

## 光照射による含フッ素縮合多環式芳香族化合物の合成

(京工織大工芸) ○大塚 衣珠・齋藤 大耀・安井 基博・今野 勉

Light-induced synthesis of fluorinated fused polycyclic aromatics (*Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology*) ○Emi Otsuka, Taiyo Saito, Motohiro Yasui, Tsutomu Konno

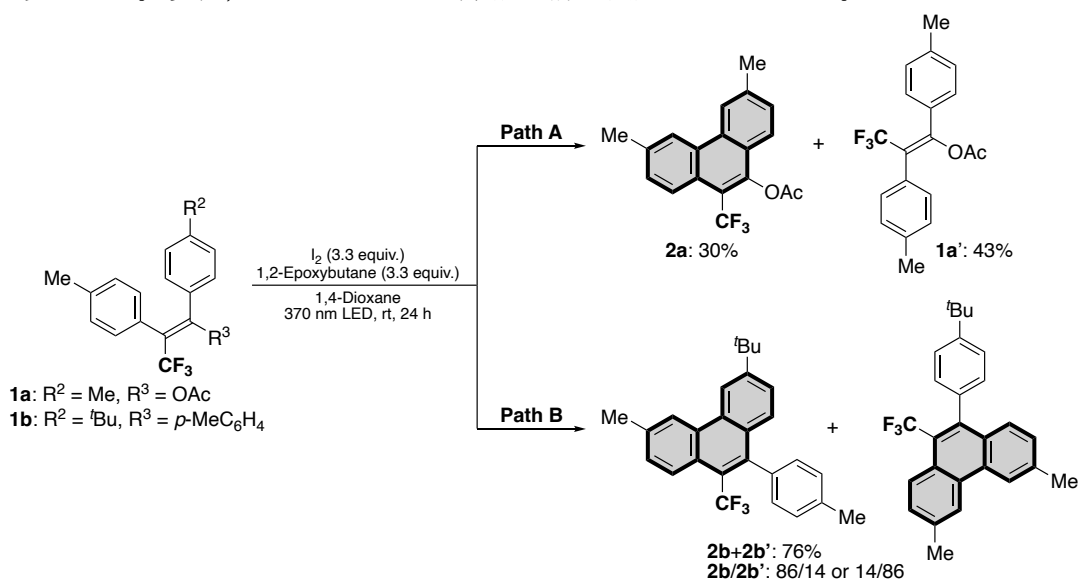
Phenanthrene derivatives have attracted considerable attention as organic electronic materials owing to their extended  $\pi$ -conjugated structures. Herein, we report the synthesis of fluorinated phenanthrene derivatives via a photoinduced intramolecular cyclization of  $\text{CF}_3$ -substituted *cis*-1,2-diarylethenes **1**. Treatment of **1** with 3.3 equiv. each of iodine and 1,2-epoxybutane in 1,4-dioxane under irradiation with 370 nm light at room temperature for 24 h afforded the corresponding phenanthrene derivative in 30% yield, along with 47% of the *trans*-alkene isomer as a byproduct. In the case of  $\text{CF}_3$ -substituted triarylethenes, although the phenanthrene framework could be constructed, concomitant isomerization of the substrate was observed.

**Keywords:** Fluorine; Fluorinated *cis*-1,2-diarylethene; Polycyclic aromatic hydrocarbon; Photochemical reaction; Intramolecular cyclization

フェナントレン誘導体は縮合多環式芳香族化合物の一種であり、その拡張  $\pi$  共役構造により、有機電子材料分野を中心に、多様な分野で注目されている。本研究では、 $\text{CF}_3$  基を有する *cis*-1,2-ジアリールエテンを基質に用い、光照射下での分子内環化反応を基盤とした含フッ素フェナントレン誘導体の合成を検討した。

1,4-ジオキサン中、 $\text{CF}_3$  基と AcO 基を有する *cis*-1,2-ジアリールエテン **1a** に対し、3.3 当量のヨウ素ならびに 1,2-エポキシブタンを加え、370 nm の LED 照射下、室温で 24 時間攪拌したところ、対応するフェナントレン誘導体 **2a** が収率 30% で得られた (Scheme 1, Path A)。この際、基質 **1a** の異性化により生成した *trans*-1,2-ジアリールエテン **1a'** が 43% 副生した。単離した **1a'** を同条件下で反応に付したものの、**1a'** は定量的に回収され、**2a** の生成は認められなかった。

一方、トリアリールエテン **1b** を用いた場合、同条件下で環化反応が円滑に進行し、フェナントレン誘導体 **2b** ならびに **2b'** が総収率 76% で得られた (Path B)。しかし、生成物の異性体比は 86:14 であり、反応条件下において **1b** の異性化が起こっていることが示唆された。現在、**2b** および **2b'** の詳細な構造決定を進めている。



Scheme 1. Synthesis of phenanthrene derivatives from  $\text{CF}_3$ -containing alkenes