

## Vilsmeier 型反応を鍵反応とするアザナノグラフェンの合成と物性

(愛媛大理<sup>1</sup>・愛媛大院理工<sup>2</sup>・愛媛大 ADRES<sup>3</sup>) ○江口雄介<sup>1</sup>・松永昂之<sup>2</sup>・森 重樹<sup>3</sup>・奥島鉄雄<sup>2</sup>・宇野英満<sup>2</sup>・高瀬雅祥<sup>2</sup>

Synthesis and Properties of Azananographene Using Vilsmeier-Type Reaction as a Key Reaction (<sup>1</sup>Faculty of Science, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, and <sup>3</sup>Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University) ○ Yusuke Eguchi,<sup>1</sup> Takayuki Matsunaga,<sup>2</sup> Shigeki Mori,<sup>3</sup> Tetsuo Okujima,<sup>2</sup> Hidemitsu Uno,<sup>2</sup> and Masayoshi Takase<sup>2</sup>

The carbon incorporation toward gulf sites of an anthracene-centered HPHAC derivative was achieved *via* Vilsmeier-type reaction. X-ray diffraction analysis revealed quinodimethane structure without the cyclic conjugation of the anthracene core. ESR measurements confirmed diradical property in a neutral species. It also exhibited red emission, which is unusual for HPHACs. As with the HPHACs, it gave multi-step reversible oxidation waves.

**Keywords** : azananographene; diradical property; Vilsmeier reaction; quinodimethane

ベンゼンに6個のピロールを縮環させたアザコロネン(HPHAC)は、多段階の可逆な酸化還元応答性を有し、ジカチオン状態では大環状共役に基づくグローバル芳香族性を示す<sup>1)</sup>。HPHACの部分開環体である *seco*HPHAC に対して、Vilsmeier 試剤を作用させたところ、分子内環化反応が進行しメチン炭素で架橋された反芳香族性を示す化合物が得られた<sup>2)</sup>。このような背景のもと、アントラセンをコアとしガルフ部位を有する化合物 **1** に対して同様の求電子剤と反応させたところ、炭素で架橋された  $\pi$  拡張体 **2** の合成に成功した (Fig. 1a)。

化合物 **1** に対し DMF と POCl<sub>3</sub> から発生させた Vilsmeier 試剤を作用させることで炭素架橋された目的化合物 **2** を合成した。単結晶構造解析からアントラセンの環状共役を崩したキノジメタン構造をとっていることを明らかにした(Fig. 1b)。ESR 測定から、中性種においてジラジカル性の寄与が確認された。また、化合物 **2** は HPHAC 類としては珍しい良好な赤色発光(PLQY = 36%)を示す一方、他の HPHAC 類と同様に多段階の可逆な酸化波を与えた。

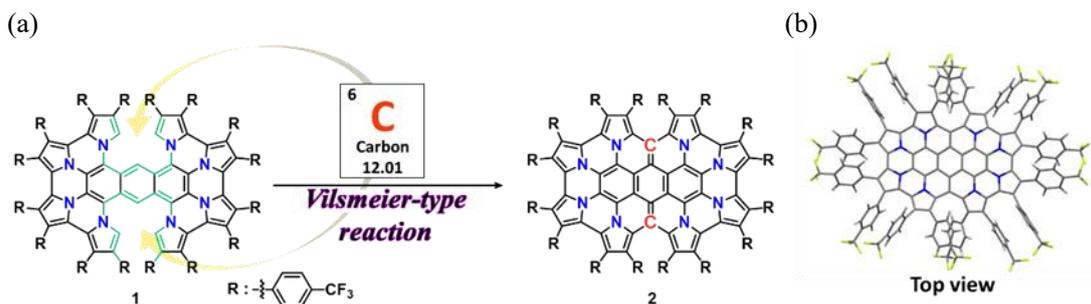


Fig. 1. (a) ピロール縮環アザナノグラフェン **2** の合成及び、(b) **2** の単結晶構造

[1] M. Takase *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5524–5527.

[2] K. Oki *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16255–16259.