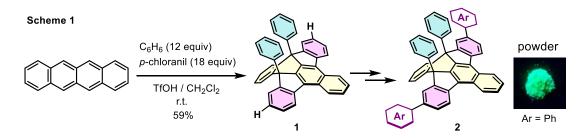
分子間ドミノ Scholl 反応を利用した湾曲 π 共役系の合成と性質

(阪工大工) 〇坪井 由衣・鶴田 ほのか・村岡 雅弘・村田 理尚 Synthesis and Properties of Curved π-Systems via Intermolecular Domino Scholl Reaction (Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology) 〇 Yui Tsuboi, Honoka Tsuruta, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

We have recently reported that a polycyclic aromatic hydrocarbon, which contains fully unsaturated five-membered rings, possesses high electron affinity and was found to undergo addition reaction with n-butyllithium. This reaction led to 1,4-addition compound with strong emission behavior, attributable to the excimer, in the solid state. We have also reported that a domino Scholl reaction occurs between tetracene and six molecules of benzene in one pot to furnish an aromatic compound with a curved π -system. Herein, a concise synthetic route to curved π -systems via the domino Scholl reaction and Suzuki-Miyaura coupling has been studied toward the intense emission compounds in the solid state.

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

芳香族化合物の C-H 結合同士を酸化的にカップリングさせ、C-C 結合を直接形成する反応 (Scholl 反応) は、特に分子内環化による炭素 π ネットワークの構築に広く利用されてきた。一方、異種分子間における Scholl 反応は一般的に位置選択性が低く、制御が難しいため、研究例が限られている。当研究室では、最近、テトラセンに対して複数のベンゼンがワンポットで連結される分子間ドミノ Scholl 反応を見出した (Scheme 1)¹⁻³⁾。本研究では、分子間ドミノ Scholl 反応を活用することにより、まずテトラセンから化合物 1 を鍵中間体として合成した。中間体 1 のジブロモ化および鈴木-宮浦カップリングにより、湾曲した π 共役系をもつ化合物 2 を短工程で合成できることがわかった。化合物 1 では固体発光が見られなかったのに対し、得られた化合物 2 (R = Ph) は固体状態において緑色発光を示すことがわかった。化合物 2 の湾曲 π 電子系に由来するエキシマ―型発光特性についても発表する予定である。



- 1) M. Murata, M. Togo, D. Mishima, A. Harada, M. Muraoka, Org. Lett. 2020, 22, 4162.
- 2) D. Mishima, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, Y. Kishimoto, Y. Yamanaka, A. Harada, M. Togo, Y. Yamada, M. Muraoka, M. Murata, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 7921.
- 3) K. Ueda, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Murata, J. Synth. Org. Chem. Jpn. 2022, 80, 930.