

電気化学的手法を用いた連続的縮環反応による置換ベンゾチエノベンゾチオフェンの合成

(岡山大工¹・岡山大院自然²) ○長原 拓也¹片浦 望²・光藤 耕一²・菅 誠治²

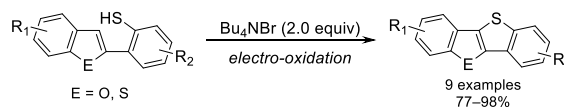
Electrochemical Synthesis of Substituted Benzothienobenzothiophene by Sequential Cyclization Reactions (¹*Faculty of Engineering, Okayama University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*) ○Takuya Nagahara¹, Nozomi Kataura², Koichi Mitsudo², Seiji Suga²

Although there have been many reports on the synthesis of thienoacenes, these reactions usually require the use of transition metals and the yields of the reactions were often low. To overcome the situation, we recently an electrochemical synthesis of thienoacene derivatives via C-H/C-S bond cleavage, which gave thienoacenes in high yields without the use of transition metal catalysts (Scheme 1). We also succeeded in the synthesis of thienothiophenes by a sequential cyclization reaction of diarylacetylene (Scheme 2). However, the scope of the sequential cyclization was unclear. In this study, we expand the strategy and successfully synthesized mono- and disubstituted benzothienobenzothiophenes derivatives (Scheme 3).

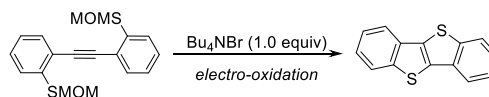
Keywords: *Electro-Oxidation; Electro Chemistry; Sequential Cyclization; Benzothienobenzothiophene*

有機薄膜トランジスタ等に用いられるチエノアセンの合成法は多数報告例があるものの、反応によっては収率が低い、また遷移金属を用いる必要があるといった問題点があった。最近我々は、電気化学的手法を用いた C-H/C-S 結合開裂を経る合成法の開発に取り組み、チエノアセン誘導体を高収率で得る手法を見出した (Scheme 1)。また、我々はジアリールアセチレンを出発物質として用いた、連続的な縮環反応によるチエノチオフェンの合成にも成功している (Scheme 2)。しかし、置換基を有する誘導体への適用範囲は不明であった。今回、本法が一置換及び二置換ベンゾチエノベンゾチオフェンの合成に適用できることを見出したので報告する (Scheme 3)。

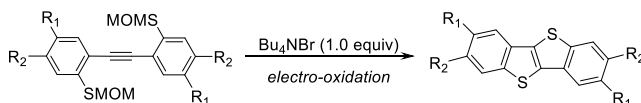
Scheme 1. Synthesis of Thienoacenes via Dehydrogenation Cyclization (previous work)¹



Scheme 2. Synthesis of Thienothiophenes via Double Cyclization (previous work)²



Scheme 3. Synthesis of Benzothienobenzothiophene by Sequential Cyclization (this work)



¹ Mitsudo, K.; Matsuo, R.; Yonezawa, T.; Mandai, H.; Suga, S. *Angew. Chem., Int. Ed* **2020**, *59*, 7803-7807

² 片浦 望, 光藤 耕一, 菅 誠治, 第 100 回春季年会