

## 3,10-ジメトキシピセンの効率的な合成法の開発および 3,10-ジヒドロキシピセンへの変換

(岡山大院自然<sup>1</sup>・岡山大基礎研<sup>2</sup>) ○安藤 貴章<sup>1</sup>・松本 拓也<sup>1</sup>・西原 康師<sup>2</sup>

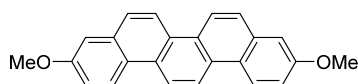
Development of an Efficient Synthetic Method for 3,10-Dimethoxypicene and Its Conversion to 3,10-Dihydroxypicene (<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, <sup>2</sup>Research Institute of Interdisciplinary Science, Okayama University)

○Taka-aki Ando,<sup>1</sup> Takuya Matsumoto,<sup>1</sup> Yasushi Nishihara<sup>2</sup>

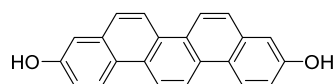
Picene, a class of polycyclic aromatic hydrocarbon with an arm-chair configuration of five benzene rings, is considered to be a high-performance organic field-effect transistor material. Our laboratory has previously reported the synthesis of 3,10-dimethoxypicene. However, the previous synthetic route had several drawbacks such as expensive starting materials, the formation of stereoisomers of the precursors, and the difficulty in reproducing the reaction. In the present work, we reviewed the synthetic route of 3,10-dimethoxypicene and found that it could be synthesized in a better yield by a sequential Suzuki-Miyaura coupling of 1,4-dibromobenzene with the boronic acid bearing formyl and methoxy groups, epoxidation of the formyl group, and Lewis acid-catalyzed intramolecular cycloaromatization. Furthermore, demethylation of this product led to the successful synthesis of 3,10-dihydroxypicene, which can be used as a precursor to introduce various alkoxy groups into the picene framework by subsequent transformations.

**Keywords :** Organic Semiconducting Materials; Picene Derivatives; A Methoxy group; A Hydroxy group

5 個のベンゼン環がアームチェア型に配列した、多環芳香族炭化水素であるピセンは、高性能な有機電界効果トランジスタの材料として考えられている。以前、当研究室では 3,10-ジメトキシピセンの合成法を報告している<sup>1)</sup>。しかし、これまでの合成経路は、出発原料が高価であること、前駆体の立体異性体が生成すること、反応の再現が困難であることなどの問題点があった。今回、3,10-ジメトキシピセンの合成経路を再検討した結果、連続的な 1,4-ジブロモベンゼンとホルミル基およびメトキシ基を有するボロン酸との鈴木-宮浦カップリング、ホルミル基のエポキシ化、そして、ルイス酸触媒による分子内環化芳香族化によって、より収率良く目的化合物を合成することができた。さらに、得られた生成物を脱メチル化することにより、3,10-ジヒドロキシピセンの合成にも成功した。これは、その後の変換により、ピセン骨格に様々なアルコキシ基を導入するための前駆体となり得る。



3,10-dimethoxypicene



3,10-dihydroxypicene

1) H. Mori, X. Chen, N. Chang, S. Hamao, Y. Kubozono, K. Nakajima, Y. Nishihara, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4973.