

脱水素型クロス環化による 7 員環含有テトラセン誘導体の合成と性質

(阪工大院工¹・阪工大工²) ○原田 愛¹・都合 真弘¹・山田 祐杜¹・村岡 雅弘²・村田 理尚²

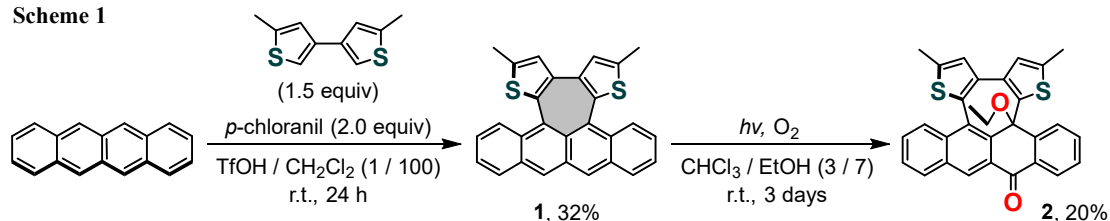
Synthesis and Properties of Tetracene Derivative Containing a Heptagonal Ring via Cross-Dehydrogenative Annulation (¹*Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology*, ²*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Ai Harada,¹ Masahiro Togo,¹ Yuto Yamada,¹ Masahiro Muraoka,² Michihisa Murata²

The oxidative cross-dehydrogenative annulation between tetracene and a bithiophene derivative was found to give π -extended tetracene with a heptagonal ring. A single-crystal X-ray diffraction analysis of the obtained compound showed a twisted structure due to the formation of the heptagonal ring. Moreover, the bithiophene-fused tetracene undergoes rapid degradation upon irradiation in CHCl_3 /ethanol under atmospheric conditions. The properties and photooxidation of the obtained compounds will be discussed.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Tetracene; Scholl Reaction; Dehydrogenative Coupling; Photooxidation

7 員環を導入した多環芳香族化合物は、湾曲した立体構造や特異な電子構造などに興味をもたれている。多環芳香族化合物の骨格内に 7 員環を組み込む方法は、主に予め設計された前駆体を合成した後に分子内環化を用いる手法に依存している。これまで、 FeCl_3 を酸化剤とする分子内 Scholl 環化¹⁾や、Pd 触媒を用いた分子内直接アリール化²⁾を用いる手法などが報告されている。本研究では、テトラセンの π 拡張に関して、酸化的 C-H/C-H クロス環化³⁾を用いる手法を検討した結果、7 員環を介して π 骨格が拡張されたテトラセン誘導体 **1** をワンポットで合成できることがわかった。化合物 **1** の $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 溶液から遮光下に於て紫色の単結晶を育成し、X 線結晶構造解析を行ったところ、7 員環部分においてねじれた π 共役系をもつことが明らかとなった。また、**1** は母体テトラセンやルブレンと比較して、空気下での光照射により酸化反応が極めて速く進行することがわかった。さらに、**1** を $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 中で光照射すると、エトキシ基とカルボニル基を有する湾曲 π 共役分子 **2** が生成することを見出した。この反応についても詳細に調べたので発表する。

Scheme 1



1) A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock, F. Durola, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 2266.

2) K. Kawai, K. Kato, L. Peng, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Org. Lett.* **2018**, 20, 1932.

3) M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, *Org. Lett.* **2020**, 22, 4160.