

## 直接アリール化を用いた逐次的 $\pi$ 拡張反応による新規ナノカーボンの合成

(名大院理<sup>1</sup>・WPI-ITbM<sup>2</sup>) ○桂川穂奈美<sup>1</sup>、川原巧<sup>1</sup>、伊藤英人<sup>1</sup>、伊丹健一郎<sup>1,2</sup>

Synthesis of Novel Nanocarbons by Sequential  $\pi$ -Extension Reactions Enabled by Direct Arylation  
(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University) ○Honami Katsuragawa<sup>1</sup>, Kou P. Kawahara<sup>1</sup>, Hideto Ito<sup>1</sup>, Kenichiro Itami<sup>1,2</sup>

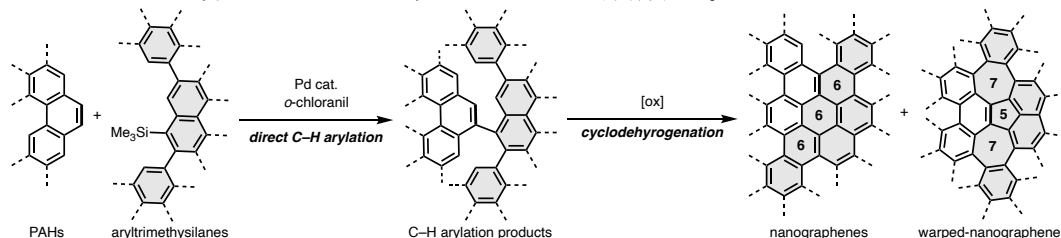
Nanographenes, nanometer-sized structures consisting of carbon and hydrogen atoms, are known to exhibit a wide variety of physical properties depending on the fused ring structures. Direct arylation of carbon–hydrogen (C–H) bonds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) has attracted much attention as a precise and efficient method for synthesizing nanographenes. In this regard, the palladium-catalyzed direct arylations of PAHs with arylboroxins<sup>2</sup>, phenyltrimethylsilanes<sup>3</sup>, dibenzosiloles<sup>4</sup>, and diiodobiphenyls<sup>5</sup> as arylating agents have been developed in our laboratory. These reactions proceed selectively in the *K*-region, the convex armchair edge of a PAH. However, introducible aryl groups are limited to simple aromatics such as phenyl, naphthyl and biphenyl groups, which has restricted the application to synthesis of larger nanocarbons.

Herein, we have designed and synthesized various novel aryltrimethylsilanes with naphthalene moieties and developed a sequential  $\pi$ -extension method combining direct arylation of PAHs and cyclodehydrogenation. This method is applicable to various unfunctionalized PAHs having *K*-regions, giving various arylation products efficiently. In the cyclodehydrogenation, we succeeded in obtaining not only novel hexagonal nanographenes but also novel warped nanographene with five- and seven-membered rings.

**Keywords:** nanographene; direct arylation; palladium catalyst; polycyclic aromatic hydrocarbon; dehydrogenative cyclization

ナノグラフェンは炭素原子と水素原子のみからなるナノメートルサイズの構造体であり、縮環構造に依存して多様な物性を示すことが知られている<sup>1</sup>。これらナノグラフェンを精密かつ効率的に合成する手法の一つとして、芳香族炭素–水素 (C–H) 結合の直接アリール化が注目を集めている。以前に当研究室で開発された多環芳香族炭化水素 (PAH) の直接アリール化反応は、パラジウム触媒の存在下、アリールボロキシ<sup>2,6</sup>、フェニルトリメチルシラン<sup>3</sup>、ジベンゾシロール<sup>4</sup>、ジヨードビフェニル<sup>5</sup>などをアリール化剤として用いることで進行する反応であり、PAHの二重結合性の高い*K*領域で選択的に進行する<sup>2</sup>。これらは従来のクロスカップリング反応等では得られない芳香環連結分子やナノグラフェンを効率的に与える反応であり、更なる応用展開が期待されている。

今回我々は、ナフタレン骨格をもつ種々の新規アリールトリメチルシランを設計・合成し、PAHの直接アリール化反応と脱水素環化反応を組み合わせた逐次的な $\pi$ 拡張法を開発した。本手法は*K*領域を有する多様な未官能基化PAHに適応可能であり、ナフチルフェナントレンを基本骨格としてもつ種々の芳香環連結分子を効率的に与えた。また、続く脱水素環化反応では、六員環芳香環だけからなる新規ナノグラフェンの他に、五員環と七員環を有する新規湾曲グラフェンを得ることに成功した。本発表では、直接アリール化反応の検討と合成したナノカーボンの分子構造や電子・光物性について議論する。



- (1) Segawa, Y.; Ito, H.; Itami, K. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15002. (2) Mochida, K.; Kawasumi, K.; Segawa, Y.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10716. (3) Shibata, M.; Ito, H.; Itami, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2196. (4) Ozaki, K.; Kawasumi, K.; Shibata, M.; Ito, H.; Itami, K. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6251. (5) Matsuoka, W.; Ito, H.; Itami, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 12224. (6) Kawasumi, K.; Zhang, Q.; Segawa, Y.; Scott, L. T.; Itami, K. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739.