

ドミノ型 C-H 官能基化によるテトラセン誘導体の合成と物性

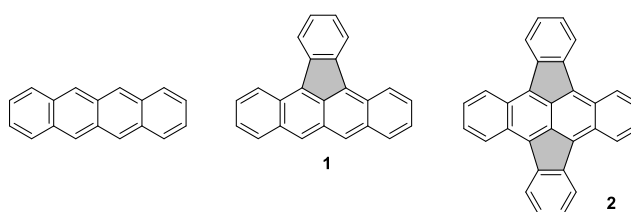
(阪工大院工¹・阪工大工²) ○三嶋 太將¹・都合 真弘¹・山田 祐杜¹・村岡 雅弘²・村田 理尚²

Synthesis and Properties of Tetracene Derivative via Domino-Type C-H Functionalization (¹Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology, ²Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology) ○Daisuke Mishima,¹ Masahiro Togo,¹ Yuto Yamada,¹ Masahiro Muraoka,² Michihisa Murata²

Tetracene has attracted substantial interest in account of its utility as a building block for organic functional materials, which include luminescent and semiconducting materials. However, the direct functionalization of C-H bonds in tetracene has not been thoroughly investigated. In this study, we studied an oxidative C-H/C-H cross-coupling between tetracene and benzene. The reaction was found to give a unique tetracene derivative via domino-type direct arylation reactions with six molecules of benzene. The structure of the product was unambiguously determined by a single-crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Tetracene; Scholl Reaction; Cross Dehydrogenative Coupling; Direct Functionalization

テトラセンは電子豊富なアセン化合物であり、半導体材料、色素材料、発光材料などのビルディングブロックとしても有用である。当研究室では、テトラセンのπ共役系を、5員環を介して拡張する



ことにより、電子受容性分子の構築に関する研究を行っている^{1,2)}。最近、テトラセンとベンゼンとの酸化的脱水素型クロス環化により、**1**をワンポットで合成できることを明らかにした³⁾。本研究では、ビスインデノテトラセン**2**¹⁾の簡便かつ効率的な合成経路を探索することを目的として、テトラセンとベンゼンとの反応を詳細に検討したところ、ドミノ型 C-H 官能基化が進行することを見出した。

反応は、テトラセンとベンゼンの溶液に酸化剤を作用させる手法により検討した。その結果、予想した化合物**2**とは異なる生成物が黄色固体として単離された。得られた生成物は固体状態において強い青色発光を示した。得られた結晶の質は十分ではないものの、単結晶 X 線構造解析の結果から、テトラセンとベンゼンとの間で脱水素型二重クロス環化が進行して**2**を与えた後、さらに複数のベンゼン環がドミノ型 C-H 官能基化により連結されることにより生成したものと考えられる。この反応機構ならびに固体発光特性などの詳細についても発表する予定である。

1) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 9308.

2) Chaolumen, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 5082.

3) M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, *Org. Lett.* **2020**, 22, 4162.