadditions"
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2015**, *88*, 375.

2. Yamano, R.; Hara, J.; Murayama, K.; Sugiyama, H.; Teraoka, K.; Uekusa, H.; Kawauchi, S.; Shibata, Y.; Tanaka, K.*
Org. Lett. **2017**, *19*, 42.

国内学会発表

1. 村山浩一・澤田弥生・田中 健
"ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成" （口頭発表 2L1-06）
日本化学会第 92 春季年会
慶応義塾大学矢上キャンパス、2012 年 3 月

2. 村山浩一・澤田弥生・田中 健
“ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレンおよびアザトリフェニレン誘導体の合成” （ポスター発表 2P047）
第 23 回基礎有機化学討論会
京都テルサ、2012 年 9 月

3. 村山浩一・澤田弥生・田中 健
カチオン性ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン、アザトリフェニレン誘導体の合成及びラダー化合物の合成” （口頭発表 E23）
第 66 回有機合成化学教会関東支部シンポジウム
東京農工大学、2013 年 11 月

4. 村山浩一・尾池泰彰・古海誓一・竹内正之・田中 健
“ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるらせん不斉または軸不斉を有するビトリフェニレン誘導体のエナンチオ選択的合成” （口頭発表 2B3-37）
日本化学会第 94 春季年会
名古屋大学東山キャンパス、2014 年 3 月

5. 村山浩一・尾池泰彰・古海誓一・竹内正之・田中 健
“ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるらせん不斉を有するビトリフェニレン誘導体のエナンチオ選択的合成” （ポスター発表 A44）
第 3 回 JACI/GSC シンポジウム
東京国際フォーラム、2014 年 5 月

6. 村山浩一・尾池泰彰・古海誓一・竹内正之・田中 健
“ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるトリフェニレン骨格を有するシラ[7]ヘリセンの不斉合成” （ポスター発表 1P011）
第 25 回基礎有機化学討論会
東北大学川内キャンパス、2014 年 9 月

7. 村山浩一・田中 健
“トリフェニレン骨格を有する[9]ヘリセン誘導体のエナンチオ選択的合成” （口頭発表 1G2-43）
日本化学会第 95 春季年会
日本大学理工学部舟橋キャンパス、2015 年 3 月

8. 村山浩一・柴田 祐・田中 健
“ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセン誘導体の合成” （ポスター発表 2P044）
第 26 回基礎有機化学討論会
愛媛大学・松山大学、2015 年 9 月

9. 村山浩一・柴田 祐・田中 健
“ロジウム触媒を用いた[2+2+2]付加環化反応によるベンゾピセン誘導体の合成と応用” （ポスター発表 P2-046）
第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015
タワーホール船堀、2015 年 10 月

国際学会発表

1. Murayama, K.; Sawada, Y.; Tanaka, K.
“Synthesis of Triphenylene and Azatriphenylene Derivatives by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition” (Poster P-B1-26-I)
The 11th International Symposium on Advanced Technology
Kogakuin University, 2012/10

2. Murayama, K.; Sawada, Y.; Tanaka, K.
“Synthesis of Triphenylene Derivatives by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition” (Oral 8)
3rd International Symposium on Molecular Activation
Sheraton Steamboat Resort, 2013/7

3. Murayama, K.; Sawada, Y.; Tanaka, K.
“Synthesis of Triphenylene Derivatives by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition” (Poser 178)
17th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis
Colorado State University, 2013/7

4. Murayama, K.; Tanaka, K.
“Rhodium-catalyzed enantioselective synthesis of benzopicene-based [9]helicene derivatives” (Poster ORGN 1917)
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015

Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village, 2015/12