

ジベンゾペンタレン骨格を起点とする π 拡張および環拡大反応の開発

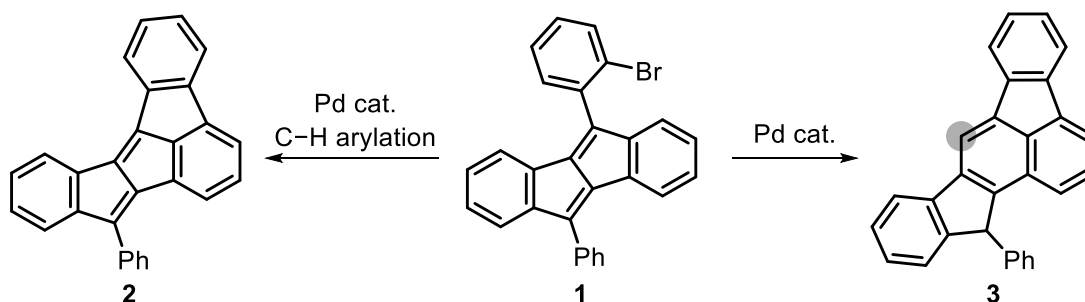
(九大先導研¹・九大院総理工²) ○濱 孟徳²・関根 康平^{1,2}・國信 洋一郎^{1,2}

Development of π -extension and ring-expansion of dibenzopentalenes (¹*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○ Takenori Hama,² Kohei Sekine,^{1,2} Yoichiro Kuninobu^{1,2}

Pentalene has characteristic properties, such as a small HOMO-LUMO gap, due to its antiaromaticity. Therefore, the syntheses and properties of π -extended molecules based on pentalene skeleton is an important research topic. However, there are still some problems in their synthesis, such as limitation on introducible atoms and substitution patterns. Therefore, the modular synthesis of π -extended pentalenes is still difficult. In this study, we have found that palladium-catalyzed intramolecular C-H arylation of pentalene **1** having a halogen atom at the appropriate position afforded π -extended pentalenes **2**. In addition, the same starting material can be transformed to a fluoranthene derivative **3** by the ring-expansion reaction involving one-carbon homologation.

Keywords : π -Extension; Ring-expansion; Pentalene; Fluoranthene; Palladium

ペンタレンは、その反芳香族性に起因して小さな HOMO-LUMO ギャップをもち、特徴的な光・電気化学的特性を有する。そのため、ペンタレン骨格を組み込んだ π 拡張分子がどのような構造や性質をもつのかに関心がもたれ、そのような化合物の合成と特性解明は重要な研究課題となっている¹⁾。しかし、それらの合成には導入できる原子や置換様式に制限があるなどの問題点が残っており、自在な分子合成は未だ難しい。今回我々は、適切な位置にハロゲン原子をもつジベンゾペンタレン **1** に対してパラジウム触媒を作用させると、分子内炭素-水素結合アリール化が進行し、 π 拡張されたペンタレン **2** が高い収率で得られることを見出した。さらに、同じ出発原料 **1** からペンタレン骨格の一炭素増炭を伴う環拡大反応により、フルオランテン骨格 **3** が得られる反応条件も見出した。



1) A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 195.