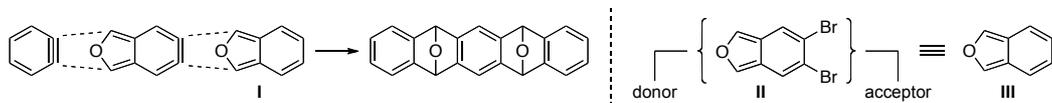
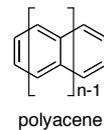


ドナー・アクセプター型分子による反応集積化と置換ペンタセンの合成

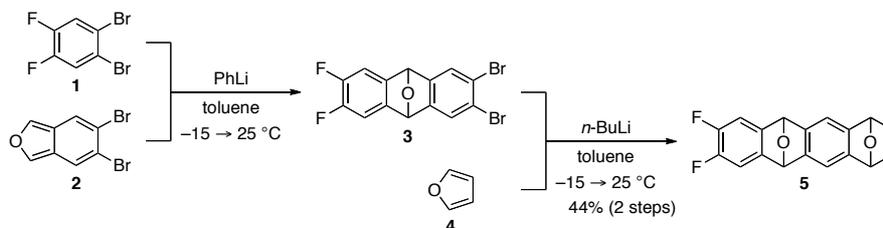
関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 羽村研究室 江田 昌平

ポリアセンは、複数のベンゼン環が直線状に縮環した特徴的な π 共役構造に由来する興味深い化学的性質を示し、有機デバイスへの応用が盛んに検討されている。しかし、一般的にポリアセンは、その縮環数が大きくなるにつれて溶解性に乏しく、溶液中では光や酸素に不安定であることから、高次ポリアセンの合成例は限定されている。したがって、望みの官能基や望みの縮環数を有するポリアセンの自在合成を可能にする、多様性に優れた新しい合成手法の開発が望まれている。本修士課程研究では、高反応性分子であるイソベンゾフラン **I** にアライン発生部位を導入したドナー・アクセプター型分子 **II** をコアとする連続的環付加反応を駆使した多環式構造の効率的な合成法を開発を目的として、研究を行った。また、開発した合成手法を基盤とする置換ペンタセンの合成と機能開拓を目指し、検討を行った。



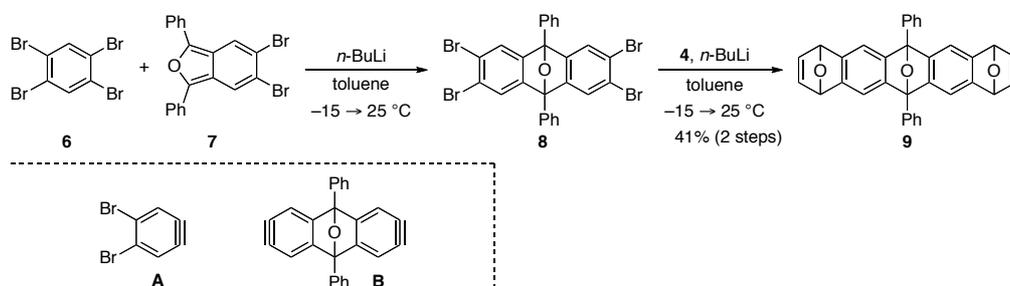
1. ドナー・アクセプター型分子の連続的環付加反応

まず、ジブロモジフルオロベンゼン **1** を出発物質として、ベンザインとイソベンゾフランの連続的環付加反応を試みた。すなわち、**1** とイソベンゾフラン **2** の共存下、PhLi を作用させると、**1** の側での選択的な臭素-リチウム交換を鍵とするベンザインの発生と環付加反応により、環付加体 **3** が得られた。次に、**3** をベンザインドナーとして利用し、*n*-BuLi を作用させると、二度目のベンザインの[2+4]環付加反応が進行し、二重環付加体 **5** を収率良く与えた。なお、これら一連のベンザインの反応はワンポットで行うことが可能であった。



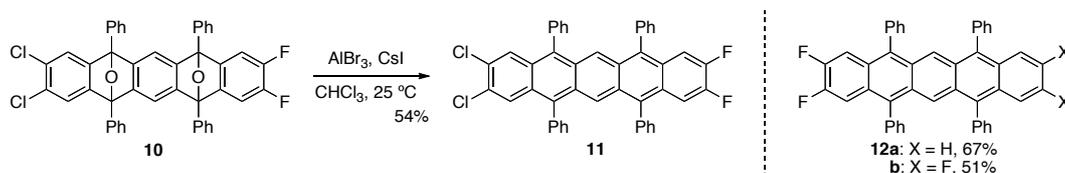
次に、この環付加反応を利用した双方向への環の伸長を試みた。すなわち、テトラブロモベンゼン **6** とイソベンゾフラン **7** の共存下、*n*-BuLi を作用させると、ジブロモベンザイン **A**

の発生と共に、環付加反応が進行し、環付加体 **8** が得られた。この化合物はビスベンザイン **B** 等価体と見なすことができるため、フラン **4** を捕捉剤とするベンザインの二重[2+4]環付加反応を行ったところ、期待通りきれいに反応が進行し、双方向へ環が伸長された化合物 **9** を合成することができた。



2. 置換ペンタセンの合成

次に、上述の反応で得られる環付加体を用いてハロゲン化ペンタセンへの変換を試みた。すなわち、化合物 **10** に対して、遮光・不活性ガス雰囲気下、 AlBr_3 と CsI を作用させると、速やかに芳香族化が進行した。そこで、 NaHCO_3 水溶液を用いて反応を停止した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行ったところ、置換ペンタセン **11** が得られた。この方法を用いて、置換ペンタセン **12a**、**12b** の合成を行うこともできた。



さらに、環付加体 **9** を用いて、シアノ基やカルボニル基を有する電子受容型ペンタセンを合成することもできた。すなわち、**9** にテトラジン **13** を作用させ、発生するビスイソベンゾフラン **C** をフマロニトリルで捕捉した後、段階的な芳香族化により、置換ペンタセン **14** が得られた。同様にこの手法を利用して、置換ペンタセン **15**、**16** も合成することができた。これらの置換ペンタセンは、空気中で容易に取り扱うことが可能であった。

