

Pd(II)触媒による二重 C-H 結合活性化を用いたフルオレニリデン オキシインドールの合成

(東北大院理) ○坂田 洸樹・寺田 眞浩・金 鉄男

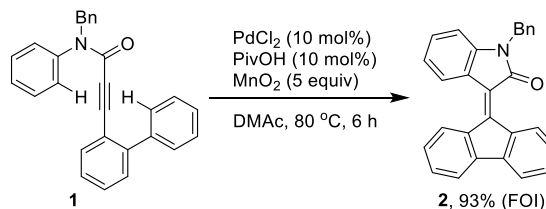
Pd(II)-Catalyzed Dual C-H Activation for Synthesis of Fluorenylidene Oxindoles (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Koki Sakata, Masahiro Terada, Tienan Jin

Olefin-bridged bispolycycles (OBPs) containing fluorene, indoline, and acridine polycyclic moieties have attracted increasing interest as functional molecules for n-type semiconductors, dyes, chromism, and molecular machines based on their fused ring systems and electronic properties. In this context, we were interested in constructing a new OBP class of fluorenylidene oxindole (FOI) scaffold by conjugation two electron-acceptors of fluorene and oxindole moieties. On the basis of our previous Pd(II)-catalyzed 99'BF synthetic method via dual aromatic C-H activation of bis-biaryl alkynes, we report here a Pd(II)-catalyzed dual aromatic C-H activation of 3-(biphenyl-2-yl)-*N*-phenylpropiolamides to access the FOI scaffold. The FOI compound showed a lower LUMO energy level and a narrow HOMO-LUMO energy gap compared to the reported electron-accepting 99'BF molecule.

Keywords: dual C-H activation, Pd-catalyzed, olefin-bridged fluorenylidene oxindole, alkyne carbopalladation

最近、フルオレン、インドリノン、アクリジンなどの多環構造を有するオレフィン架橋型ビス多環構造 (OBP) は、縮合多環構造と電子効果により n 型半導体、機能性色素、メカノクロミズム、ロータリ分子モーターとして興味深い構造特異的な機能と現象を示すことから大きな注目が集まっている。今回我々はこれまで報告例がないフルオレンとオキシインドールの二つの電子アクセプター骨格からなる OBP 型 π 分子 FOI の合成法の開発に着目した。近年我々は、bis-biphenyl alkyne 分子が Pd(II)触媒を用いた芳香環の二重 C-H 結合切断反応を経て、一挙に二つのフルオレン骨格が構築され 99'BF 化合物が合成できることを見出した¹⁾。本研究では、bis-biphenyl alkyne の一つのビフェニル骨格の代わりに窒素上にフェニル基を有するアミド骨格を導入することで、Pd(II)触媒存在下芳香環の二重 C-H 結合活性化により目的の FOI 構造は効率的に構築できることを見出した。

アルキンで繋がった *N*-フェニルアミドービフェニル分子 **1** に 10 mol% の PdCl₂ 触媒と PivOH 添加剤および酸化マンガンを用いて DMAc 溶媒中 80 度で加熱すると、目的生成物 **2** が 93% 収率で得られた。UV-



Vis および CV 測定から化合物 **2** が電子アクセプター材料 99'BF より低い LUMO エネルギー準位と狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップを示すことを明らかにした。

1) J. Zhao, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9540.