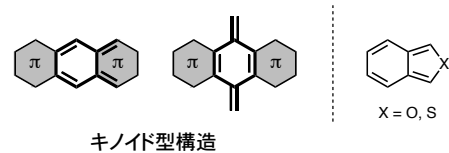


適切な官能基導入に基づく機能性芳香族化合物の合成

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 羽村研究室 松岡 卓

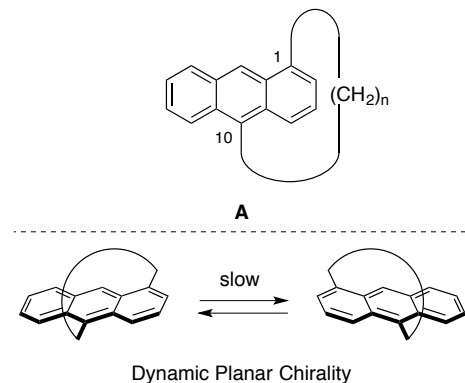
ポリアセンは複数のベンゼン環が直線状に縮環した高次構造を有し、その特徴的な π 共役構造に基づく興味深い性質を示す芳香族化合物である。これまでに様々なポリアセンが合成され、有機半導体材料と



しての利用も盛んに研究されている。これに対して、ポリアセン骨格に新たな官能基を導入して三次元構造や電子状態をチューニングすることができれば、炭素・水素を構成要素とする従来型のポリアセンにはない、新たな機能を π 電子系に付与することが可能となる。そこで、本修士課程研究では、新たな機能発現のための官能基として“アンサ鎖”や“ヘテロ原子”に着目し、これらをアセン骨格に適切に導入した機能性芳香族化合物の合成を目的として、研究を行った。

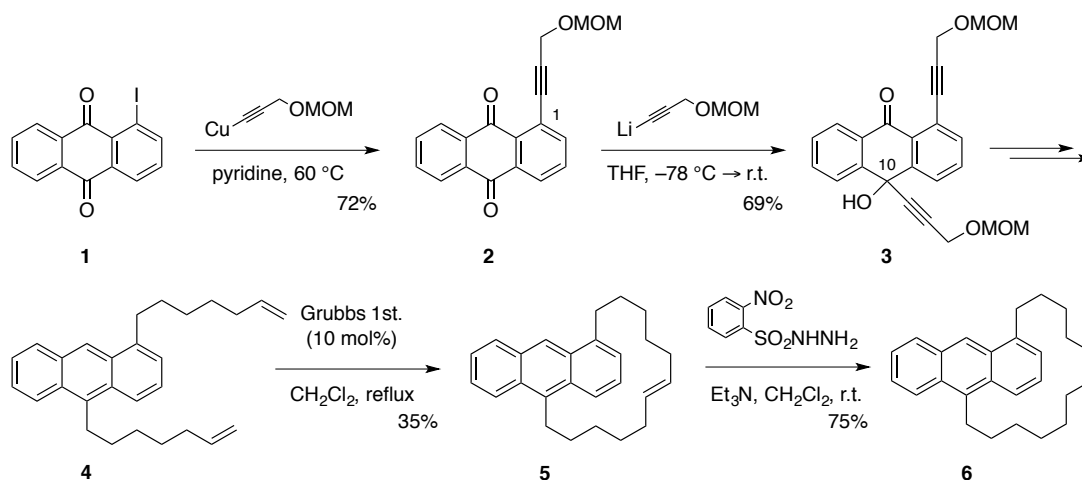
1. 面不斉アントラセノファンの合成

ポリアセン骨格に適切な架橋鎖を導入することによって生じる面不斉ポリアセンは、動的キラリティーの発現に伴う、従来にないポリアセンの利用・展開が期待される。しかし、この様な試みはごく一部に限定されているのが現状であり、その化学は未開拓である。そこで、新規シクロファンとして(1,10)アントラセノファン **A** を設計し、その合成を試みるとともに、その立体化学的挙動について詳しく調べることにした。



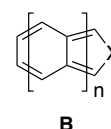
まず、文献既知の方法に従って合成した1-ヨードアントラキノン **1** を出発物質として、これと銅アセチリドとのカップリング反応によってアルキニル基を導入した。次に、得られるアントラキノン **2** に対して、アルキニルリチウムを作用させたところ、立体障害の小さい10位カルボニル炭素への位置選択的な求核付加が進行し、ヒドロキシケトン **3** を選択的に与えた。さらに、数工程の変換を経てアントラセン **4** へと誘導した後、Grubbs 触媒による分子内閉環メタセシスを試みたところ、収率 35%でアントラセノフェン **5** を得ることができた。最後に、アンサ鎖内の二重結合部分の還元を行い、アントラセノファン **6** の合成を達成した。このようにして合成したアントラセノフェン **5** の立体化学挙動について調べるべく、キラル HPLC によるエナンチオマーの分離を試みたところ、室温で純粋に分離できること

が分った。さらに、両エナンチオマーをヘキサン中 70 °C に加熱したところ、この温度でもラセミ化は全く起こらなかった。



2. イソアセノヘテロールの合成

ヘテロ五員環の 3,4 位でベンゼン環を高度に縮環させたイソアセノヘテロールは、同じ縮環数を持つポリアセンと等電子構造の関係にあるが、ヘテロ原子の導入によるキノイド構造が強調される構造的特徴により、新たな物性・機能の発現が期待される。しかし、このような π 電子系分子はナフタレンが縮環したイソナフトチオフェンの合成が知られているのみであり、その化学的性質についてはほとんど明らかにされていない。そこで、最近我々が見出しているジデヒドロイソベンゾフランの発生を鍵とする、イソアセノヘテロール **B** の合成を試みることにした。



まず、ジブromoイソベンゾチオフェン **6** をモデル基質として、ジデヒドロ構造の構築の可能性について調べた。その結果、ジブromoイソベンゾチオフェン **6** の THF 溶液に $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で $n\text{-BuLi}$ を作用させるという条件で、ジデヒドロイソベンゾチオフェン **7** が効率良く発生することを見出した。そこで、捕捉剤であるイソベンゾフラン **8** の共存下で同じ反応を行ったところ、環付加反応は速やかに進行し、環付加体 **9** を収率 74% で得ることができた。次に、これの酸性での加水分解と引き続く還元的芳香族化を行ったところ、興味深い π 電子構造を持つイソアントラセノチオフェン **10** へと変換できることを見出した。現在、この環付加反応を利用して様々な縮環数を持つイソアセノチオフェンやセレン原子を有するイソアセノセレンフェンの合成を検討中である。

