

キサンテンで連結されたスマネン誘導体の合成と構造

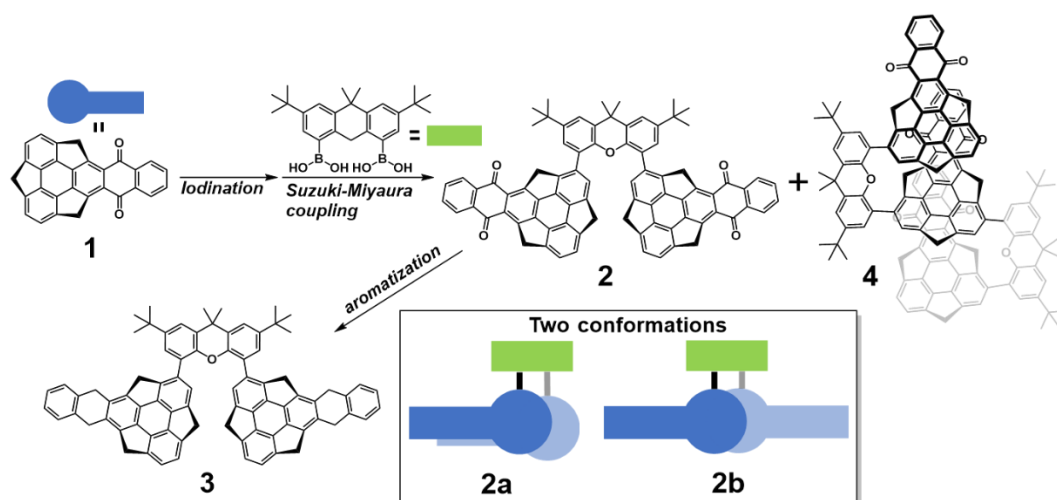
(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²) ○森本 悠斗¹・植竹 裕太^{1,2}・焼山 佑美^{1,2}
・櫻井 英博^{1,2}

Synthesis and structure of sumanene derivatives tethered by xanthene (¹*Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.*, ²*ICS-OTRI, Osaka Univ.*) ○Yuto Morimoto,¹ Yuta Uetake,^{1,2} Yumi Yakiyama,^{1,2} Hidehiro Sakurai^{1,2}

It is known that sumanene, a curved- π -conjugated molecule, forms a π -stacking columns in the crystalline state based on its curved structure. Also, the xanthene skeleton works as the unique building unit to afford effective π -stacking formation of two close aromatic rings introduced at its 4 and 5 positions. In this project, we tried the synthesis of xanthene-linked new sumanene-based singlet fission molecule **3** by iodination of a naphthoquinone-fused sumanene **1**, followed by the Suzuki-Miyaura coupling reaction with xanthene diboronic acid and the aromatization. As a result the introduction of xanthene skeleton, the formation of two types of dimers **2a** and **2b** which possess different conformation of quinone moiety, and a trimer **4** was confirmed by ¹H NMR and single crystal X-ray analysis.

Keywords : sumanene; curved π -conjugated system; xanthene; molecular orientation

曲面 π 共役分子スマネンは、その湾曲構造に基づき結晶状態において積層構造を形成することが知られている¹⁾。また、キサンテン骨格の **4**、**5** 位で連結された近接芳香族分子間には、効果的な π - π スタッキングが構築されることが知られており、これを利用した一重項分裂 (SF) を示す分子が報告されている²⁾。そこで本研究では、ナフトキノン骨格を有するスマネン誘導体 **1** のヨード化、続くキサンテンジボロン酸との鈴木-宮浦カップリング反応によるキサンテン連結型スマネン二量体 **2** の合成、続く芳香族化によりアセン縮環型スマネン **3** を基盤とした SF 分子の合成を試みた (Scheme 1)。その結果、キノン部位の配向の異なる 2 種類の二量体 **2a**, **b** に加え、三量体 **4** が生成することが ¹H NMR および単結晶 X 線結晶構造より明らかとなった。



Scheme 1. synthesis of sumanenylacene dimer **3**.

- 1) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11580.
- 2) C. Michelle, J. B. Youn, M. M. Catherine, M. Aritra, M. Y. Ryan, R. W. Michale, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9184.