

脱芳香族化による縮環芳香族化合物の活性化と位置選択的縮環 π 拡張(APEX)反応の開発

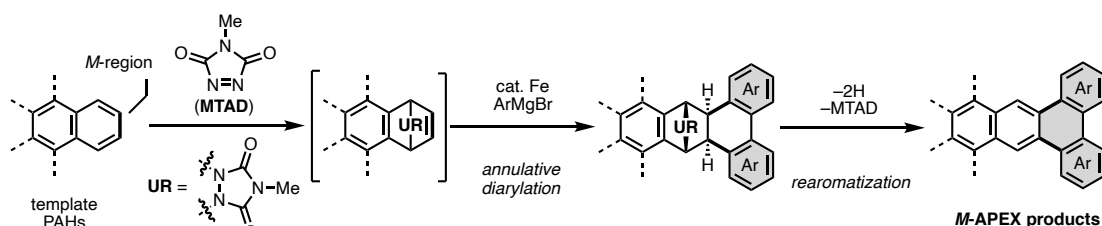
(名大院理¹・JST-ERATO²・イリノイ大学³・名大 WPI-ITbM⁴) ○松岡 和¹・伊藤 英人^{1,2}・David Sarlah³・伊丹健一郎^{1,2,4})

Dearomative Activation of Fused Aromatic Compounds toward Achieving Regioselective Annulative π -Extension (APEX) (¹*Graduate School of Science, Nagoya University*; ²*ERATO, JST*; ³*University of Illinois*; ⁴*WPI-ITbM, Nagoya University*) ○Wataru Matsuoka,¹ Hideto Ito,^{1,2} David Sarlah,³ Kenichiro Itami^{1,2,4}

Fused aromatics such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nanographenes are one of the most important classes of compounds in the field of materials science, especially in optoelectronics. To streamline the synthesis of these molecules, we have previously proposed the synthetic concept of annulative π -extension (APEX).^[1] We herein describe a novel APEX reaction on *M*-region of polycyclic aromatic compounds.^[2] 4-Methyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (MTAD) participates in regioselective Diels–Alder reactions with PAHs. Treatment of the resulting cycloadducts with Grignard reagents in the presence of iron catalyst afforded diarylated compounds, which are easily rearomatized to give *M*-region-APEX products. In the presentation, the optimization of reaction conditions and substrate scope including the application to rubrene, one of the most-studied organic semiconductors, will be described.

Keywords : Annulative π -extension; Nanographene; Dearomatization; Rubrene; Organic semiconductor

ナノグラフェンに代表される縮環芳香族化合物は、有機エレクトロニクス材料などへの応用が期待される重要な分子群である。これまでに我々は、縮環芳香族化合物の効率的な合成を指向した縮環 π 拡張(APEX)反応の合成概念を提唱し反応開発を行ってきた^[1]。今回我々は、多環芳香族炭化水素(PAH)の *M* 領域選択的 APEX 反応を開発した^[2]。まず、PAH とメチルトリアゾリンジオン(MTAD)の脱芳香族的 Diels–Alder 反応により生成する環化付加体に対し、鉄触媒の存在下で Grignard 反応剤を作用させることにより、ジアリール化反応が進行した。得られた生成物は容易に酸化・再芳香族化され、目的の *M* 領域 π 拡張生成物を与えた。発表では反応条件の最適化、基質適応範囲の検討結果に加え、代表的な有機半導体材料であるルブレンへの応用について報告する。



- 1) (a) Ozaki, K.; Kawasumi, K.; Shibata, M.; Ito, H.; Itami, K. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6251. (b) Matsuoka, W.; Ito, H.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 12224.
- 2) 松岡和、伊藤英人、David Sarlah、伊丹健一郎、第 66 回有機金属化学討論会、2019 年 9 月 14 日、O1-12