

## 学 位 論 文 題 名

Synthesis and Properties of  
Multi-substituted Aromatic Compounds

(多置換芳香族化合物の合成と物性の研究)

## 学位論文内容の要旨

**Introduction**

Multi-substituted aromatic compounds are useful compounds in organic synthesis, pharmaceutical and material science. Our group has reported a copper-mediated coupling reaction of zirconacyclopentadiene with dihaloarenes, which has been applied to prepare various substituted aromatic compounds such as naphthalenes, quinolines and anthracenes. However, there are some limitations of this method. In this research, I focused on finding new methods to synthesize multi-substituted aromatic compounds. On the other hand, the study on the properties and applications of multi-substituted aromatic compounds are also important. In this thesis, the reaction of multi-substituted acenes with oxygen and the development of preparative method of mixed acene-thiophene polymers were investigated.

**1. Nickel(0)-mediated aromatic ring extension from dihaloarenes via zirconacyclopentadienes**

Copper-mediated aromatic ring extension of dihaloarenes with zirconacyclopentadienes was limited to diiodo- or bromiodobenzene. Dichloro- and dibromobenzene could not be used for this reaction. This situation prompted me to develop a new system for the aromatic ring extension reaction. As described below, I could successfully develop a novel method using Ni reagent. Dichloro- and dibromobenzene **1** reacted with zirconacyclopentadienes **2** in the presence of 2.0 equiv. of  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  and ligands to give naphthalene **3** as desired products. For dichlorobenzene, bidentate ligand, such as dppb, gave the highest yield; while for dibromobenzene,  $\text{PPh}_3$  was the best ligand. Diiodobenzene was not a suitable substrate in this reaction. To make clear the reaction mechanism, organonickel(II) complexes **4a-c** were prepared from dihalobenzenes with  $\text{NiX}_2(\text{PPh}_3)_2$  in the presence of zinc powder. The structures were determined by X-ray analysis. Then **4a-c** reacted with **2** under the same reaction conditions to afford **3** in good to high yields.

**2. Nickel(0)-catalyzed aromatic ring extension by the reaction of iodohalobenzenes with zirconacyclopentadienes**

When iodohalobenzenes were used as substrates, this reaction could proceed in a catalytic way. In the presence of 10 mol% of  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ , 20 mol% of  $\text{PPh}_3$  and 2.0 equiv. of 3- or 4-trifluoromethyl- styrene added as additives, naphthalenes **3** were obtained in high yields. Without additives, **3** was obtained in a low yield. By far, the roles of additives are not clearly understood.

**3. Synthesis of persubstituted naphthalenes via zirconacyclopentadienes**

Synthesis of octasubstituted naphthalene is a great challenge because the naphthalene cores are distorted from the planar geometry. Here I report a convenient method to synthesize persubstituted naphthalene starting from four alkynes and vinyl bromide *via* zirconacycles.

Zirconacyclopentadienes prepared *in situ* from  $\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2$  and alkynes were coupled with vinyl bromide in the presence of  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  to give 1,2,3,4-tetrasubstituted benzene derivatives **5**. After iodination, diiodobenzene derivatives **6** reacted with the second zirconacyclopentadienes in the presence of  $\text{CuCl}$  to afford the final products **7**. Symmetrically and unsymmetrically persubstituted naphthalenes **7a-g** were formed in moderate yields.

Furthermore, functionalized naphthalenes **7h-k** were obtained when started from polyiodobenzenes. The twisting geometry of iodonaphthalene **7h** was verified by X-ray analysis. The remaining iodine on naphthalene ring allows further reaction such as coupling reactions with phenylacetylene.

#### **4. Regioselectivity in photooxygenation of multi-substituted polyacenes**

Photochemical-induced cycloaddition of  $^1\text{O}_2$  to acenes was studied because of the high toxicity of  $^1\text{O}_2$  in biotic system. During the course of my study, I found that the regioselectivity in photooxygenation was depending on the substitution modes.

Self-sensitized photooxygenation of 1,2,3,4,5,6,7,8-octaalkyl substituted anthracenes **8a-f** ( $\text{R} = \text{Bu}, \text{Pr}, \text{Et}, \text{Me}$ ) were carried out in air saturated benzene solution under UV irradiation (365 nm). Two kinds of endoperoxides **9a-f** and **10a-f** were formed in different ratios, which are mainly depending on the substituent employed. Phenyl substituted anthracene gave only one product **9f**, while alkyl substituted anthracenes gave **9** and **10** in ratios of about 3:1. In the case of octamethylanthracene **8a**, when irradiated for 15 minutes, **10a** was the main product; while under irradiation for 1 h, a novel diendoperoxide **11** was formed as a main product (64% NMR yield) instead. To the best of my knowledge, this is the first example of a diendoperoxide.

#### **5. Preparation of mixed acene-thiophene polymers**

$\pi$ -Conjugated aromatic compounds are of great interest because of their numerous properties in material science. In this work, I developed an efficient synthetic method to introduce acenes into thiophene oligomers. Zirconocene-promoted intramolecular cyclization of diynes followed by coupling reaction with alkynes or diiodoarenes afforded mixed acene-thiophene oligomers. Final polymers were obtained by Stille coupling reaction of these oligomers with thiophene linkers. The UV absorption and photoluminescence (PL) of these polymers were also investigated.

#### **Conclusion**

In this work, new synthetic methods of multi-substituted aromatic compounds were developed and their properties were investigated. First, novel nickel(0)-mediated and -catalyzed reactions of zirconacyclopentadiene with dihaloarenes are reported. Tetraalkylsubstituted naphthalenes could be obtained in good to high yields from dihalobenzenes including dichlorobenzene and dibromobenzene. In the second part, persubstituted naphthalenes were prepared stepwisely from four molecules of alkynes and one vinyl bromide *via* zirconacycles. In the third part, regioselectivity in photooxygenation of multi-substituted anthracenes was found to be dependent on the substitution modes; a novel diendoperoxides was obtained from octamethylanthracene. In the last part, mixed acene-thiophene polymers were prepared *via* zirconacycles and their fluorescence properties were examined.

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 保  
副 査 教 授 森 美和子  
副 査 助教授 小笠原 正道  
副 査 助教授 佐 藤 美 洋

学 位 論 文 題 名

## Synthesis and Properties of Multi-substituted Aromatic Compounds

(多置換芳香族化合物の合成と物性の研究)

周欣さんの”Synthesis and Properties of Multi-substituted Aromatic Compounds” (多置換芳香族化合物の合成とその物性の研究) と題された博士論文は、全5章からなり、多数の置換基が導入された縮合多環式化合物の合成と、その性質について述べられている。

第1章は序章である。多置換芳香族化合物は、医薬品や有機機能性材料などに見られる重要な化合物群であり、それを合成することの重要性について触れている。そして、既存の合成法を紹介しながら、克服されるべき問題点を提示している。また、多置換芳香族化合物が持つ多彩な物性についても注目している。

第2章では、ニッケル錯体を用いたジルコナシクロペンタジエンとジハロゲン化芳香族化合物とのカップリング反応について述べられている。従来、この型の反応は、ジョードベンゼンを用いて行われていた。これに対し、量論量のニッケルを用いることによって、より反応性の低いブromo、およびクロロベンゼン誘導体でも、同様の反応が進行し、芳香環の増環反応を行うことに成功した。様々な条件検討の結果、ハロゲンの種類とニッケル上の配位子との間に適切な組み合わせがあることを見出している。

さらに、この反応は、ニッケルについての触媒反応に展開されており、合成的価値が高められている。この場合、添加剤として(トリフルオロメチル)スチレンが適していることが見出されている。また、ハロベンゼンがニッケルに酸化的付加した中間体を単離し、X線結晶構造解析によりその構造を明確にし、その結果などから反応機構についての考察がなされている。

第3章では、ジルコナシクロペンタジエンを用いた、全置換ナフタレンの合成について述べられている。すべての位置が置換されたナフタレンは、立体障害に起因する歪み構造や、それによる高い反応性などの点から、興味をもたれている化合物であるが、限られた合成法しか知られて

いなかった。ここでは、ジルコナシクロペンタジエンを用いることで、種々の置換基を持った全置換ナフタレンが容易に調製できることが示されている。さらに、新規に合成した全置換ナフタレンの X 線結晶構造解析もなされている。

第4章では、多置換アントラセン誘導体の、光照射下における酸素分子との付加反応について述べられている。通常、アントラセンは 9,10-位の反応性が高く、酸素の付加もその位置で起こることが多い。しかし、多置換アントラセンの場合には、9,10-位よりも、1,4-または 5,8-位での反応性のほうが高いことが見出されている。また、付加の位置選択性は、置換基の種類、および溶媒の種類に依存して変化する。さらに、オクタメチルアントラセンでは、1,4-および 5,8-位の両方に酸素の付加した、ジエンドペルオキシド誘導体が単離された。これは、ジエンドペルオキシドとしてはじめての例である。

第5章では、ジルコナシクロペンタジエンから合成される多置換芳香族化合物と、オリゴチオフェンとの交互共重合体の合成について述べられている。重合は、Stille カップリング反応により行われ、芳香環、およびオリゴチオフェンの数が異なる一連の共重合体が合成されている。また、それらの吸収および発光スペクトルの測定から、光物性について考察されている。

以上、本論文には、一連の多置換芳香族化合物について、合成法の開発、反応性の検討、および機能性材料としての応用など、系統的な研究がなされている。その中で見出された知見は、この分野における重要な発見を含んでいる。よって、本論文は、博士の学位に十分値すると判断した。