

学位論文

キノイド型 π 共役系ユニットを用いた
新反応開発と機能性分子の創製

関西学院大学大学院理工学研究科化学専攻

戸澤仁志

キノイド型 π 共役系ユニットを用いた
新反応開発と機能性分子の創製

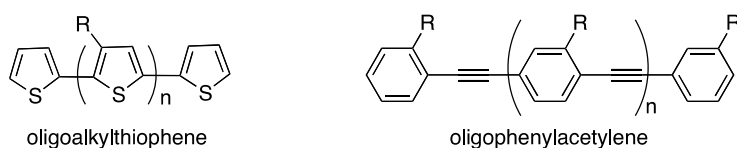
目次

序論	4
引用文献	8
第一章 イソベンゾフラントリマーを利用した多重環付加反応の開発	
1-1 序	9
1-2 イソベンゾフラントリマー前駆体の合成	14
1-3 イソベンゾフラントリマーの多重環付加反応	20
1-4 スターフェン型芳香族ポリケトンの合成と反応	31
1-5 スターフェン型芳香族ポリケトンの合成と反応-2	35
引用文献	
第二章 芳香族ポリケトン化合物を正極活物質に用いるリチウム二次電池への展開	
2-1 序	40
2-2 正極活物質	41
2-3 リチウム二次電池の作成	44
2-4 充放電試験	45
2-5 集積挙動の解明	47
引用文献	50
第三章 イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤としたイソベンゾヘテロールの合成とその応用	
3-1 序	51
3-2 水溶性イソベンゾヘテロール	56
3-2-1 D- π -D 型イソベンゾヘテロール	60
3-2-2 A- π -A 型イソベンゾヘテロール	66
3-3 色素増感太陽電池	70
3-3-1 D- π -A 型イソベンゾヘテロール	72
3-3-2 酸化チタン電極作り	79
3-3-3 性能評価	80
3-3-4 性能評価 2	85
3-3-5 性能評価 3	88

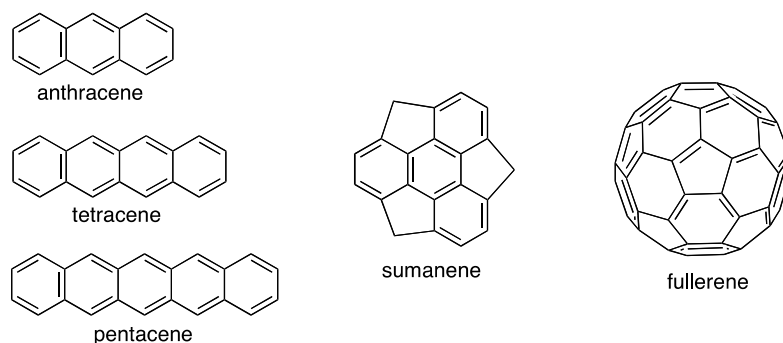
引用文献	92
結語	93
論文目録	95
実験の部	

序論

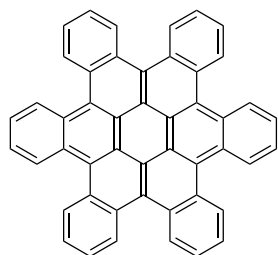
有機 π 電子系の化学は、独特な構造を持つ多様な分子の合成を軸に、新しい機能や物性の開拓を目指して大きく展開している。これらの研究は、 π 共役系の拡張による新しい π 電子構造の創出と物性の発現、 π 共役系の相互作用を用いる自己組織化と超分子構造体の創製、有機伝導体や有機磁性体の開発、機能性色素・光反応性分子の創製、など多岐に渡る。近年、有機合成手法の目覚ましい進歩や分離・分析技術の急速な発達によって、 π 電子系の化学の研究対象は低分子から高分子までに広がっている¹⁾。そのような中で、新しい機能を付与した π 共役系分子の創製を目的とする研究では、分子の緻密なデザインと、それを適切に構築する合成方法論の開拓が重要になっている。特に、対象とする π 電子系分子の機能発現の本質に迫るには、構成要素となる π 共役系を十分に理解する必要がある。それに伴って π 共役系合成ブロックを適切に設計し、その潜在的反応性を巧みに利用しながら、 π 電子構造を効率良く組み立てる合成手法を開発することも合成上の重要な課題となってくる。



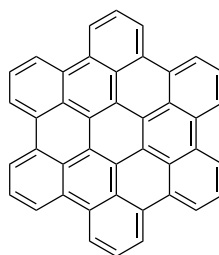
さて、 π 電子系化合物の中でも重要な位置を占める芳香族化合物の最小構成ユニットであるベンゼンは、1825年に Faraday によって、鯨油を熱分解したときの生成物の中から発見された。1834年には Mitscherlich が安息香酸を石炭と乾留することでベンゼンを得たが、 C_6H_6 の組成を有し独特な臭いを持つ、この化合物の構造決定に高い関心を集め、多くの研究者が種々の構造式を提唱した。1865年に Kekulé によって現在の六員環構造が提唱され、多くのベンゼン誘導体が人工的に合成されるようになったが、ベンゼンの化学は 21 世紀になった現在でも研究対象として興味を持たれ、進歩を続けている。例えば、ベンゼン環が直線状に繋がったポリアセンやベンゼン環が



三次元的に連結したフラレーン、さらに、その部分構造であるスマネンの研究は、その特徴的な π 電子構造に基づく独特の物性に関心を集め、有機半導体材料への応用も盛んに研究されている^{2),3),4)}。また、ベンゼン環が二次元的に縮環した多環式芳香族化合物の材料創製研究も近年活発になってきている。中でも、ベンゼン環が円盤状に広がったヘキサベンゾコロネンは、円盤状 π 電子系分子の代表的存在であり、液晶材料の合成ブロックとして、様々な誘導体が合成されている⁵⁾。

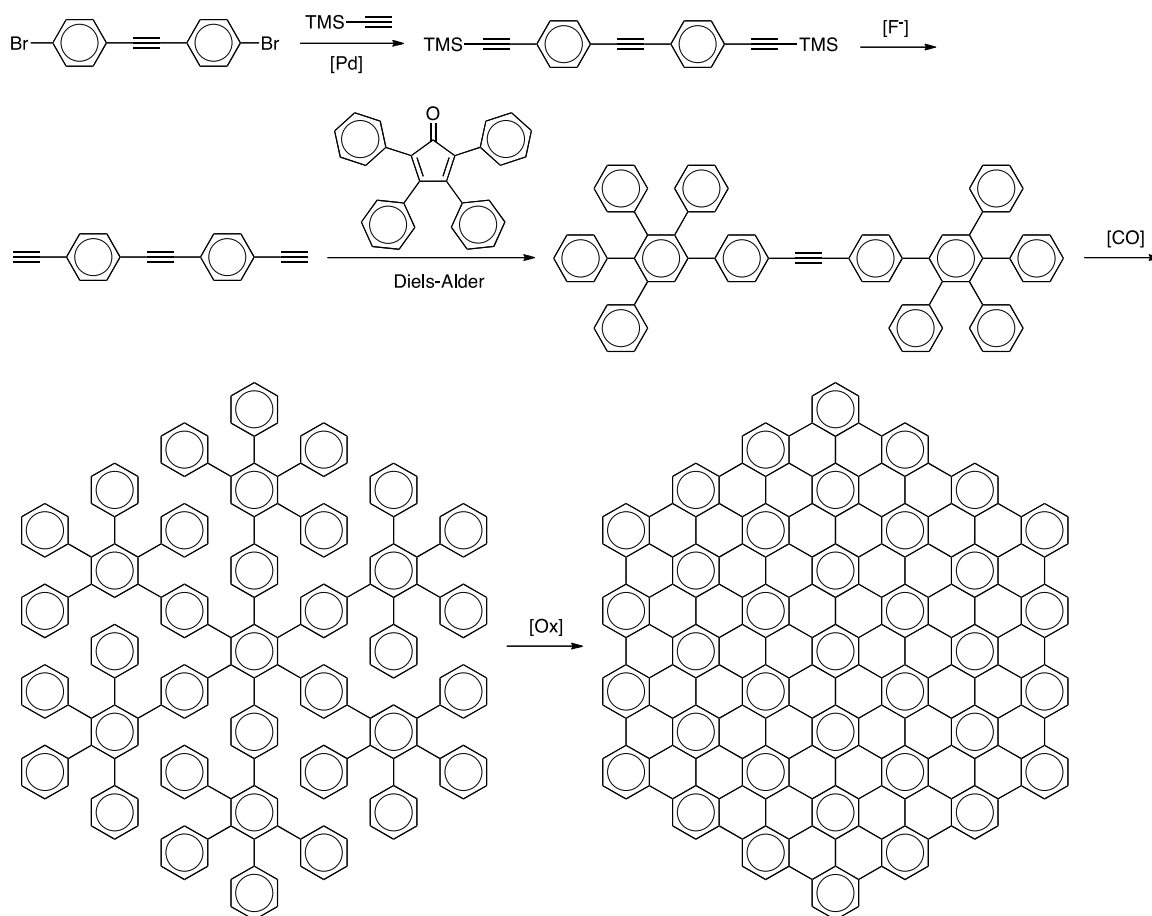


hexa-cata-hexabenzocoronene



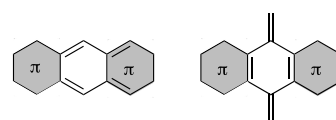
hexa-peri-hexabenzocoronene

これに関連して、Müllenらは91環性の巨大芳香族炭化水素の合成に成功している⁶⁾。すなわち、この合成ではエチニルベンゼンを構成要素として、これを適切に組み



合わせた合成ブロックとテトラフェニルシクロペンタジエノンとの環付加反応を鍵として、芳香環ユニットを効率良く拡張させ、最後に酸化的に環化することで、巨大分子の合成を達成している。このようにして合成可能になった円盤状分子は π - π 相互作用に基づいて積層構造を形成することが明らかになっている。また、高い電気伝導特性を示すことから、物性の面で高い関心を集め、機能性物質への展開が試みられている。

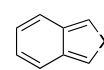
このように、多環式芳香族化合物は物性や機能の宝庫であり、興味深い物質群である。しかしながら、構成ユニットとなる芳香族分子の一般的な合成法が限定され、しかも、これらを適切に連結するための合成手法が欠如しているため、新物質創製への展開が今なお阻まれている。これに対して、筆者は上に示した多様な π 共役系分子群の部分構造として見出されるキノイド構造



キノイド構造



オルトキノジメタン



X = O, S, Se

イソベンゾヘテロール

に着目した。これは、 8π 電子系の共役構造からなるが、その最小単位であるキノジメタンは、高い反応性を潜在する分子である。例えば、これとオレフィンとの熱的な[4+2]環付加反応による多環式骨格の構築は、その好例であるが、このキノイド構造のジエン成分を新たな π 電子系を縮環させるユニットとして自在に利用できれば、多様な分子構造を創出できるものと考えた。中でも、キノジメタンの二つのエキソ型二重結合を酸素原子や硫黄原子、さらにセレン原子で架橋したイソベンゾヘテロールは、キノイド構造に由来する特徴的な反応性が期待される。すなわち、ナフタレンと等電子構造であるこの分子は、 10π 平面系の芳香族分子であるため、キノジメタンよりも熱力学的な安定化を図ることができる。その一方で、ナフタレンに比べてキノイド構造が強調された構造的特徴により、十分に高い反応性（HOMOのエネルギー準位）を依然として有している。しかも、イソベンゾヘテロール骨格に適切な π 電子系を導入することによって、反応性をチューニングできるばかりでなく、その電子構造を大きく変化させることも可能であるため、合成ブロックとしての利用に加えて、イソベンゾヘテロールを機能発現のために重要な π スペーサーとして活用することも期待できる。

このような背景の下、本博士課程研究では、キノイド型合成ブロックとしてイソベンゾヘテロールに着目し、これを合成ブロックとする π 電子系分子合成のための新しい手法の開発に取り組んだ。特に、円盤状型の芳香族ポリケトンの効率的合成と具体的な機能性材料への応用を目指し、検討を行った。また、イソベンゾヘテロールを機能発現のために重要な構造モチーフとして利用した機能性色素分子の創製にも取り組んだ。

第一章では、イソベンゾフラントリマーを利用した多重付加反応の開発と円盤状型芳香族ポリケトン合成について述べる。第二章では、第一章で合成可能になった芳香族ポリケトンのリチウム二次電池の正極活物質への利用・展開について述べる。第三章では、イソベンゾヘテロールを π スペーサーとして用いた2つの電子供与性置換基(A)と電子求引性置換基(D)を持つ色素分子の合成と物性の解明、さらにはこれらの分子群の蛍光材料への応用と色素増感太陽電池への展開について述べる。

引用文献 (序論)

- 1) (a) 小田雅司, 川瀬毅, 化学と工業, 第 52 卷, 第 5 号, 578 (1999).
(b) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537.
(c) T. Otsubo et al. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632.
(d) M. K. Shepherd et al. *Chem. Commun.* **1998**, 2743.
(e) J. Roncali et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 942.
- 2) H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science*. **2003**, *301*, 1878.
- 3) (a) 平尾俊一, 櫻井英博, 化学と工業, 第 57 卷, 第 9 号, 954 (2004).
(b) G. N. Sastry, E. D. Jemmis, G. Mehta, S. R. Shah, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, *2*, 1867.
(c) K. Imamura, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Chem. Commun.* **1999**, 1859.
(d) L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920.
(e) A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1921.
- 4) (a) 川瀬毅, 有機合成化学協会誌, Vol.65, No.9, 888 (2007).
(b) T. Kawase, H. Kurat, *Chem. Rev.* **1999**, *106*, 5250.
(c) F. Diederich, M. Gomez-Lopez, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 263.
(d) M. J. Hardie, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1999**, 1153.
(e) P. D. W. Boyd, C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 235.
- 5) (a) 福島孝典, 金武松, 相田卓三, 有機合成化学協会誌, Vol.65, No.9, 852 (2007)
(b) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
(c) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592.
(d) C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494.
(e) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science*, **2004**, *304*, 1481.
- 6) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267.

第一章 イソベンゾフラントリマーを利用した多重環付加反応の開発

1-1 序

円盤状型芳香族分子は、その特徴的な π 電子構造を活かして発光ダイオードや有機トランジスタ、電池材料などの有機デバイスに利用されている。一般に、円盤状型の π 共役系分子は分子間相互作用による積層によって一次元カラムナー構造を形成し、全体として柱状構造を持つディスコティック液晶となる。この構造的な特徴により、電荷移動はカラム軸方向に沿って起こり易くなる。また、これらは基板上あるいは基板間で自発的に配向し易い特徴があり、電荷移動度が高くなることが期待されるため、自己集積化による液晶性有機半導体材料として注目を集めている。その代表的な化合物として、以下に示したトリフェニレン 1 やヘキサベンゾコロネン 2 、さらにはフタロシアニン 3 が挙げられる。これらは分子中心に剛直な π 電子共役骨格を持ち、その末端にアルキル鎖などの柔軟な置換基が導入された構造を有している。一般的に、 π 共役系が高度に拡張されると溶解性が著しく低下するため、有機溶媒への溶解性を確保するために、アルキル鎖が導入されている。

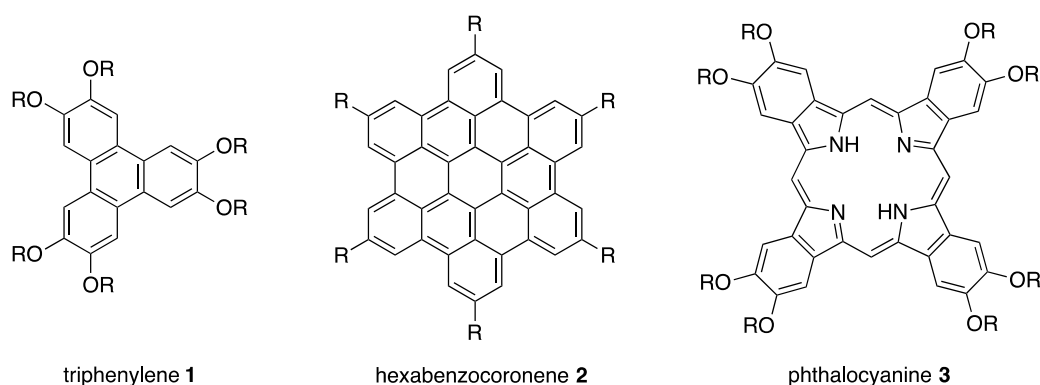
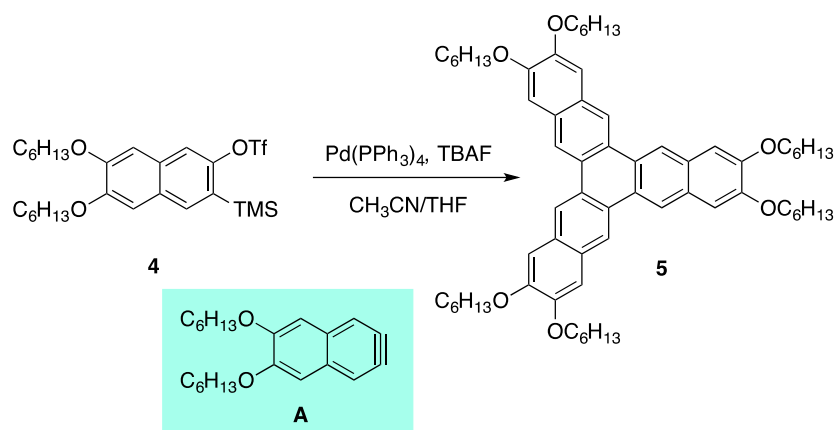


Figure 1

このような円盤状型の π 共役系分子の中でも、ベンゼン環が三方向に縮環し、芳香環の末端に適切な官能基を導入した置換トリフェニレン 1 はカラムナー液晶相を形成し、優れた電荷輸送特性を示すことから、古くから温度変化に伴う構造体の変化など、基礎的な研究が行われてきた。しかし、魅力的な分子にも関わらず、意外にもその一般的な合成法は少なく、特に、トリフェニレン骨格にさらにベンゼン環が縮環したスターフェン型分子の合成例は欠如し、その化学的性質は十分に明らかにされていない。実際、ナフタレン環が三量化したトリナフチレンの置換誘導体の合成においては、最近までその合成すら明らかになっていなかったのが現状である(Scheme 1)。

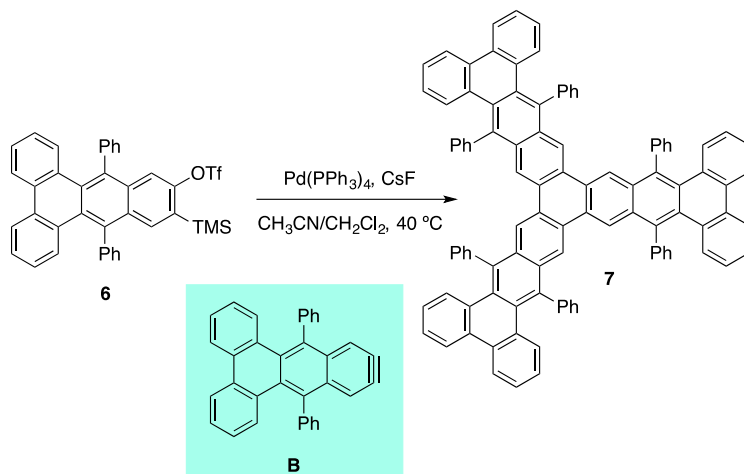
スターフェン骨格構築法として古典的に用いられてきた方法は、1,4-アントラキノンの三量化反応と還元反応を利用した合成法である。しかし、この方法では、最初の三量化で過酷な条件を要することや、合成の途中で溶解性に乏しい中間体を取り扱うために収率が低くなること、などの問題がある。

これに対して、2009年に Maly らは、Pd 触媒によるナフタライン A の三量化反応を利用したトリナフチレン誘導体 5 の合成を報告している (Scheme 1)。この報告が、置換トリナフチレンの初めての合成例となるが、 $^1\text{H NMR}$ による詳細な解析により、この分子は溶液中で二量体を形成していることが明らかになっている¹⁾。



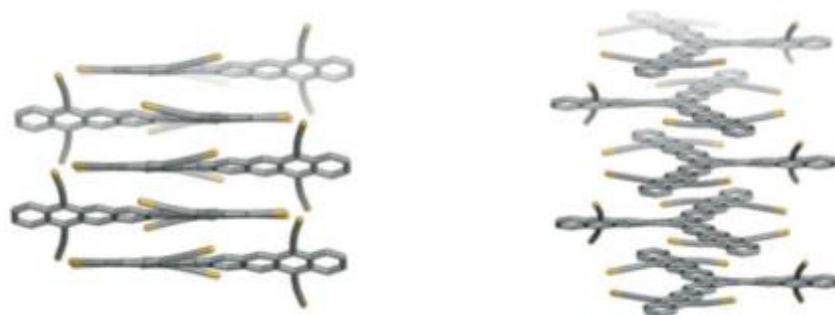
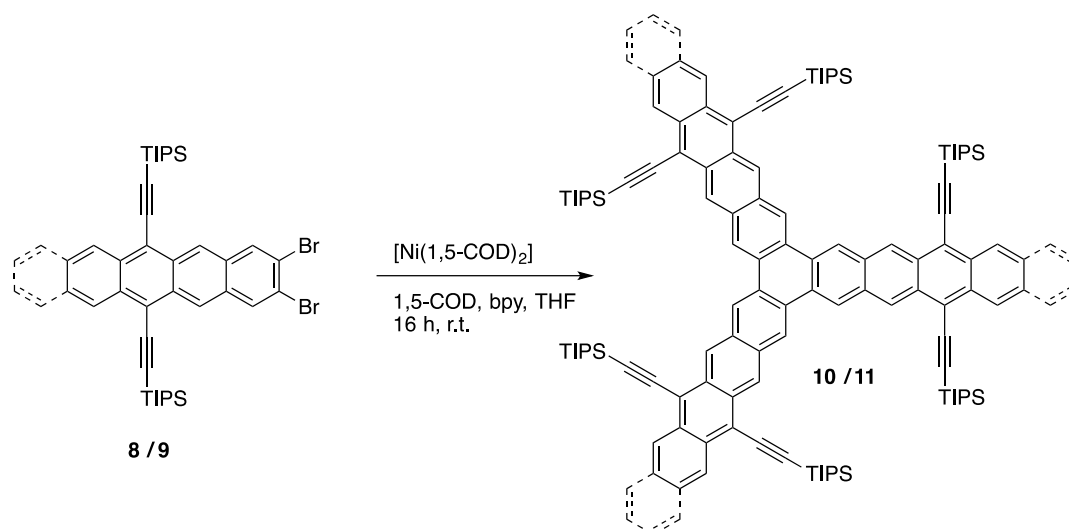
Scheme 1

上述のアラインの三量化の報告を皮切りに、この手法を利用した高次構造の構築が可能になってきている。すなわち、2012年に Pena らは、ベンゾテトラフェンを母骨格とするアライン B の三量化により、クローバーフェン 7 の合成を達成している (Scheme 2)²⁾。この分子は、六つのフェニル基の存在によって、 π 電子平面はねじれ構造を有している。そのため、上述のトリナフチレン誘導体 5 のようにアルキル鎖がなくとも、有機溶媒に可溶である。



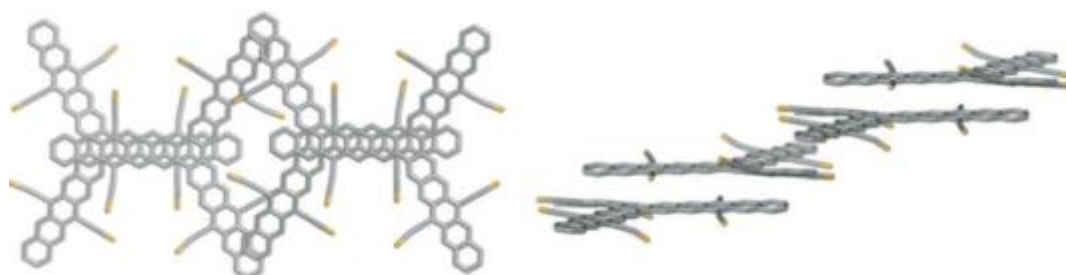
Scheme 2

一方、2014年にBunzらは、ジブロモテトラセン8またはジブロモペンタセン9のNi触媒による山本カップリングを利用して、スターフェン10および11の合成に成功している (Scheme 3)³⁾。X線結晶構造解析の結果、スターフェン10は、一つの軸に沿って二つの分子同士が互い違いに重なり合ったパッキング構造を有していることが明らかになっている (Figure 2)。一方、スターフェン11は、アセン骨格同士が重なり合うようにパッキング構造を形成している (Figure 3)。



Chem. Eur. J. **2014.** *20.* 12725 より引用

Figure 2 スターフェン10のX線構造



Chem. Eur. J. **2014.** *20.* 12725 より引用

Figure 3 スターフェン11のX線構造

このように、芳香族合成ブロックの三量化を利用して円盤状芳香族分子を迅速に合成できるようになっている。特に、アラインの三量化や遷移金属触媒のカップリングを駆使して高次構造の構築が可能になったことは、合成上大きな進展である。

その一方で、これらの方法ではあらかじめ必要となる合成ブロックを念入りに準備し、最終段階でこれらを三量化させているため、生成物からさらに骨格を伸長させることや生成物に種々の官能基を導入することは難しい、という欠点がある。また、高反応性分子であるアラインや遷移金属触媒を三量化反応に利用しているため、官能基許容性や官能基選択性の観点から反応に利用可能な官能基に制限があること、さらに、三量化反応の性質上、非対称型分子の合成は容易ではない、などの課題がある。

これに対して筆者は、骨格の伸長や官能基の導入を自在に行える円盤状型芳香族分子の新たなアプローチを考案した。すなわち、キノイド型構造に基づく潜在的に高い反応性を示すイソベンゾフランに着目し、これを三量化させたイソベンゾフラントリマー12をコアとする反応集積化によって、望みの芳香環や官能基を適切に導入し、標的分子を合成するというものである。この方法では、あらかじめ円盤状構造を構築した合成ブロックを反応の起点とするため、三つの反応部位を逐次的に活性化することができれば、三方向への選択的な変換が可能となる。ここで大事なことは、イソベンゾフランの反応種となるジエノフィルとしてナフトキノンははじめとする多様な分子構造が利用できることから、適切な組み合わせによって非対称型構造を含むユニークな円盤状分子の構築が期待できる。

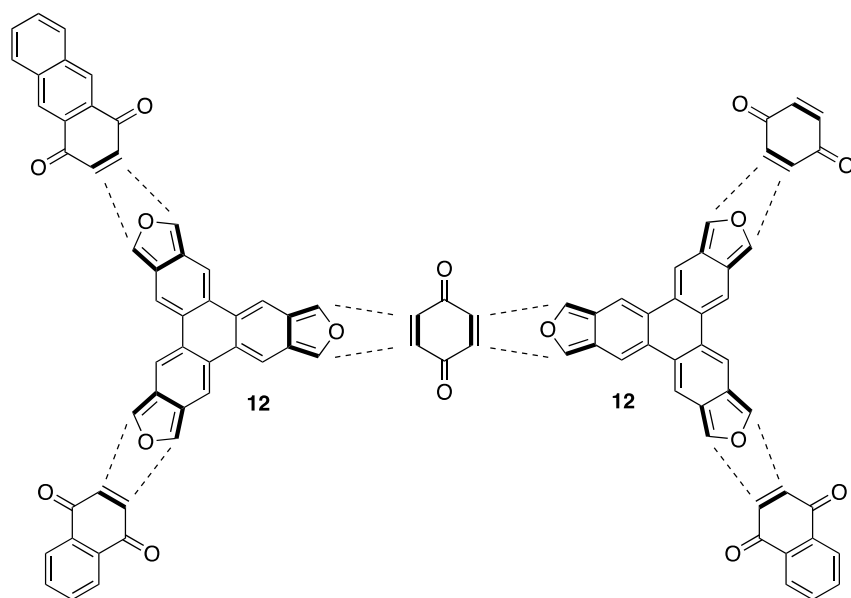
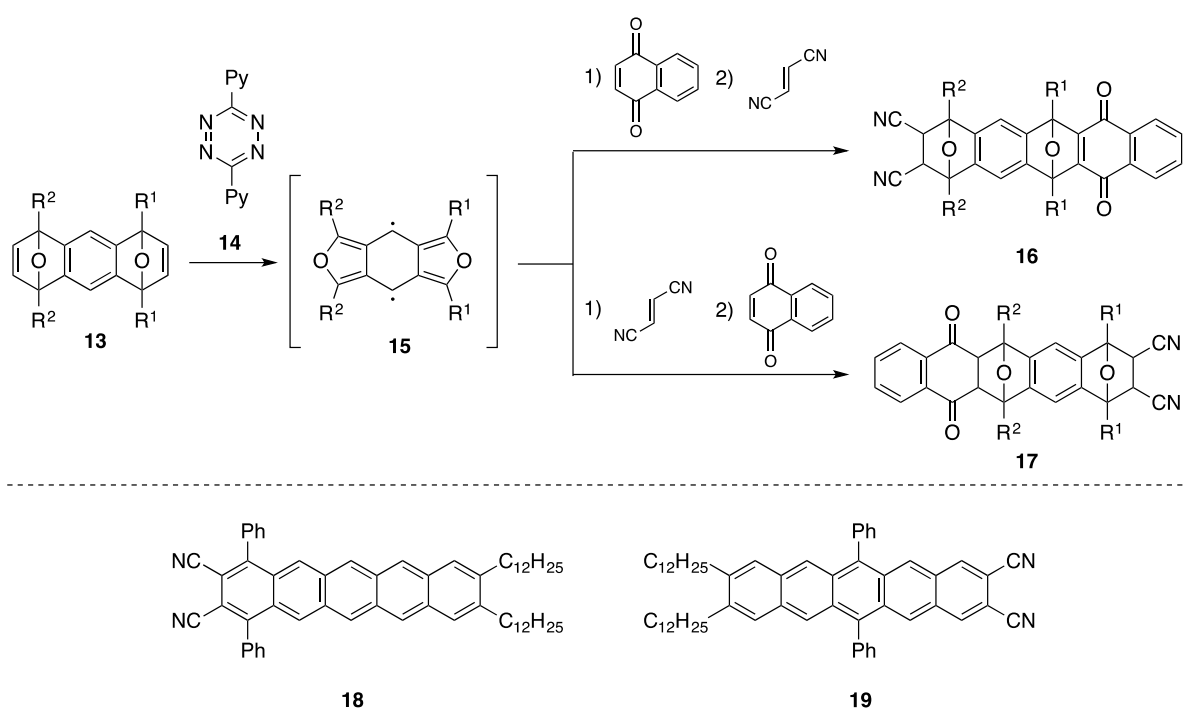


Figure 4

これに関連して先に当研究室では、ビスイソベンゾフラン 15 の連続的環付加反応を利用した置換ポリアセンの選択的合成法を開発している⁴⁾。すなわち、同一分子内に二つのイソベンゾフラン発生部位を持つジエポキシアントラセン 13 をビスイソベンゾフラン等価体として利用し、これに捕捉剤の共存下でテトラジン 14 を作用させると、イソベンゾフランの逐次的な発生とともに環付加反応が連続的に進行し、多環式骨格を迅速に構築することができる。この際、エポキシ架橋部位の二つの置換基 R¹ と R² の立体的な嵩高さの違いによって、環選択的にイソベンゾフランを発生させることができることを明らかにしている。実際、この特徴を活かして作用させるジエノフィルの順番を変えることにより、可溶性ペンタセン 18 及び 19 の相補的な合成に成功している (Scheme 4)。



Scheme 4

このように同一分子内に複数のイソベンゾフラン発生部位を持つ合成ブロックを適切に設計することができれば、これをコアとする反応集積化によって多様な多環式芳香族骨格の構築が可能になることが期待できる。そこで、様々なスターフェン型芳香族分子の自在合成法を開拓するため、イソベンゾフラントリマー¹²を用いた反応集積化を検討することにした。

1-2 イソベンゾフラントリマー前駆体の合成

上述のビスイソベンゾフラン 13 の反応を参考にして、イソベンゾフラントリマー 12 の前駆体としてトリスエポキシトリナフチレン 20 を設計した。すなわち、エポキシシナフタレン 22 にテトラジン 14 を作用させると連続的な Diels-Alder 反応と逆 Diels-Alder 反応によってイソベンゾフラン 25 が効率良く発生するが⁵⁾、これを三つの反応部位を有するトリナフチレン 20 に展開することで、イソベンゾフラントリマー 15 を発生させることができると期待した。この際、反応条件を適切に設定できれば、同一分子内からイソベンゾフランを逐次的に発生させることも可能になると考えた。

一方、イソベンゾフラントリマー前駆体 20 はビスベンズダイン等価体 21 より逐次的に発生させたベンザインの[4+2]環付加反応と Pd 触媒を用いたベンザインの三量化反応を利用して合成する計画を立てた (Figure 4)。

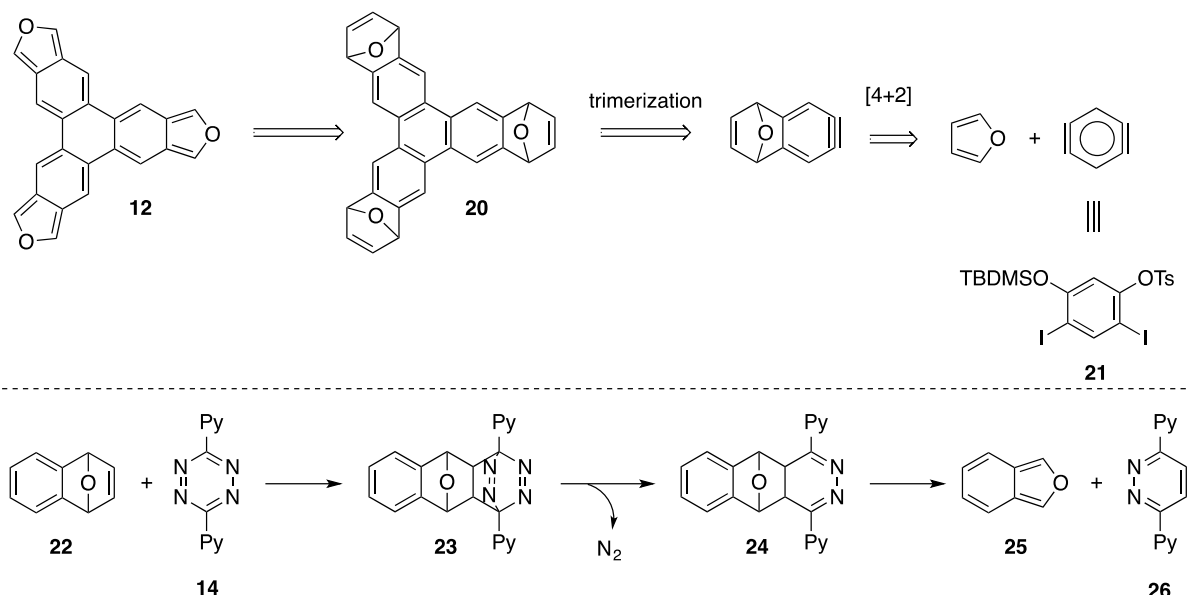
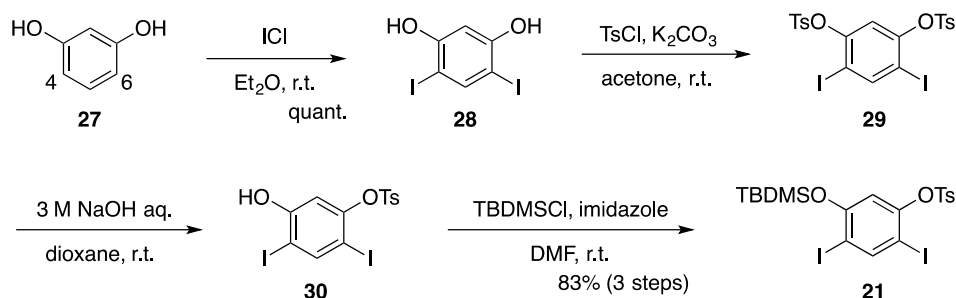


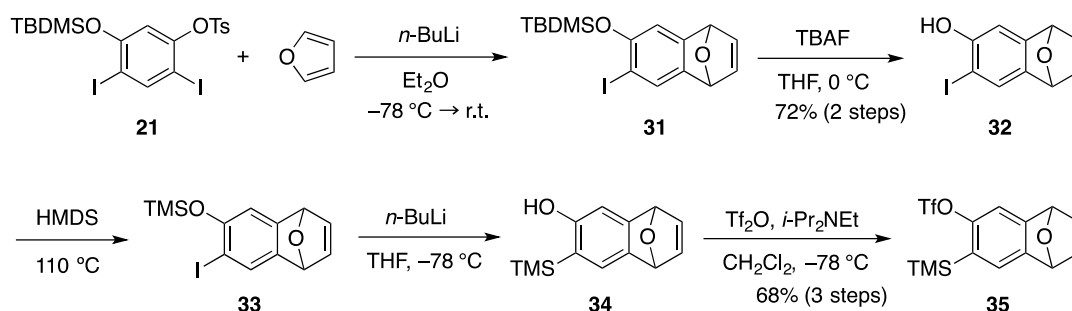
Figure 4

上述の合成計画をもとに、実際に検討を行った。まず、ビスベンズダイン等価体 21 の合成を行った。すなわち、レゾルシノール 27 に ICl を作用させ、芳香環の 4 位と 6 位を選択的にヨウ素化した後、2つの水酸基をトシル化した。次に、ビストシラート 29 の 2つのトシル基の 1つを塩基性加水分解の条件で選択的に除去した後、生じる水酸基をシリル化することによって、目的物 21 を収率良く得た (Scheme 5)。



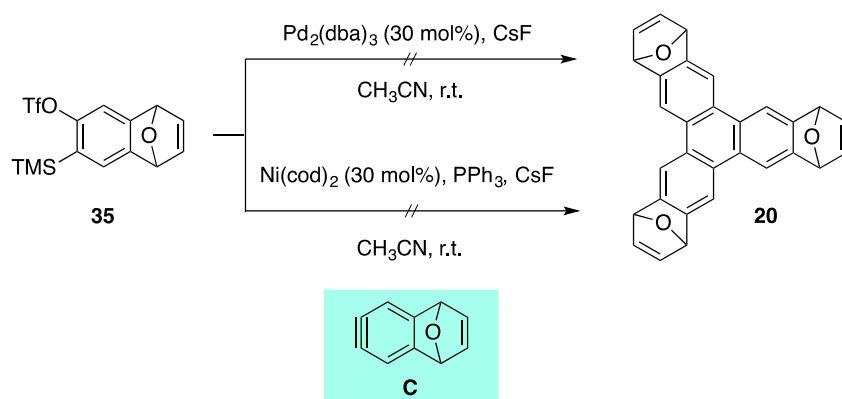
Scheme 5

次に、ベンザインの三量化反応の前駆体となるエポキシナフタレン 35 の合成を行った。すなわち、上述のジヨードトシラート 21 とフランの Et₂O 溶液に -78 °C で *n*-BuLi を作用させ、ベンザインの[4+2]環付加反応を行った後、TBAF を用いて環付加体 31 のシリル基を除去した。さらに、32 のフェノール性水酸基をトリメチルシリル化した後、これに *n*-BuLi を作用させてシリル基を転位させ、最後に生じる水酸基をトリフラート化することによって、シリルトリフラート 35 へと誘導した(Scheme 6)。



Scheme 6

このようにして合成したシリルトリフラート 35 を用いて Pd 触媒によるアライン C の三量化反応を試みた。すなわち、シリルトリフラート 35 と 30 mol/% の Pd₂(dba)₃ の存在下、室温で CsF を作用させたところ、望みの反応は全く進行せずに複雑な混合物を与えた。Pd 触媒として Pd(PPh₃)₄ を用いて同様の条件で反応を試みたが、この場合にも三量化体は全く生成しなかった。さらに、Pd 触媒の代わりに Ni 触媒を用いる条件も検討したが、三量化は起こらなかった(Scheme 7)。



Scheme 7

このように期待したアラインの三量化が起こらなかった原因として、エポキシナフタレンの二重結合の存在が挙げられる。すなわち、この二重結合は酸素架橋に由来するひずみ構造を有し、それに基づく高い反応性を潜在している。そのため、Pd 触媒が反応系内で発生するアラインと反応する前に、この部分での反応が優先して起こってしまったと考えている。これに関連して Lautens らは、エポキシナフタレン 22 の Pd 触媒による環開裂反応を利用したジヒドロナフタレンの合成を報告している⁶⁾。すなわち、エポキシナフタレンと 5 mol% の Pd(dppf)Cl₂ の共存下で Me₂Zn を作用させると、ジヒドロナフタレン 36 が単一のジアステレオマーとして得られる。この反応では、カルボメタル化あるいは π -アリルパラジウム中間体の形成を鍵として酸素架橋部位の開裂が生じたものと考えられている (Figure 5)。いずれの経路も、高ひずみ二重結合の存在が鍵となっている。

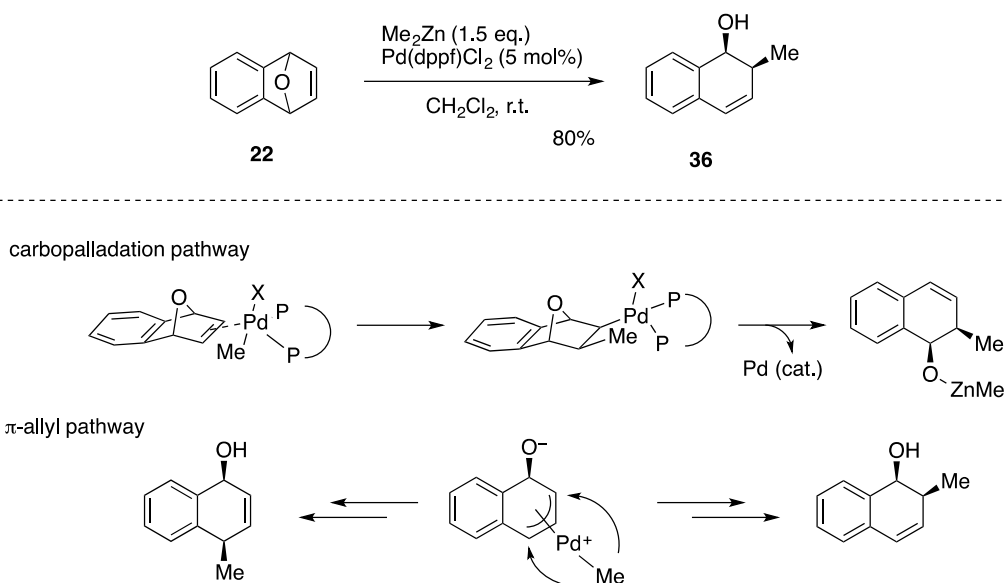
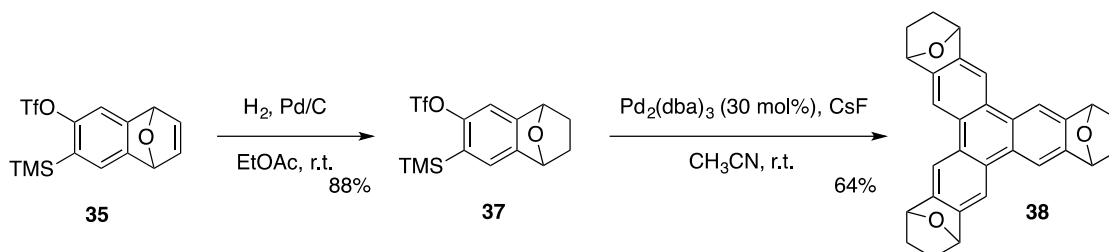


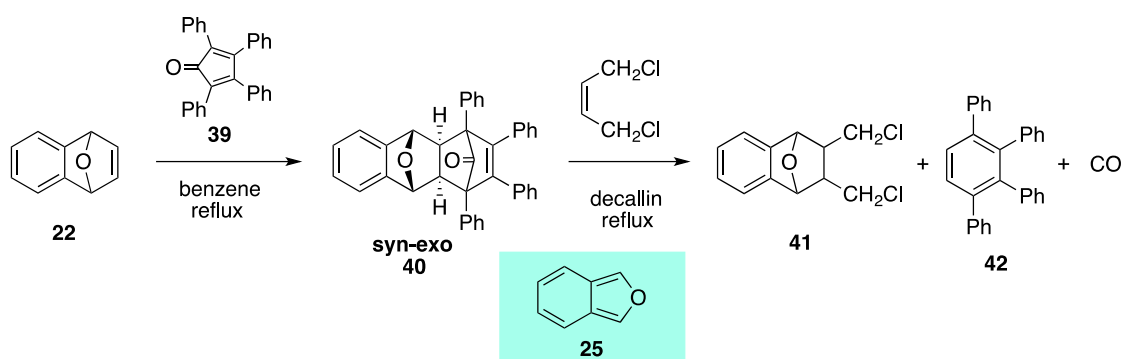
Figure 5

そこで、エポキシ架橋部位の二重結合の反応に及ぼす影響を調べる目的で二重結合部位を水素化した基質 37 を上述のエポキシナフタレン 22 と同様の反応条件に付したところ、三量化反応がきれいに進行し、トリフェニレン 38 が収率 64%で得られた (Scheme 8)。このように、エポキシナフタレン 35 の三量化によるイソベンゾフラントリマー前駆体 15 の合成は難しいことが分った。



Scheme 8

上述の検討結果を踏まえ、イソベンゾフラントリマー前駆体を新たに設計することにした。この際、合成の成否を握るのはイソベンゾフランの発生である。この点に関して、筆者は Fieser らによるアントラセン骨格を持つ化合物 40 を用いたイソベンゾフランの熱的発生に注目した (Scheme 8)^{7, 8)}。すなわち、化合物 40 は、エポキシナフタレン 22 とテトラフェニルシクロペンタジエノン 39 との Diels-Alder 反応によって得られるが、これをさらに高い温度で加熱すると逆 Diels-Alder 反応によって、イソベンゾフランが発生する。ここで大事なことは、環付加体 40 がエポキシナフタレン 22 の二重結合部位を保護した構造と見なすことができるため、この場合には対応するシリルトリフラート体 44 からの三量化反応が実現できると期待した。



Scheme 9

このように、シリルトリフラート 44 の三量化によって、イソベンゾフラントリマー前駆体 43 を新たに合成することができれば、これを単に加熱するだけでイソベンゾフランを発生させることができる(Figure 6)。ただし、シリルトリフラート 44 はカルボニル基を有しているため、アラインとカルボニル基との反応も懸念される。そこで、シリルトリフラート体 44 を合成して、この可能性について探ってみることにした。

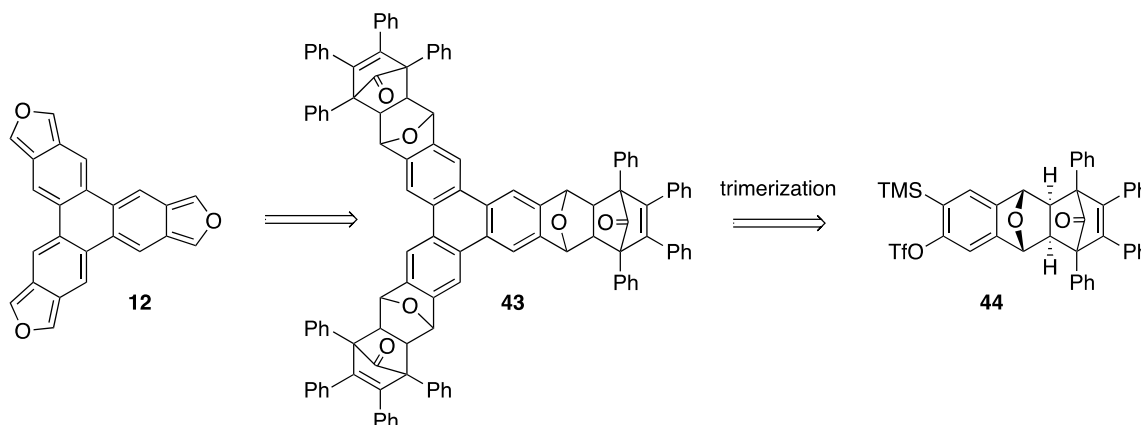
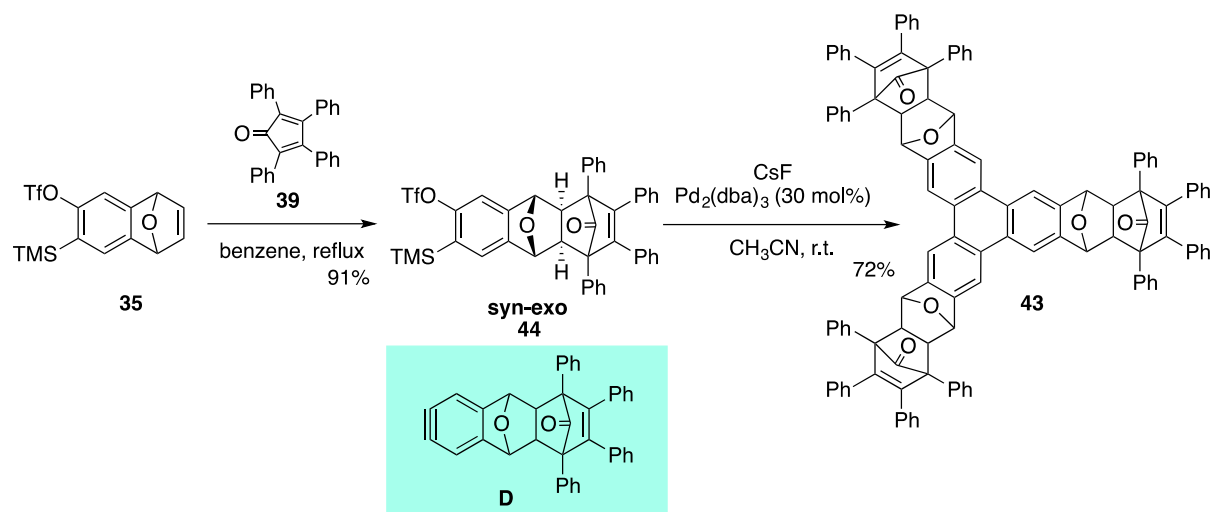


Figure 6

まず、シリルトリフラート 35 とテトラフェニルシクロペンタジエノン 39 のベンゼン溶液を加熱還流したところ、[4+2]環付加反応によって環付加体 44 を収率良く得ることができた。なお、この環付加反応は完全に立体選択的に進行した。これに関連して先述の Fieser らによるエポキシナフタレン 22 とテトラフェニルシクロペンタジエノン 39 との Diels-Alder 反応はエキソ付加で進行し、環付加体 40 の酸素架橋とカルボニル基とが同じ側を向いた *syn* 体であると推測されている。¹H NMR より *syn* 体あるいは *anti* 体の決定をすることはできないが、反応の遷移状態を考えると、この反応においても Scheme 9 に示した *syn-exo* 体 40 が選択的に生成していると考えている。次に、このようにして合成したシリルトリフラート 44 を先述の Pd 触媒の条件に付したところ、期待通りアライン D の三量化が進行し、三量化体 43 を収率 72% で得ることができた(Scheme 10)。



Scheme 10

この際、三量体 43 は 2 種類の立体異性体の混合物として得られた。シリルトリフラート 44 の立体化学が上述の *syn-exo* 体であるとして生成物の立体化学を想定すると、酸素架橋部位が全て同じ側を向いた化合物 43a と一つの酸素架橋が反対に向いた化合物 43b が含まれていることになる (Figure 7)。

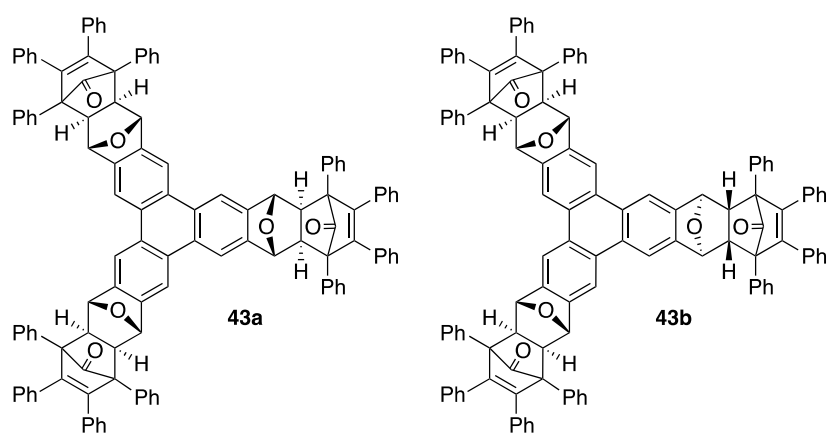
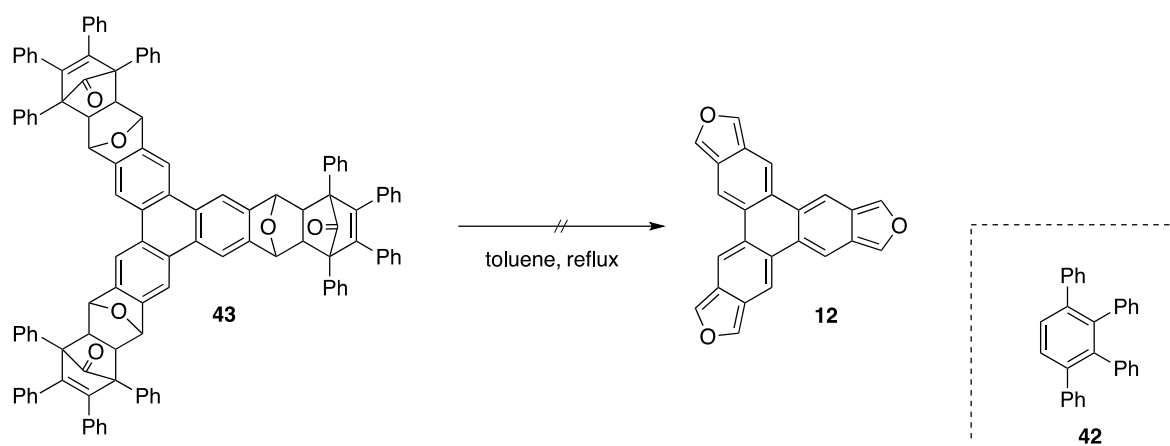


Figure 7

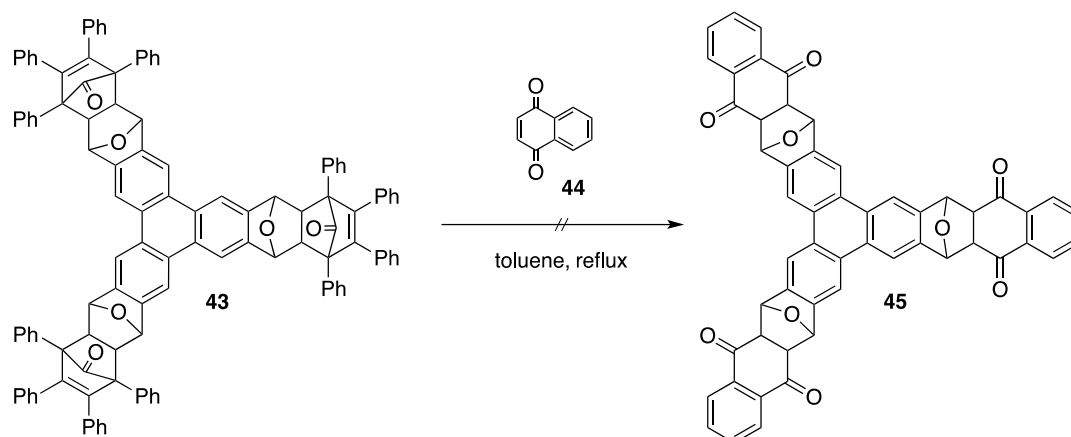
1-3 イソベンゾフラントリマーの多重環付加反応

このようにして合成した三量化体 43 からのイソベンゾフラントリマー 12 の発生を試みた。まず、捕捉剤のない条件でイソベンゾフラントリマーを直接発生させるため、43 のトルエン溶液を加熱還流した。TLC による観察では原料の速やかな消費が確認できたので溶媒を減圧留去した後、粗生成物を $^1\text{H NMR}$ によって測定したところ、テトラフェニルベンゼン 42 の生成は確認できたが、その他に解析困難な複雑な混合物を与えた。この結果は、加熱条件で発生したイソベンゾフランが反応系中で分解してしまったことを示唆している (Scheme 11)。



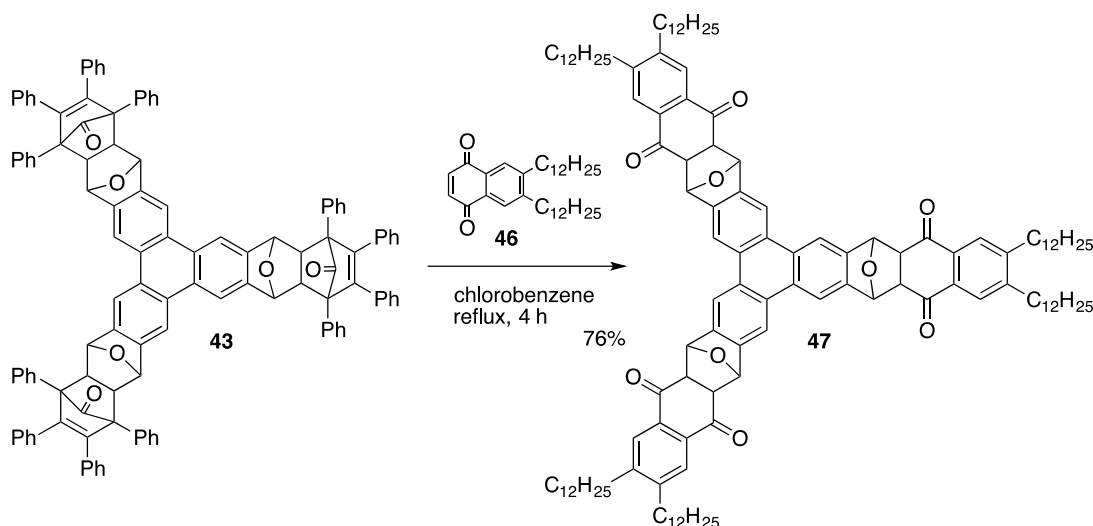
Scheme 11

そこで次に、捕捉剤の共存下で加熱反応を行った。すなわち、ナフトキノン 44 を補足剤として先程と同様にトルエン溶液を加熱還流した。この場合には加熱とともに生成物が析出し、これが有機溶媒に全く不溶なために生成物を同定することができなかった (Scheme 12)。



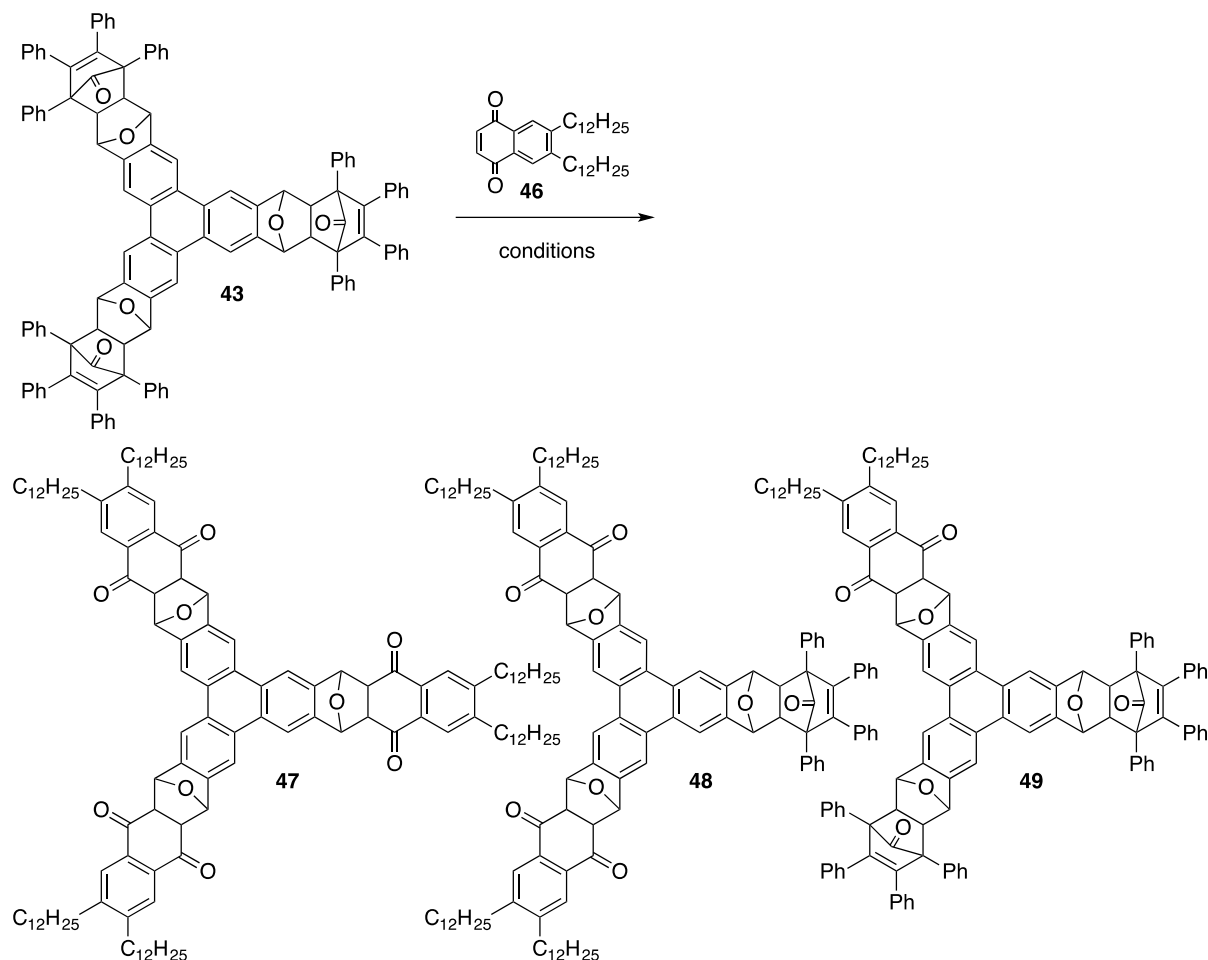
Scheme 12

そこで、生成物の溶解性を上げる目的で長鎖アルキル基を導入したナフトキノン 46 を用いて加熱反応を試みた。この場合には溶媒としてクロロベンゼンを用いて加熱還流の条件に付したところ、きれいに反応が進行し、三重環付加体 47 を収率 76%で得ることができた(Scheme 13)。なお、 $^1\text{H NMR}$ より三重環付加体 47 は立体異性体の混合物であることが分った (後述)。



Scheme 13

この環付加反応の TLC による観察では、時間経過とともに一重環付加体 49、二重環付加体 48、三重環付加体 47 に相当するスポットがそれぞれ確認され、最終的に三重環付加体 47 のスポットに収束した。そこで、二重環付加体を選択的に得る目的で適切な反応条件を調べたところ、加熱温度と反応時間を厳密に制御することで、二重環付加体 48 が優先して得られることが分った(Scheme 14)。すなわち、これまでと同様に三量化体 43 とナフトキノン 46 のクロロベンゼン溶液を加熱還流し、反応時間を 45 分間で停止すると、一重環付加体 49、二重環付加体 48、三重環付加体 47 がそれぞれ 18%、45%、24%の収率で得られた (entry 4)。この反応では、さらに加熱を続けると三重環付加体 47 が収率良く得られた(entry 5)。



Entry	Solvent	Temperature	Time/h	Product Yield/%		
				47	48	49
1	toluene	reflux	12	11	31	27
2	toluene	reflux	18	12	32	30
3	chlorobenzene	120 °C	11	24	41	26
4	chlorobenzene	reflux	45 min	24	45	18
5	chlorobenzene	reflux	4	70		

Scheme 14

次に、イソベンゾフラントリマーの多重環付加反応によって得られた環付加体 47–49 の立体化学について考察する。これらの化合物は ^1H NMR の J 値と化学シフト値からそれぞれの立体化学を決定している。すなわち、Diels–Alder 反応では反応の様式として *endo* 付加と *exo* 付加の二つがあるが、得られる生成物の立体化学はカルボニル基の α 位の水素とエポキシ架橋部位の水素との間の J 値から決定することができる (Figure 8)。すなわち、*endo* 体ではカルボニル基の α 位の水素からエポキシ架橋部位の水素までの 4 つの原子がなす二面角が約 30° となるため、Karplus の式¹⁰⁾より J 値はおよそ 6 Hz となる。この際、カルボニル基の α 水素は経験的に 4 ppm 付近に観測

される。一方、*exo* 体ではその二面角が約 90° となるため、*J* 値は 0 Hz に近づき、また、化学シフト値は経験的に 3 ppm 付近に観測される^{4,8)}。

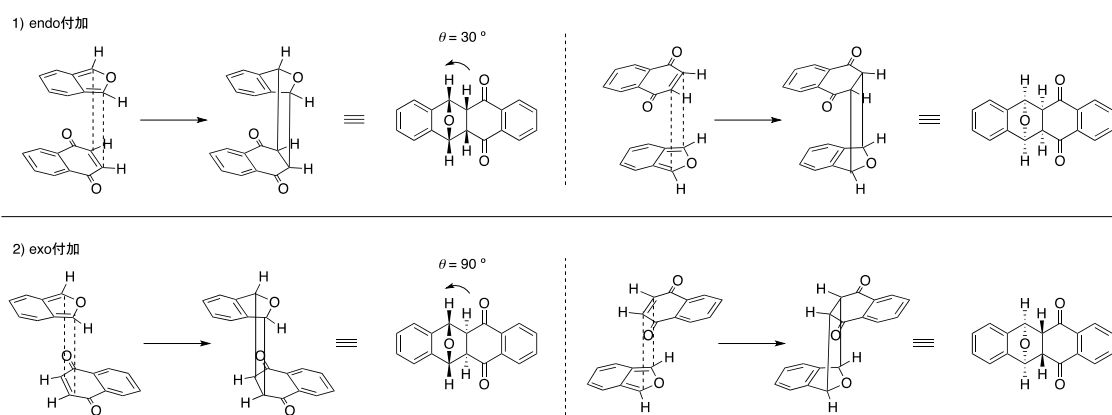


Figure 8

以上に述べたことを踏まえて、まず、三重環付加体 47 の立体化学から説明する。三重環付加体 47 は、対称性を考慮して 10 個の立体異性体が存在するが (Figure 9)、それぞれの立体異性体の命名は、次のような手順で行った。

- (1) 生成物の酸素架橋が紙面から見て手前に 2 つ以上配置されるように表記する。
- (2) i) 紙面の手前に配置される酸素架橋が 2 つある場合、分子中心から見て 3 時の方向から時計回りにその酸素架橋が連続するように配置する。
ii) 紙面の手前に配置される酸素架橋が 3 つある場合、分子中心から見て 3 時の方向から時計回りに二つの反応様式 (*endo* 付加, *exo* 付加) のうち多い方が連続するように配置する。
- (3) 3 時の方向の酸素架橋を基準にして、酸素架橋が同じ向きの場合を *syn*、反対向きの場合を *anti* として表記する。
- (4) 基準点から時計回りに、反応様式 (*endo* 付加, *exo* 付加) と立体的な相対配置 (*syn*, *anti*) を表記する。

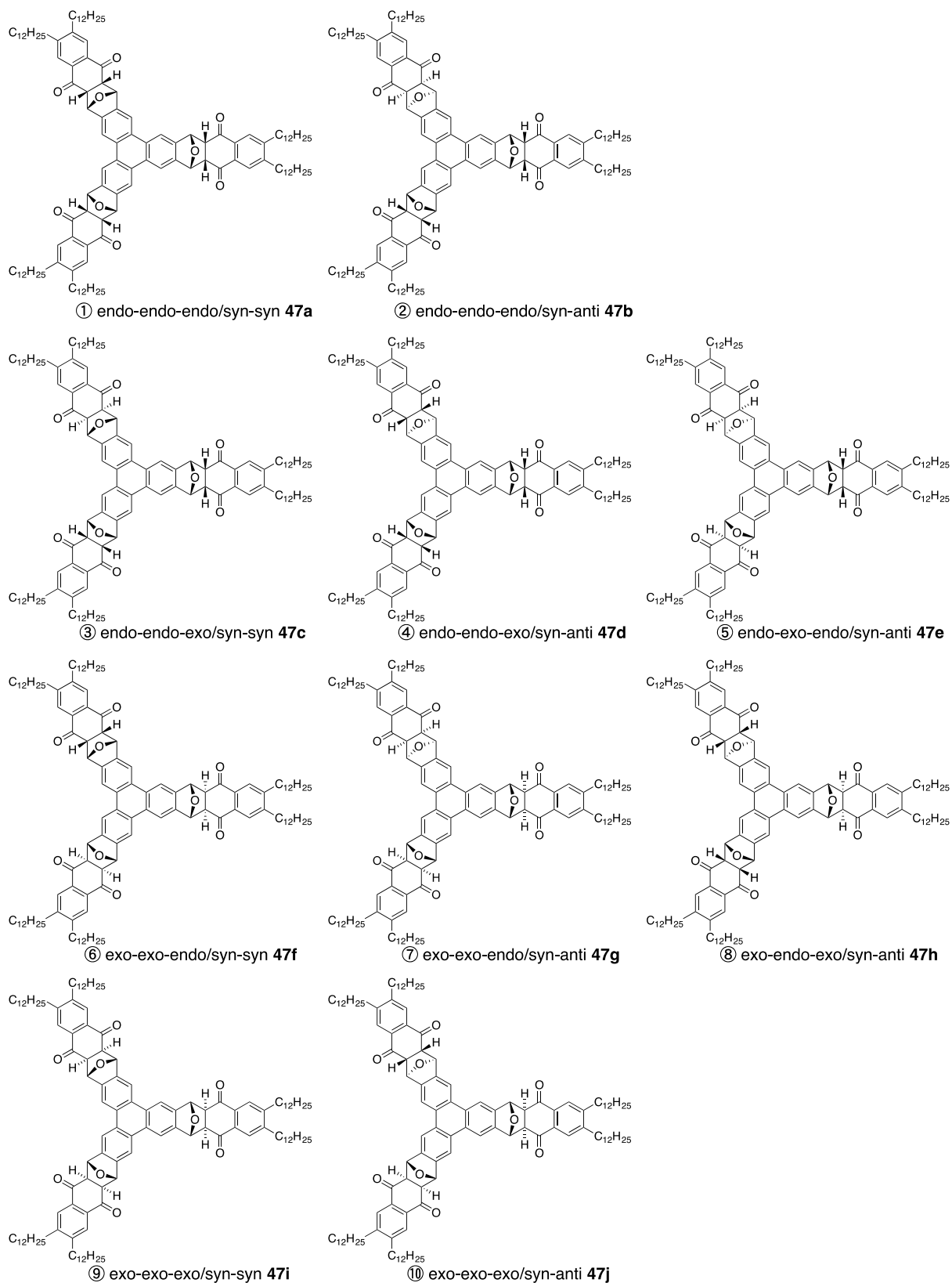
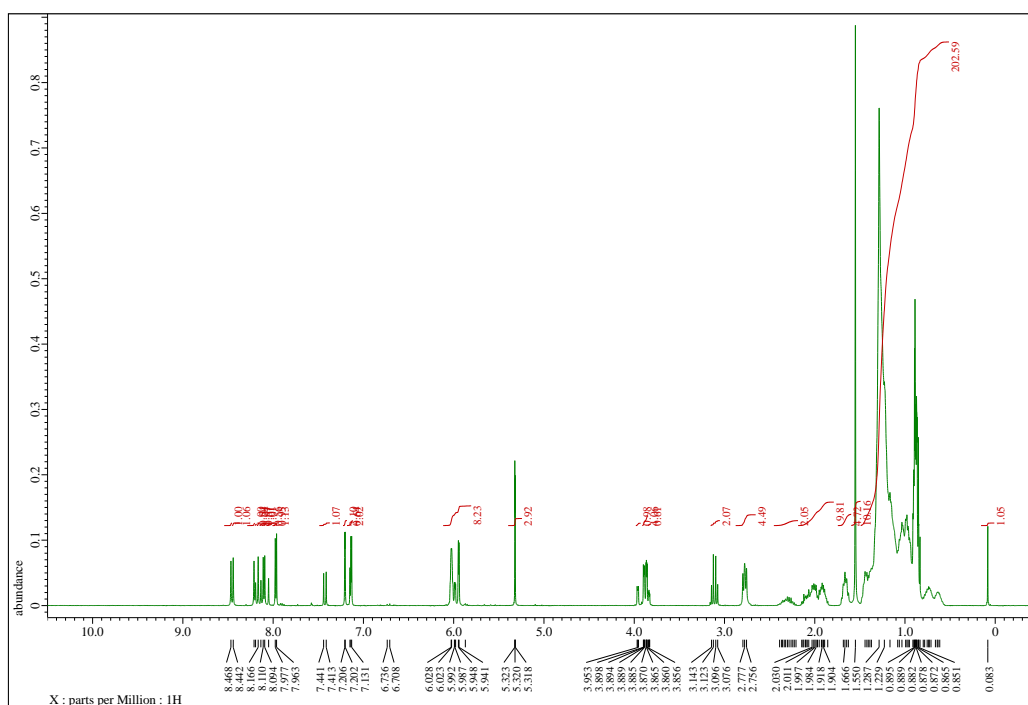
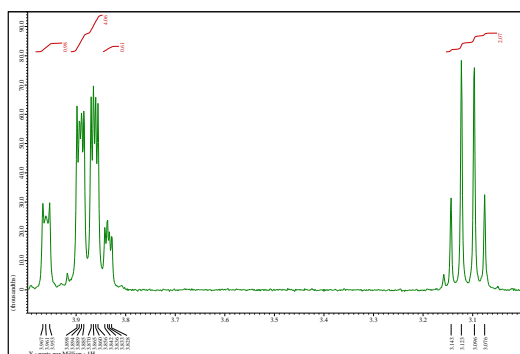


Figure 9

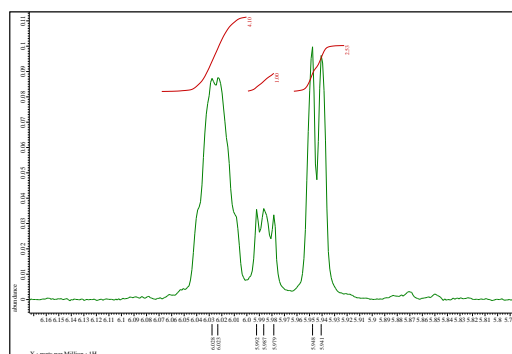
そこで、Figure 11 に示したフローチャートに従って立体化学の決定を行った。まず、三重環付加体 47 の ^1H NMR を見ると、そのトリフェニレン部分の芳香環のピークの数と積分値から、この化合物は 2 種類の立体異性体の混合物であり、主生成物は C_1 対称、副生成物は C_s 対称であること、また、その比は 4:1 であることが分かる (Figure 10E)。立体異性体比と分子の対称性は Figure 10D から確認することができる。次に 3–4ppm の領域を見ると (Figure 10B)、副生成物のカルボニル基の α 位の水素は、3.83 (dd, 2H, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 3.6$ Hz) と 3.96 (m, 4H) に観測され、その積分値が 2:1 であることから、この分子の対称性を考慮すると、三箇所の反応点すべてで *endo* 付加が進行し、さらにエポキシ架橋部位の立体配置が *syn-anti* となっていることが分かる。従って、副生成物は②に示した *endo-endo-endo/syn-anti* 47b であると決定できる。



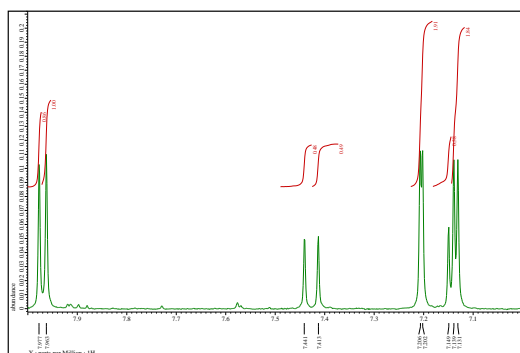
(A) 全体図



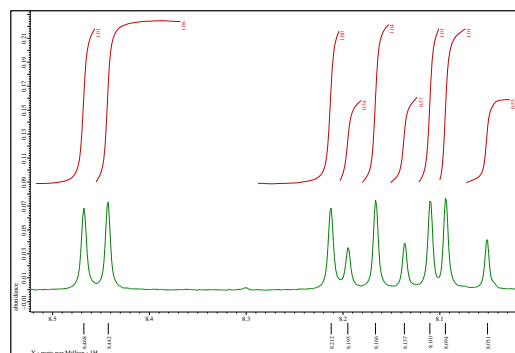
(B) 3-4 ppm の拡大図



(C) 6 ppm の拡大図



(D) 7-8 ppm の拡大図



(E) 8-8.5 ppm の拡大図

Figure 10

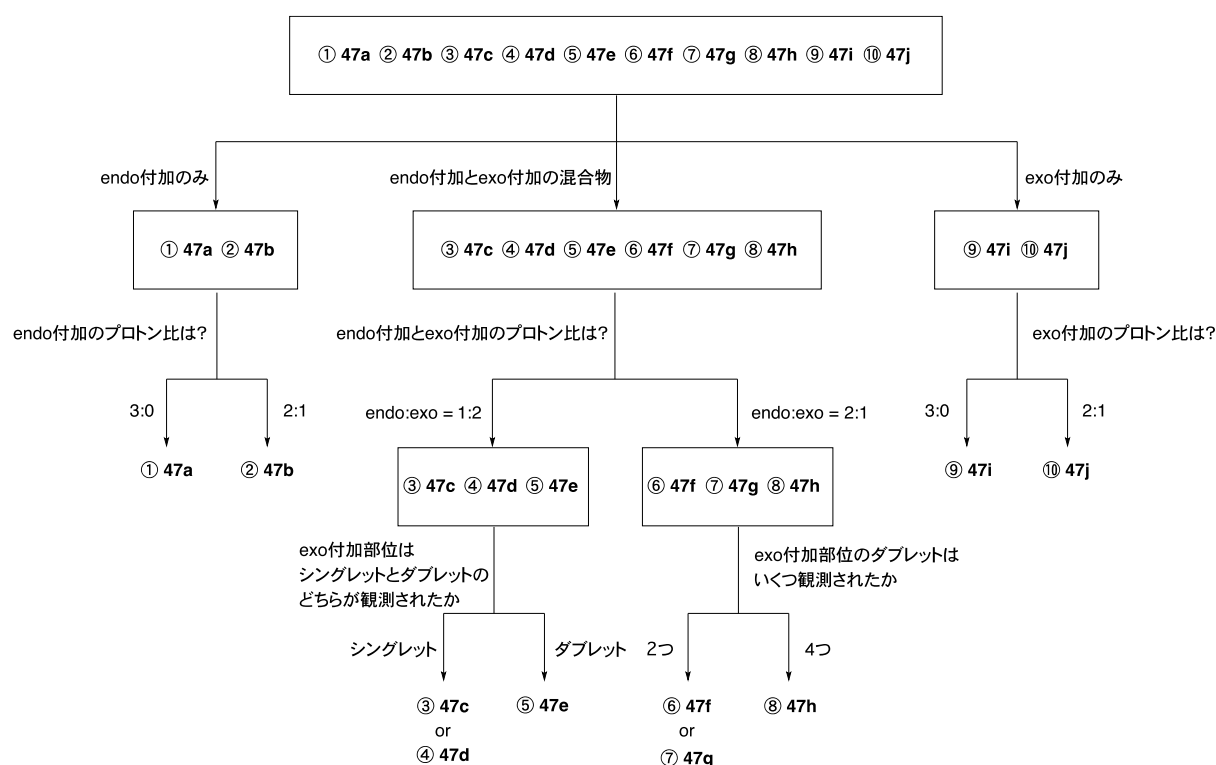


Figure 11

一方、主生成物においてはカルボニル基の α 位の水素は、3.17 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz)、3.21 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz)と 3.91 (dd, 2H, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 4.0$ Hz)、3.94 (dd, 2H, $J_1 = 2.0$ Hz, $J_2 = 4.0$ Hz)に観測され、その積分値が 1 : 2 であることから、部分構造として一つの exo 付加部位と二つの endo 付加部位を有した構造であることが分かる。さらに、この分子は C_1 対称であることから Figure 9 の⑤に示した *endo-endo-exo/syn-anti* 47e であると決定した。なお、*endo-endo-exo* の立体化学を有する化合物としては、*endo-endo-exo/syn-syn* 47c と *endo-endo-exo/syn-syn* 47d の二つもあり得るが、これらは C_s 対称を有するため、exo 付加部位の水素はシングレットに観測されることになる。以上の考

察により、三重環付加体は、②の *endo-endo-endo/syn-anti* 47b と⑤の *endo-endo-exo/syn-anti* 47e であると構造決定した(Figure 12)。

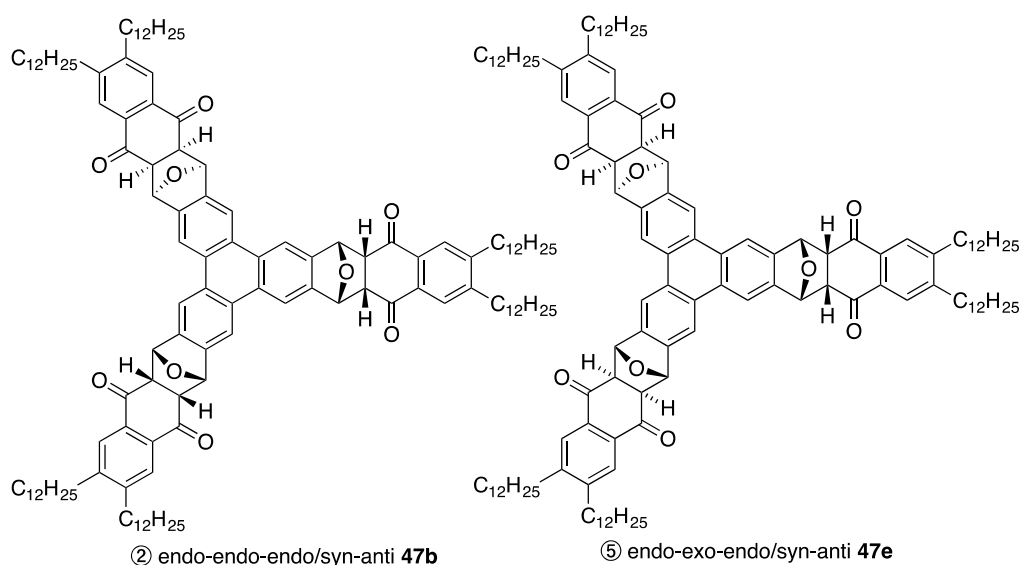
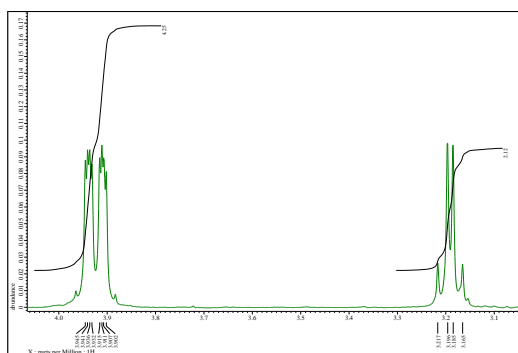


Figure 12 三重環付加反応によって得られた化合物

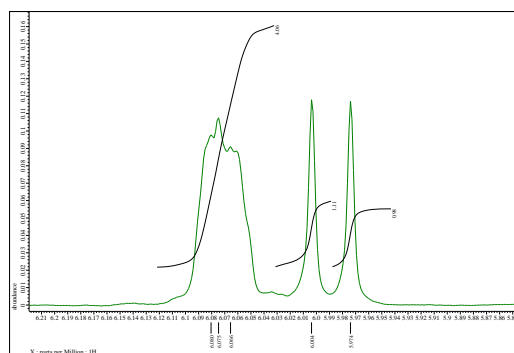
この得られた2種類の三重環付加体 (*endo-endo-endo/syn-anti* 47b : *endo-endo-exo/syn-anti* 47e = 4 : 1) のクロロベンゼン溶液を4時間加熱還流したところ、¹H NMR よりとエンド体とエキソ体の相対比が変化し、エンド体が減少しエキソ体が増加した。さらに4時間反応を行った場合でも同様の傾向が見られたが、12時間後はほぼ変化がなかった。このことは、一部のエンド体が熱力学的な安定性のためにエキソ体に変化していることが推測できる。この反応で得られた化合物の単離を行ったが、現在その単離、精製には至っておらず、同定ができていない。一方、さらに反応をエキソ体に偏らせる目的で、クロロベンゼン溶液を用いた場合、相対比に有為な差が見られなかった。

ここで、得られた化合物が異性体であるかどうかを確かめるために、これらを混合物として後で述べる酸性条件下による反応を試みたところ、脱水芳香族化が進行し、目的のヘキサケトンが得られた。このことは間接的に三重環付加体が含まれていることが分かる。

さらに、二重環付加体 48 についても ¹H NMR からその立体化学を決定した(Figure 15)。まず、¹H NMR スペクトルから、この化合物は単一の立体異性体であり、*endo* 付加部位と *exo* 付加部位の比が 2:1 であることが分かる。この際、エポキシ架橋の二重結合とテトラフェニルシクロペンタジエノンが環化付加した部分の水素は、上述のようにエキソ付加に由来することから、カルボニル基の α 位の水素は、いずれも *endo* 付加部位に相当することになる。さらに、エキソ付加に由来する水素は二種類のダブ



(B) 3-4 ppm の拡大図



(C) 6 ppm の拡大図

Figure 14

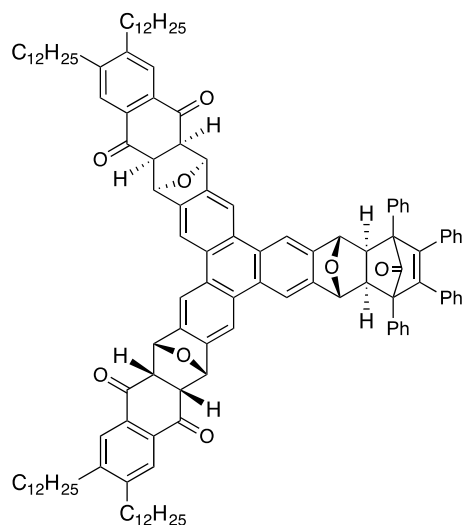
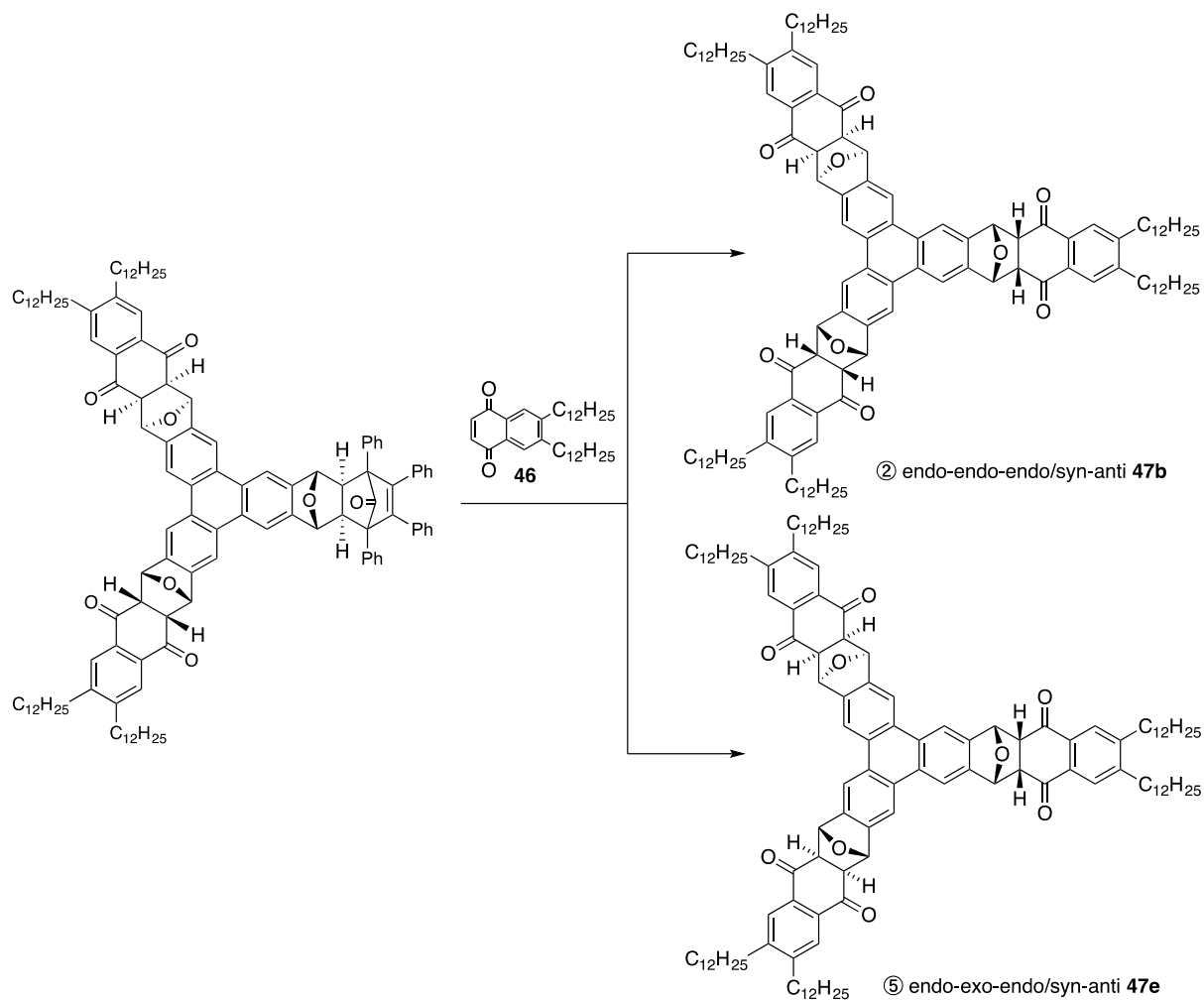


Figure 15 二重環付加体の立体構造

この環付加反応の *endo/exo* 選択性に関連して、二重環付加体 48 を出発物質としてナフトキノンの三度目の環付加反応を行ったところ、得られる三重環付加体 47 の *endo/exo* 比は、先述の Scheme 14 で示した 3 回の環付加反応を連続的行った場合のそれと一致し、*endo-endo-exo/syn-anti* 47e が主生成物として、また、*endo-endo-endo/syn-anti* 47b は副生成物として得られた (Scheme 15)。すなわち、イソベンゾフラントリマー等価体とナフトキノンの環付加反応において、二度目の環付加反応までは *endo* 選択的に反応が起こるが、三度目の環付加反応ではジエノフィルが *endo* 付加の様式で近付くと、トリフェニレンの上下の面にあるナフトキノンの部分が立体障害となる。このため、この立体障害を避けるように、*exo* 付加が優先したと理解することができる。



Scheme 15

最後に、一重環付加体の立体化学について説明する。この反応で生成物 49 は、立体異性体の混合物として得られ (Figure 17)、 $^1\text{H NMR}$ より一つの分子内に存在する *endo* 部位と *exo* 部位の比は 1:2 であることが分かる (Figure 16)。上述のように、二重環付加体 48 は 2 回の *endo* 付加に基づく立体化学を有していることから、化合物 49 の二つのエキソ部位はエポキシ架橋の二重結合とサイクロンが環化付加した部分の水素に相当することが分かる。したがって、エポキシ架橋部位の相対的な立体化学を考慮すると、以下に示す 3 種類の立体異性体の存在が可能となるが、 $^1\text{H NMR}$ ではこれ以上の区別はできない (Figure 17)。

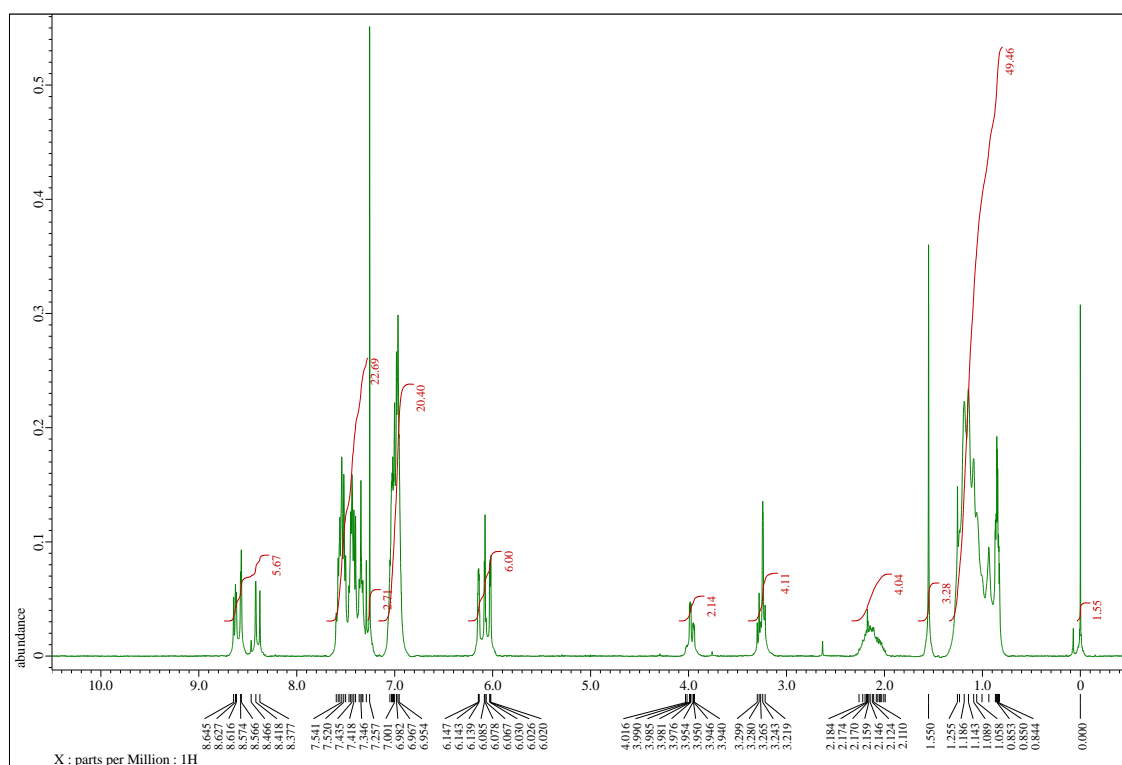


Figure 16

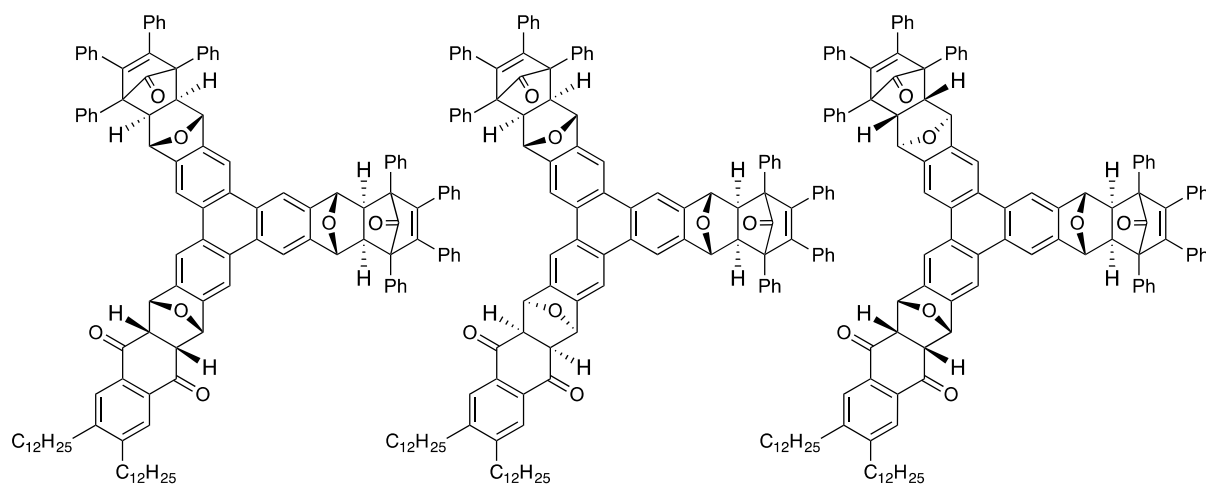
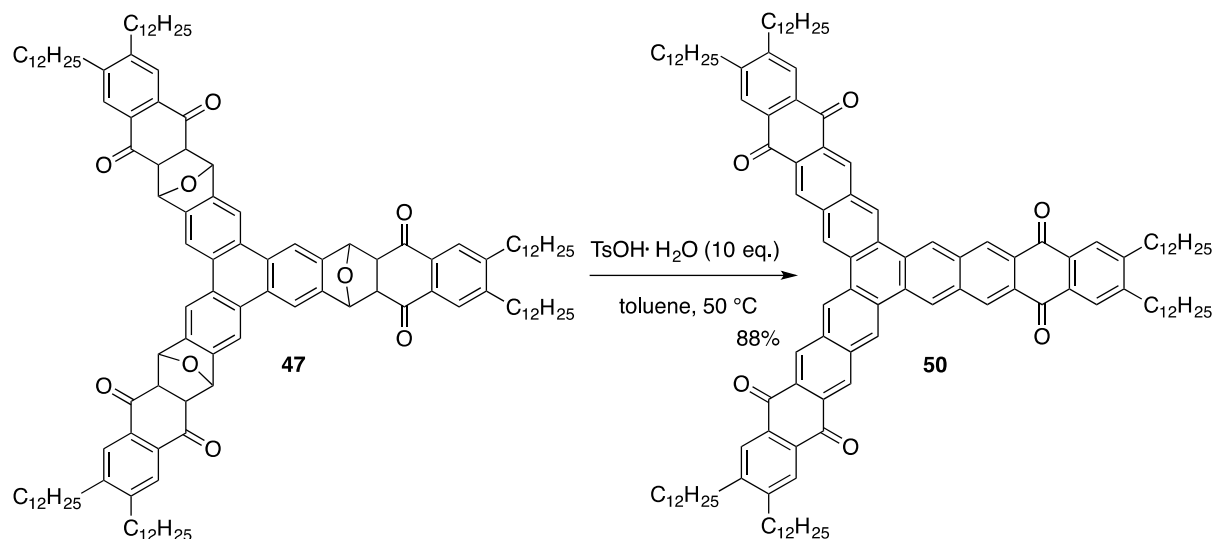


Figure 17

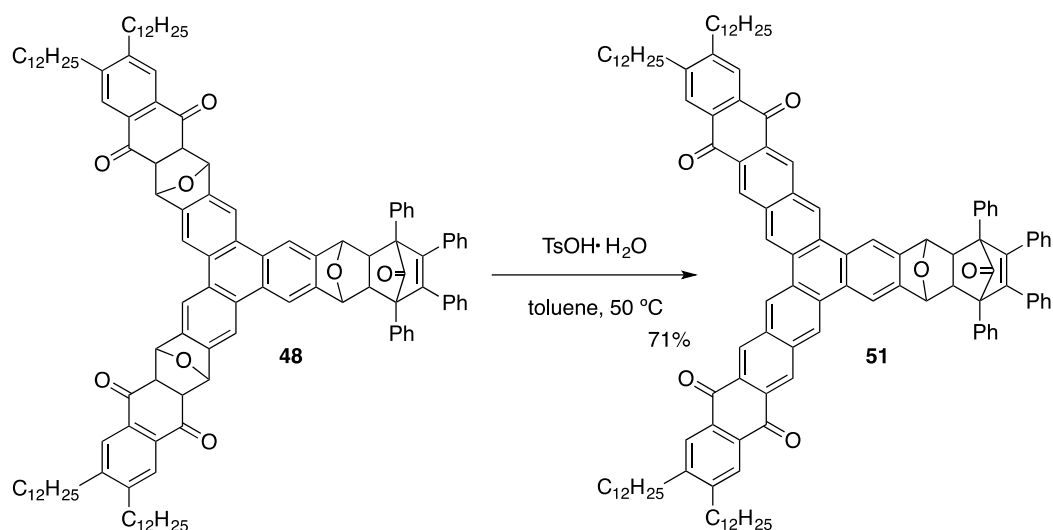
1-4 スターフェン型芳香族ポリケトンの合成と反応

次に、多重環付加体の芳香族化によるスターフェン型芳香族ポリケトンへの誘導を検討した。まず、三重環付加体 47 のトルエン溶液にパラトルエンスルホン酸を加えて反応溶液を 50 °C に加熱すると、脱水・芳香族化がきれいに進行し、芳香族ポリケトン 50 を収率良く得ることができた (Scheme 16)。



Scheme 16

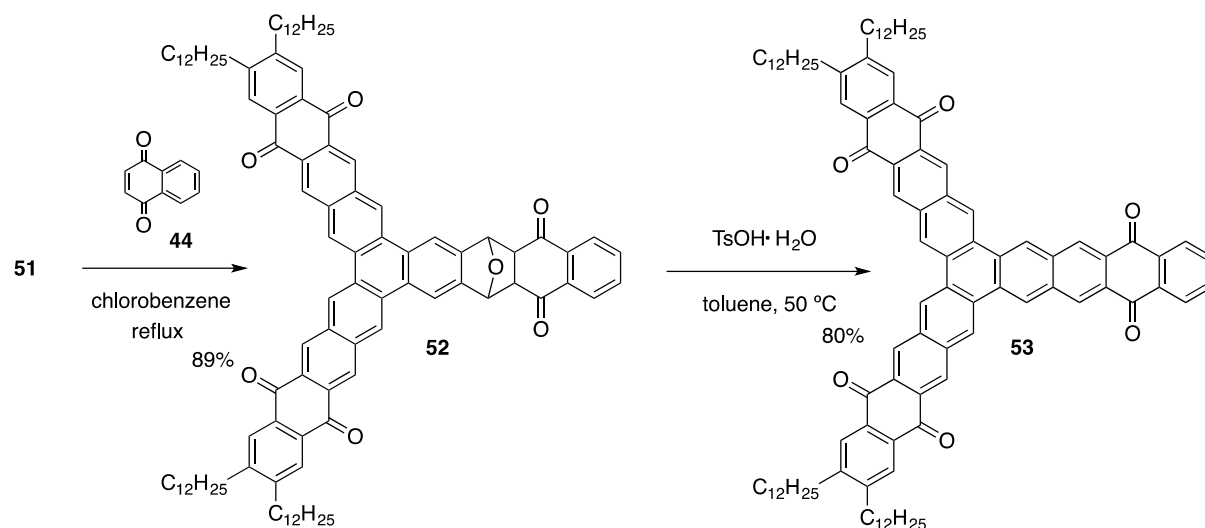
次に、二重環付加体 48 を同様の条件に付したところ、この場合にも脱水・芳香族化は問題なく進行し、芳香族ポリケトン 51 が収率 71% で得られた (Scheme 17)。



Scheme 17

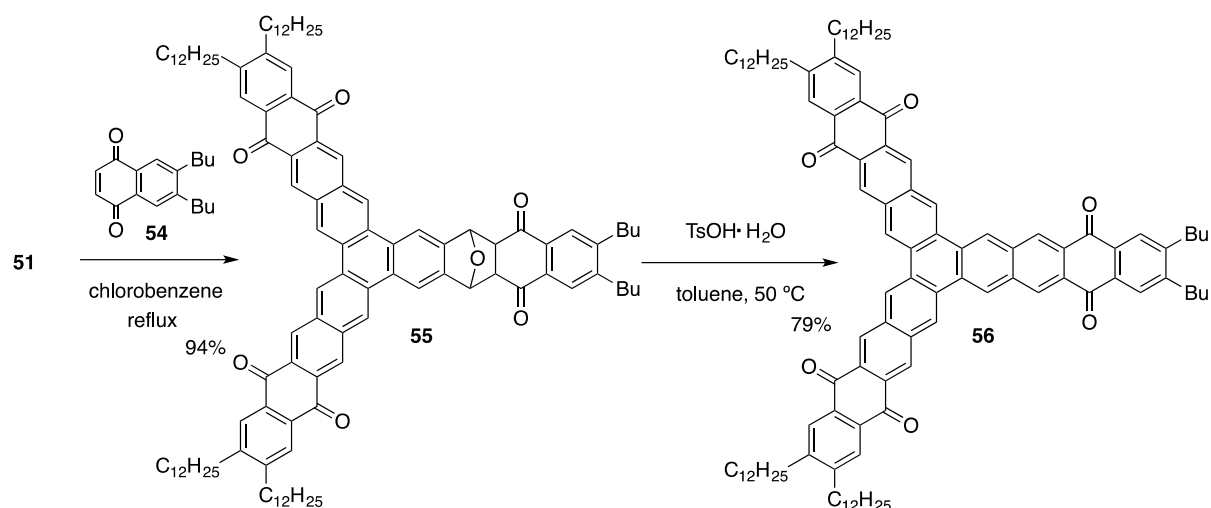
さて、このようにして得られるポリケトン 51 は、分子内にイソベンゾフラン発生部位を有しており、さらなる骨格の伸長が期待できる。そこで、ナフトキノン 44 を捕捉剤として Diels-Alder 反応を行った後、環付加体 52 を酸性条件で脱水・芳香族化させた。しかし、生成物を $^1\text{H NMR}$ により解析したところ、目的よりも多くのピークが観測され、しかもシグナルがブロード化しているために同定することが困難であった。MALDI-MS による測定では、目的物に相当する分子イオンピークが観測されてい

るおり、生成物の中に目的物が含まれていることは確認できているが、それ以上の議論ができない状況である。このように NMR による解析が難しくなっている原因の一つとして、ポリケトン 53 同士の π スタックによる超分子構造の形成が挙げられる。ポリケトン 53 は、スターフェン型芳香族ポリケトン 50 に比べてアルキル鎖がない部分でより強固な π スタック構造を形成することが可能なため、集積化しやすい特徴を有していると考えている (Scheme 18)。



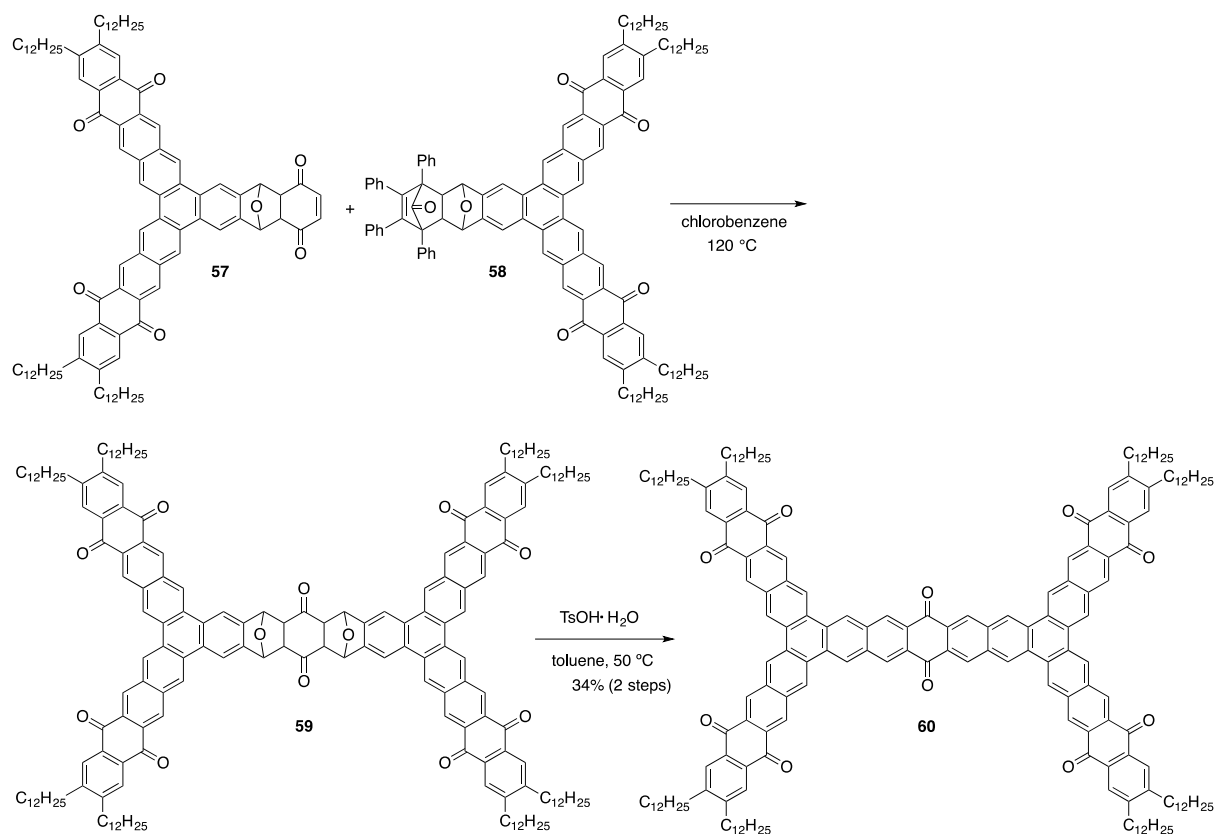
Scheme 18

一方、ブチル基を導入したナフトキノ 54 を捕捉剤として同様の反応を試みたところ、非対称型芳香族ポリケトン 56 が収率 79% で得られた (Scheme 19)。この場合には、¹H NMR によりその構造を同定することができた。このように、二重環付加体 51 を用いて捕捉剤を適切に選択することによって非対称型のスターフェン型芳香族ポリケトン合成できることが明らかになった。これは、次に示す巨大芳香族ポリケトン合成の上で、重要な知見となった。



Scheme 19

すなわち、ベンゾキノン捕捉剤として芳香族ポリケトン 51 との Diels–Alder 反応で得られる環付加体 57 は、キノン部位にもう一つ反応部位を有しているため、ジエノフィルとしての利用が可能である。そこで、この環付加体 57 と芳香族ポリケトン 58 のクロロベンゼン溶液を 120 °C で加熱し、酸性で処理すると蝶々型の芳香族ポリケトン 60 を得ることができた (Scheme 20)。この化合物の $^1\text{H NMR}$ はブロード化してしまい解析が困難であったが、MS による測定から目的の分子イオンピークに相当する分子量を観測することができた (Figure 18, 19)。このように、イソベンゾフラントリマーの連続的環付加反応を駆使して、対称型、非対称型の芳香族ポリケトンを選択的に合成する手法を開拓することができた。また、ベンゾキノンを捕捉剤として得られる化合物 57 は巨大芳香族分子構築のための有用な合成ブロックと見なすことができる。実際、これを利用した環付加反応により巨大芳香族ポリケトンの合成を達成できた。



Scheme 20

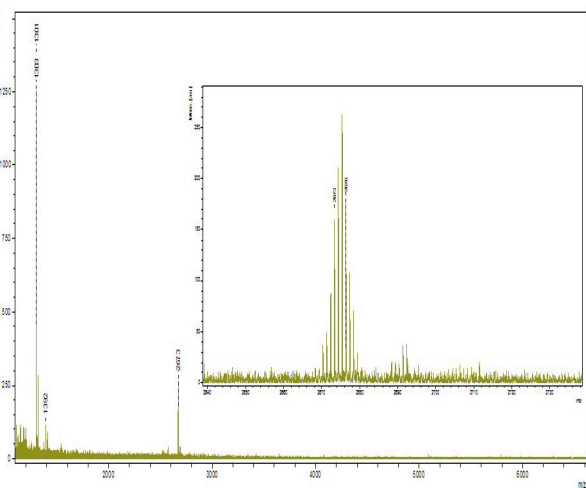


Figure 18

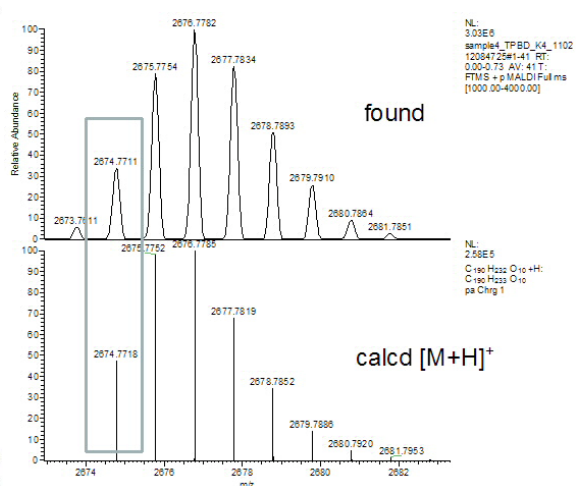
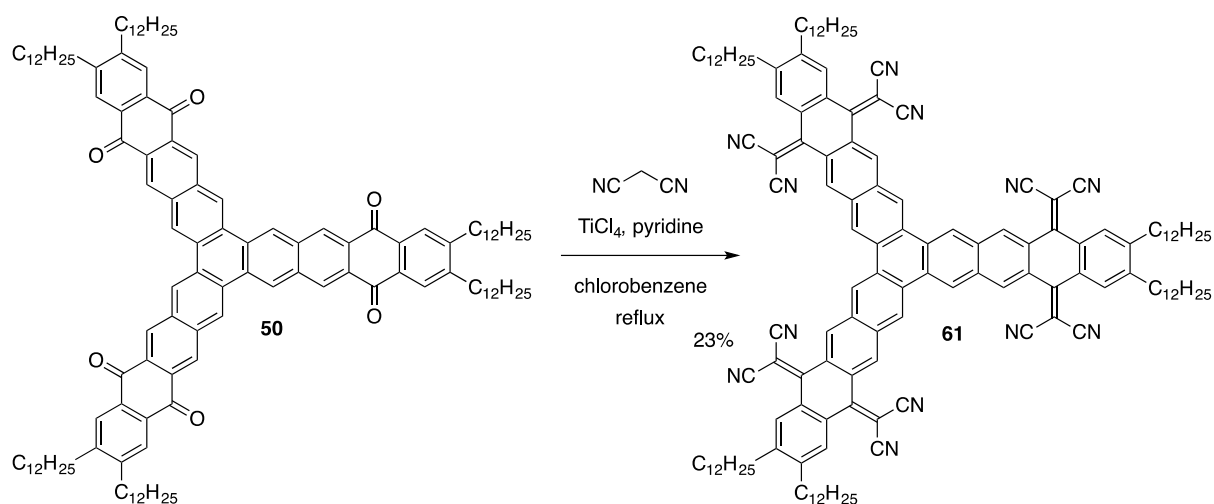


Figure 19

1-5 スターフェン型芳香族ポリケトン合成と反応-2

次に、スターフェン型芳香族ポリケトンの誘導化として、カルボニル基を足がかりとした官能基変換による電子的特徴を持った芳香族分子の合成を試みることにした。すなわち、ベンゾキノンの誘導体であるテトラシアノキノジメタン(TCNQ)は、電子受容性分子として種々の電子供与体と電気伝導性の錯体をつくることが知られている。特に、ベンゼン環の縮環による電子的効果や立体的効果に基づく物性の変化に興味を持たれる。そこで、6つのカルボニル基を持つポリケトン 50 を用いて TCNQ 誘導体の合成を試み、その性質を調べることにした。すなわち、50 のクロロベンゼン溶液にマロノニトリルと TiCl_4 、ピリジン共存下、縮合反応を試みた結果、TCNQ 誘導体 61 を収率 23%で得ることができた(Scheme 21)。



Scheme 21

合成したポリケトン 50 と TCNQ 誘導体 61 の電気化学特性をサイクリックボルタムメトリー測定 (THF, 0.5 M *n*-Bu₄NBF₄, 100 mV/s) を用いて調べた(Figure 20, Table 1)。まず、ポリケトン 50 は可逆な 2 つの還元波を示し、第一還元電位は -1.53 V、第二還元電位は -2.00 V を示した。一般に、パラ位にキノン構造を持つアントラキノン AQ、テトラセンキノン TQ やペンタセンキノン PQ は、2 段階で 2 電子の可逆的な還元挙動を示す。このことを考慮すると、ポリケトン 50 では、まず 3 つのキノン部位の一つのカルボニル基がそれぞれ同時に還元されトリアニオンラジカルになり、続いて残りのカルボニル基が同時に還元されることで、トリスジアニオンになったものと考えている(Scheme 22)。ポリケトン 50 はテトラセンキノンの三量化体と見なすことができるが、これらの還元電位とピークの波形は似ていることから、トリフェニレン骨格で連結されている部分の電子的な相互作用は小さく、還元的条件では独立に振る舞っていることが示唆される。

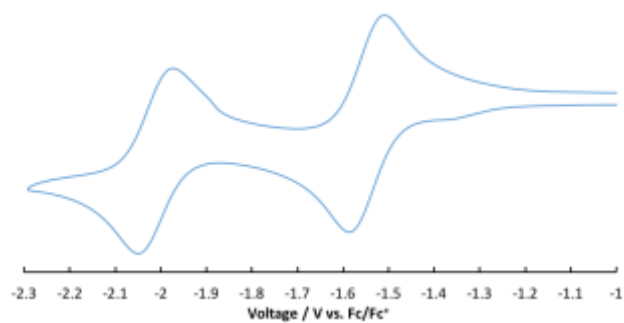
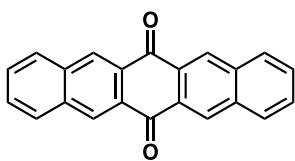
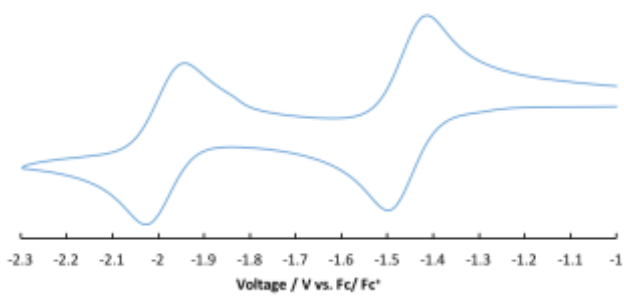
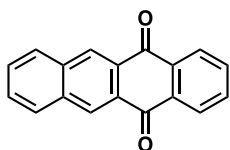
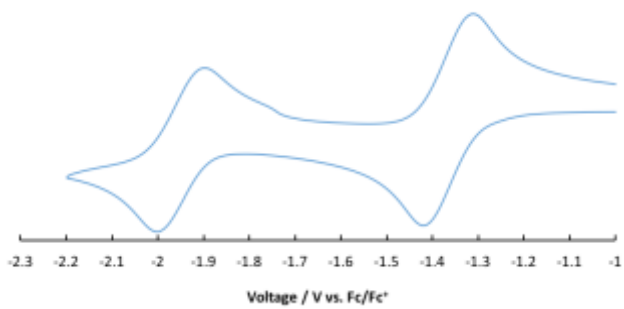
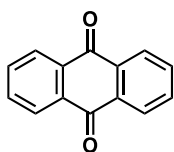
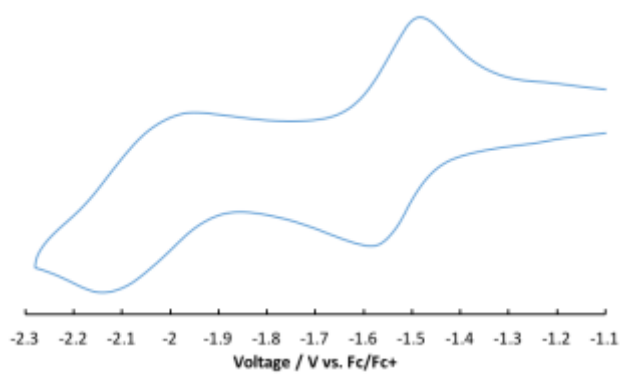
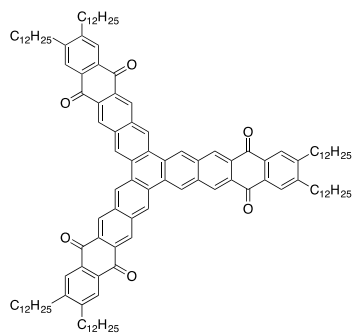
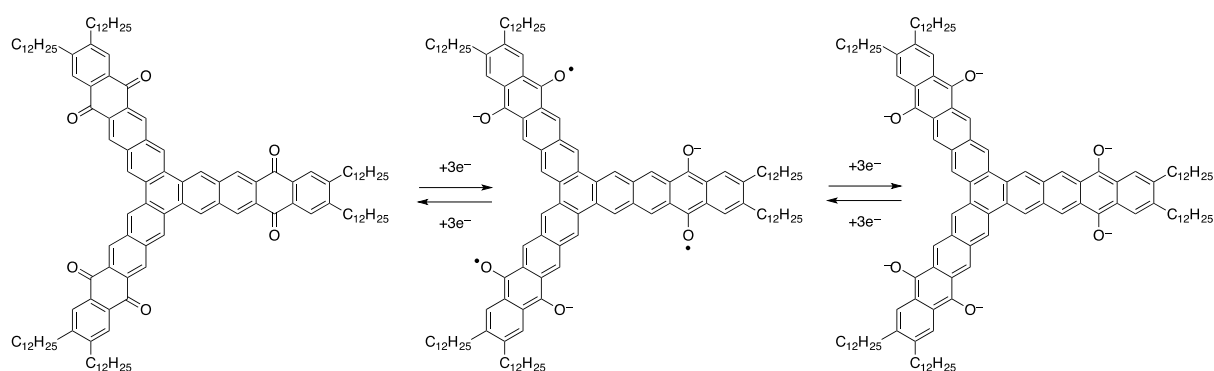


Figure 20

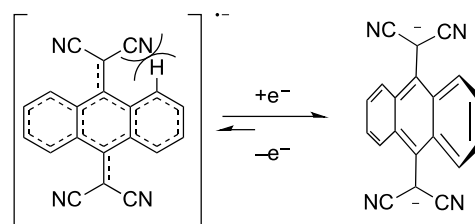
Table 1

	E_1^{red} / V	E_2^{red} / V
50	-1.53	-2.00
AQ	-1.55	-2.01
TQ	-1.46	-1.99
PQ	-1.37	-1.95



Scheme 22

一方で、TCNQ 誘導体 61 は可逆な 1 つの還元波で、第一還元電位は -0.94 V を示し、ポリケトン 50 より 0.59 V もの大幅な高電位シフトが観測された。TCNQ 誘導体 61 の還元電位がポリケトン 50 に比べて高くなった理由は、強力な電子吸引性置換機であるジシアノメチレン基によるものと考えられる。しかし、一方でポリケトン 50 において二つ観測されていた還元波が一波しか観測されなくなった点は興味深い。これに関連して、鈴木らは TCNAQ (テトラシアノアントラキノン) 骨格は、還元の際してアニオンラジカル種からジアニオンへの骨格の変形が速やかに起こるため、1 つの還元波で 2 電子還元が起こると報告している⁹⁾。これは、TCNAQ の一電子還元体がジシアノメチレン基とペリ位の水素の立体反発により非平面な分子であるためと説明できる。すなわち、非平面のため 1 電子還元により生成したアニオンラジカル種はその非局在化による安定化を受けにくくなり不安定化される。一方、2 電子還元されて生じたジアニオンはジシアノメチリドアニオン部位の回転でその立体障害を避けることができる、と考えられる。このことを踏まえると観測された一波の還元波は、3箇所あるそれぞれの TCNQ 部分がすべてジアニオンになり、それが一挙にヘキサアニオンとなったものと考えられる (Figure 21, Scheme 23)。



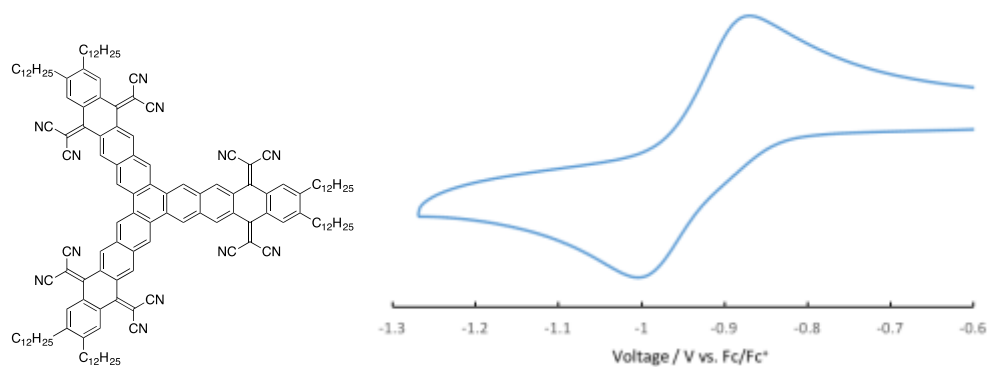
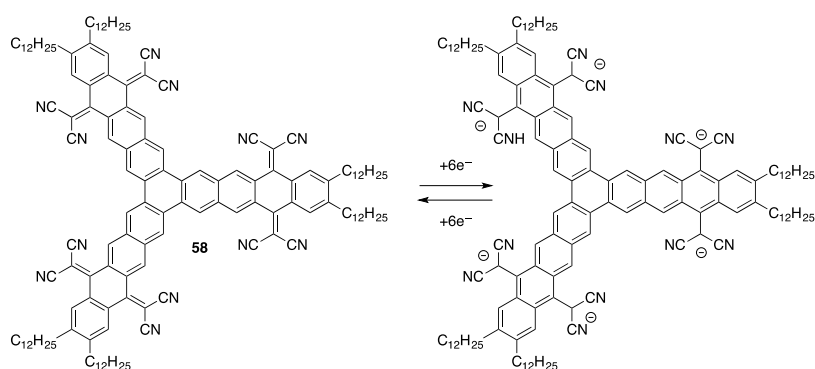


Figure 21



Scheme 23

以上述べてきたように、キノイド構造を潜在的に有するイソベンゾフラントリマーを反応系内で発生させて、連続的な環付加反応により効率よく二重環付加体または三重環付加体を合成する手法を見出した。また、これらの環付加体を利用して、対象型や非対称型のスターフェン型芳香族ポリケトン類や巨大な π 共役系分子を合成することができた。

中でも、スターフェン型芳香族ポリケトンは、電気化学測定により可逆な2段階6電子の酸化還元波を示し、3つの *p*-キノン部位が全て関与することが明らかとなった。第二章では、この酸化還元反応を利用したアプリケーションとして、有機リチウム二次電池の正極活物質として展開した。

引用文献 (第一章)

- 1) P. T. Lynett, K. E. Maly *Org. Lett.* **2009**, *11*, 16, 3726;
- 2) J. M. Alonso, A. E. Diaz-Alvarez, A. Criado, D. Perez, D. Pena, E. Guitian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173;
- 3) E. C. Rudiger, M. Porz, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12725;
- 4) R. Akita, K. Kawanishi, T. Hamura *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3094;
- 5) R. N. Warrener, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2346;
- 6) M. Lautens, S. Hiebert and J. Renaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6834;
- 7) L. F. Fieser, M. J. Haddadin, *Canadian Journal of Chemistry.* **1965**, *43*, 1599;
- 8) J. Luo, H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *54*, 1762;
- 9) 西沢義則、鈴木孝紀、山下敬郎、宮仕勉、向井利夫、日本化学会誌、**1985**, *5*, 904.
- 10) M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870;

第二章 芳香族ポリケトン化合物を正極活物質に用いるリチウム二次電池への展開

2-1 序

リチウム二次電池は、高いエネルギー密度を有し、電気自動車や電気機器の蓄電デバイスとして広く利用されている。その構成要素として、正極、負極、電解液、セパレーター、などの材料から構成されている。Figure 1 にリチウム二次電池の仕組みを示した。すなわち、放電時に負極のリチウムから電子が外部回路に流れた後、正極の活物質と還元反応が起こる。充電時は逆の反応が起こり、正極活物質が酸化され、リチウムは再生される。この動作を何度も繰り返し行えることが、二次電池の最大の特徴である。この際、正極活物質に求められるのは、酸化還元反応を繰り返し安定に行うことができる特徴を有している、ということである。

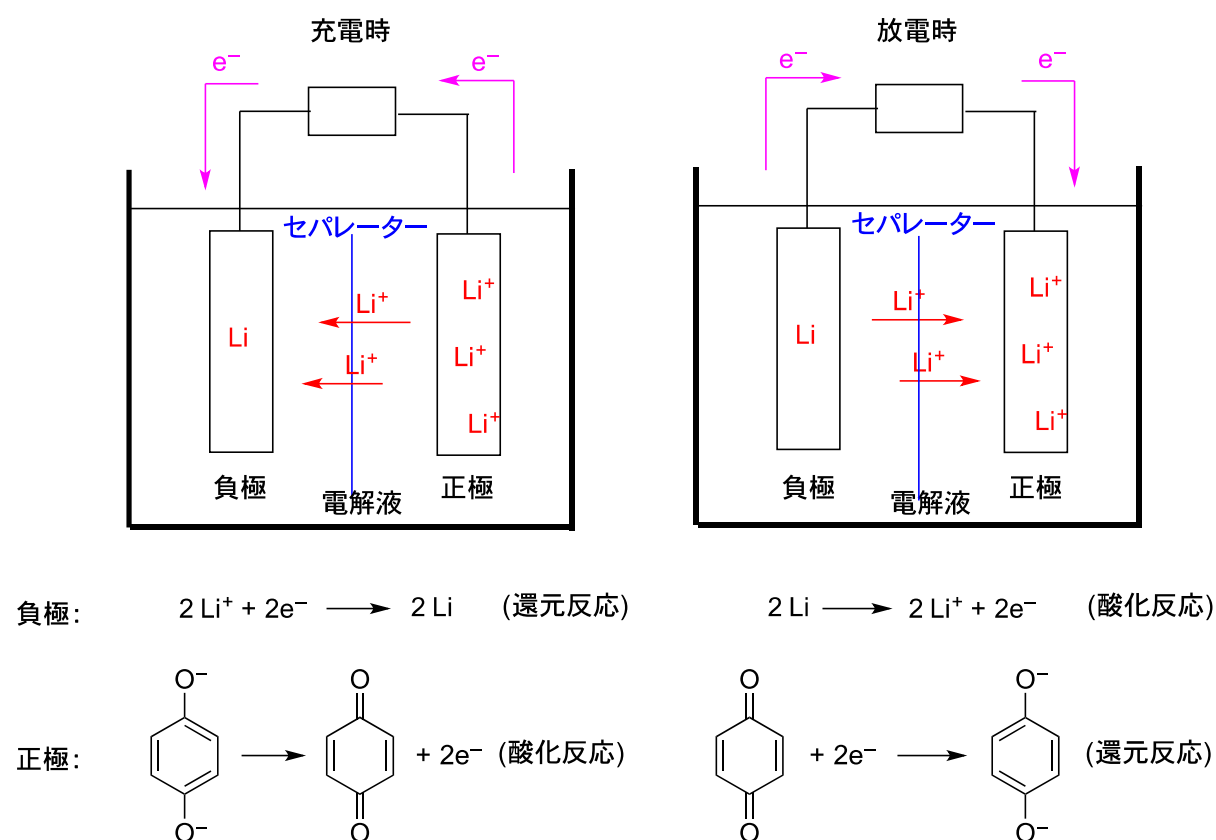


Figure 1

現在、リチウム二次電池の正極活物質として、レアメタルを含む遷移金属酸化物が利用されており、中でもコバルト酸リチウム LiCoO_2 が優れた充放電特性(容量は 150 mAh/g 程度、電圧は 3.7 V)を示す。しかし、資源面や安全面の観点から、レアメタルに替わる新しい活物質の開発が望まれている。その代替候補の一つに有機化合物が挙げられる。この理由として、有機化合物は一般的に安価であること、また、置換基の

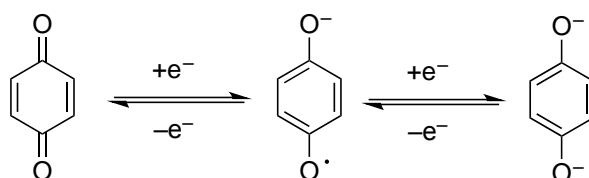
導入による分子構造のチューニングによって目的に適した分子を自在に合成できること、が挙げられる。リチウム二次電池の場合、高い理論容量を持つ分子を必要とするが、その理論容量は式1より求められる。すなわち、高い理論容量を獲得するには、反応電子数を増やす(=還元可能な部位を分子内に増やす)か、分子量を小さくすれば良いことが分かる。ここで n は反応電子数、 M は活物質の分子量を g 単位で表したものであり、 F はファラデー定数である。

$$\text{理論容量} = 1000 \cdot nF / 3600M = 1000 \cdot 26.8n / M \text{ (mAh/g)} \quad (\text{式 1})$$

このことから、リチウム二次電池の理想的な正極活物質として、低分子量であり、かつ、安定に何度も多電子移動が可能な分子が求められる。

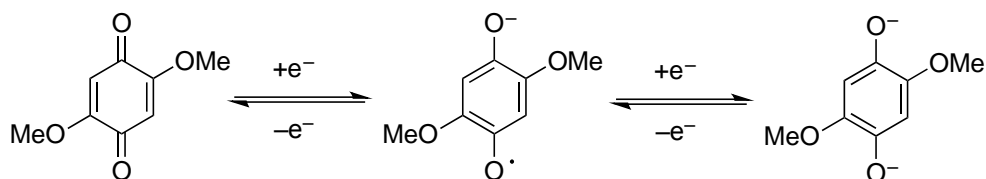
2-2 正極活物質

これまでに、有機化合物を二次電池の正極活物質に用いた例として、硫黄化合物¹⁾やラジカル化合物²⁾、カルボニル化合物など、数多く報告されている。報告された化合物の中で、重量あたりの容量に関してレアメタル酸化物を超えるものも存在するが、未だに高電圧、高容量、サイクル特性など解決すべき課題が残されているのが現状である。本研究では、これらを解決するためにカルボニル化合物に着目した。その理由は、カルボニル基(式量は 28)が容易に一電子還元を受けるためである。すなわち、(式1)において $n=1$ に対する M の値を十分に小さくすることが可能であり、カルボニル基一つに相当する理論容量は 957 mAh/g と非常に大きくなる。この値は、コバルト酸リチウム LiCoO_2 の約 7 倍に相当する。例えば、1,4-ベンゾキノンが還元される際、中央の部分が芳香族性を示すことから、放電時には二つのカルボニル部位で二電子移動の還元反応が起こり、ジアニオンが形成されやすくなる。また、充電時には逆に酸化反応が起こるため元に戻る(Scheme 1)。1,4-ベンゾキノンの理論容量は約 500 mAh/g を超える。その一方で、この分子は昇華性を有し、さらに電解液への溶解性が高いという欠点があるため、電極に直接利用することは難しいとされている。このため、1,4-ベンゾキノンを経極材料へと利用するために、これまでに様々なベンゾキノン誘導体が開発され、その電池特性が評価されてきた。



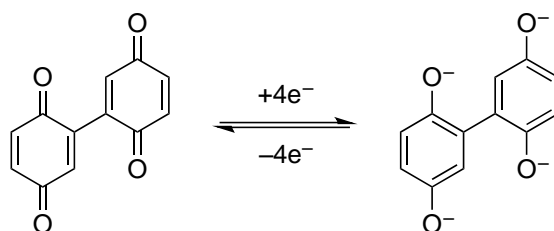
Scheme 1

例えば、2010年に八尾らは、1,4-ベンゾキノンの2,5位にメトキシ基を有するジメトキシベンゾキノンが、先述の1,4-ベンゾキノンと比べると電解液への溶出が制御され、性能が向上することを報告している(Scheme 2)³。初回の充放電容量は、312 mAh/gであり、2電子全て還元されたと仮定した場合の理論容量 319 mAh/g と同程度の値を示した。充放電曲線では、2電子移動の還元反応に相当するプラトー領域が観測され、10回のサイクルの試験であれば容量が低下しなかった。



Scheme 2

さらなるサイクル特性の向上を志向した研究が行われている。ごく最近、松原らは重量あたりの容量を保ちつつ電解液への溶出を抑える目的で、1,4-ベンゾキノン単結合で二量化させた2-2'-ビス-1,4-ベンゾキノン合成している。その結果、この分子は初回充放電容量として 358 mAh/g を示したことを報告している(Scheme 3)⁴。この容量値は4電子移動した時の理論容量である 501 mAh/g に比べてかなり小さくなっているが、これは電池製作時に電解液に2-2'-ビス-1,4-ベンゾキノンが溶け出したためであると説明されている。また、充放電試験を50サイクル行った後の放電容量は 198 mAh/g であり、1,4-ベンゾキノンと比べて改善は見られたものの、その繰り返し特性としては依然十分とは言えない。



Scheme 3

このように同一分子内に複数のベンゾキノンを有するという分子設計指針は、容量の大きな低下を起すことなく、サイクル特性を向上させるという点において興味深いものではあるものの、単結合での二量化では活物質の溶解を制御するにはまだ不十分であることを示している。これに関連して、例えば、2011年に八尾らは、2つのベンゾキノンベンゾ縮環により結合させた5,7,12,14-ペンタセンテトラオン

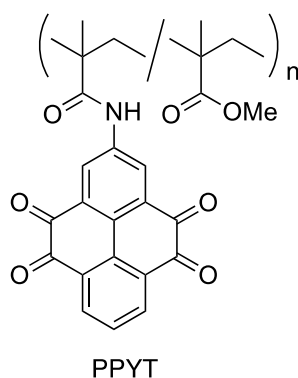


Figure 3

以上を踏まえ、筆者は複数のベンゾキノンを π 拡張により結合させた巨大な π 電子系ポリケトンがリチウム電池の正極活物質として有用であると考えた。この分子は、 π 系の拡張により電解液に難溶であり、従来の低分子系有機化合物で問題となっていた複数のサイクル後の、容量の低下を克服できると考えられる。さらに、この分子は6つの還元部位が存在するため、すべての部位で電子移動が起これば、高容量化にも繋がる。加えて、1章で述べたように、この分子は中心骨格にトリナフチレン構造を持つため π - π 相互作用による集積化が起こると期待できる。そのような集合体において、仮に分子と分子との間で電子を貯蓄できれば、モノマーユニットより高容量であると期待できる。これまでの分子間相互作用を積極的に電極材料として活用しようとした例はなく、本研究は活物質の分子設計として新たな指針を与えるものと期待できる。

2-3 リチウム二次電池の作成

リチウム二次電池の充放電試験においては、正極としてシート状電極とペレット状電極の二種類の活物質の含有量の異なる電極を作製した（具体的な作製法は実験項を参照）。それぞれの電極の形状における相違点としては、シート状電極では少量の活物質で測定が可能であり、測定時間が短くて済むが、電極の作製が難しいこと挙げられる。一方、ペレット状電極は電極作製に多量の活物質が必要となり、測定時間が長くかかるが、電極の作製がシート状電極に比べて容易であることが挙げられる。

本実験では上記の二種の正極を、正極活物質（芳香族ポリケトン **50**）に加え、導電材（カーボンブラック；CB）と結着剤（ポリフッ化ビニリデン；PVDF）を重量比 1:7:2 の割合となるように混合して調製した。また、負極には金属リチウム、電解液には 1 mol/L LiPF₆ in EC : DEC = 1:1 v/v % を用い、コイン型のリチウム二次電池を作製して電池特性の検討を行った。

2-4 充放電試験

2-3 で述べたシート状の作成法に従い、有機活物質（芳香族ポリケトン 50）、電極剤（炭素）、結着剤（PVDF）を初期的な検討として 1/7/2 の重量比で混合し電極を作成した。試験電圧を 1.5–4.2 V に設定し、充放電試験を行ったところ、初回の放電容量は 83 mAh/g を示した。仮に 6 電子移動した時の理論容量は 91 mAh/g であることから、芳香族ポリケトンが正極活物質として機能することが分かった。この芳香族ポリケトンの部分構造にあたるテトラセンキノン(TQ)の充放電試験を行ったところ、初回の放電容量は 160 mAh/g を示した。この値は、2 電子移動した時の TQ の理論容量の 208 mAh/g よりも 48 mAh/g 低くなった。このような初回放電容量が理論容量を下回る原因としては、電池作製時の段階で TQ がすでに電解液へと溶け出していることが考えられる。さらに、これらの電池のサイクル特性を見るために、充放電試験を 15 サイクル行ったところ、ポリケトンの放電容量は 59 mAh/g で初回充放電容量の 71% であった。テトラセンキノンの場合の放電容量は初回の 64% であり、芳香族ポリケトンの方がテトラセンキノンよりもサイクル特性が向上したことが分かる。1 章で示したポリケトンとテトラセンキノンの電気化学測定の結果から、両方とも酸化還元反応に対して高い安定性を有していることが分かっており、充放電試験中の化合物の分解の影響は大きくないと考えられる。したがって、この放電容量の低下は主に活物質の電解液への溶け出しに由来すると考えられ、当初の狙い通り π 系を拡張することにより溶出を制御できたものと考えている。

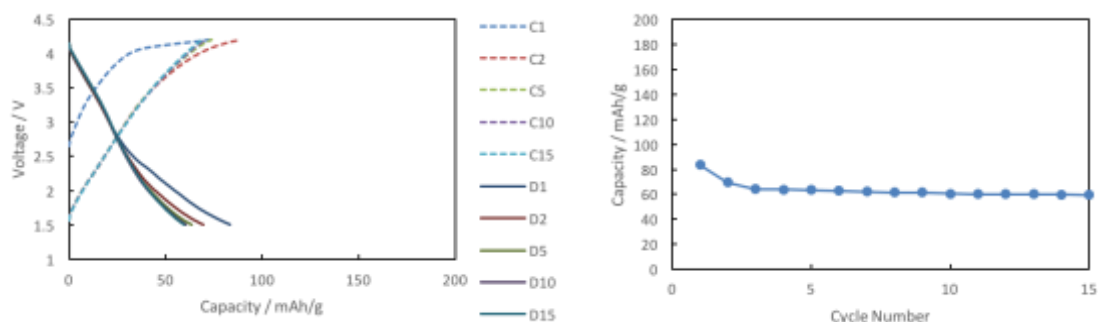


Figure 4 芳香族ポリケトン 50/炭素/PVDF = 1/7/2、1.5-4.2V

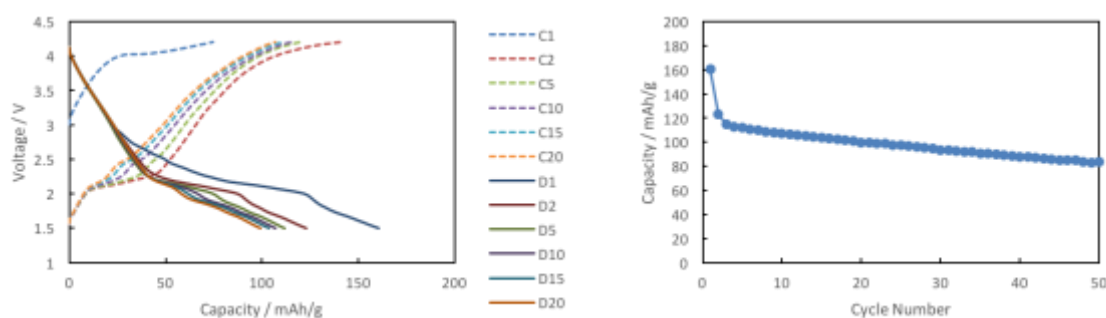


Figure 5 テトラセンキノン/炭素/PVDF = 1/7/2、1.5-4.2V

Table 1

サンプル	理論容量(mAh/g)	放電容量(mAh/g)	
		1 サイクル目	15 サイクル目
50	91	83	59 (71%) ^a
TQ	208	160	103 (64%) ^a

^a初回放電容量との比

次に、ペレット状の電極を作成し、有機活物質（芳香族ポリケトン 50）、電極剤（炭素）、結着剤（PVDF）を 1/7/2 の重量比で混合し電極を作成した。試験電圧を 1.5–4.2 V に設定し、充放電試験を行ったところ、初回の放電容量は 161 mAh/g を示した。仮に 6 電子移動した時の理論容量は 91 mAh/g よりも約 1.8 倍高く、約 4 電子多く電子移動が関与したことが分った。一方、テトラセンキノンの充放電試験の場合、初回の放電容量は 197 mAh/g を示し、理論容量 208 mAh/g と、ほぼ同程度の値を示した。芳香族ポリケトン 50 見られるような理論容量に比べて大きな放電容量は、キノン部分以外での電子収容が可能であることを示している。この詳細な機構は未だ明らかでないが、テトラセンキノンとの構造の違いから、トリフェニレンを母核に有する化合物に広く見られる性質に由来する自己集積化が一つの要因であると考えている。また、芳香族ポリケトン 50 の充放電試験を 100 サイクル行った後の放電容量は 127 mAh/g は初回の 79%であった。また、テトラセンキノンの場合、充放電試験を 100 サイクル行った後の放電容量は初回の 74%であり、芳香族ポリケトン 50 の方がサイクル特性は向上したことが分かる。

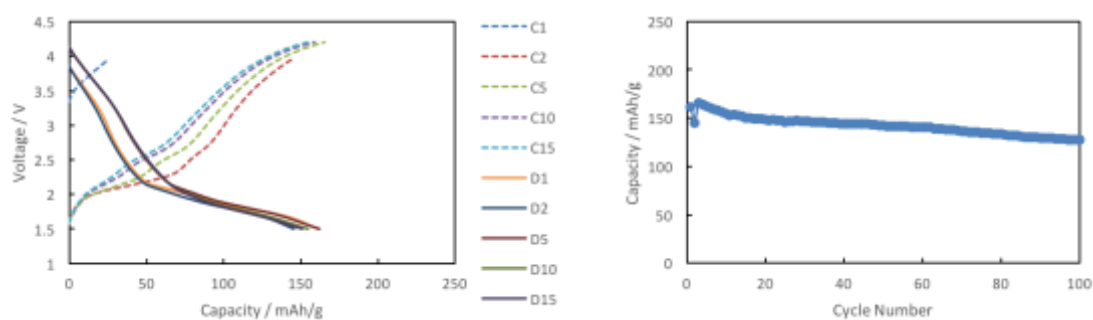


Figure 6 芳香族ポリケトン 50/炭素/PVDF = 1/7/2、1.5-4.2V

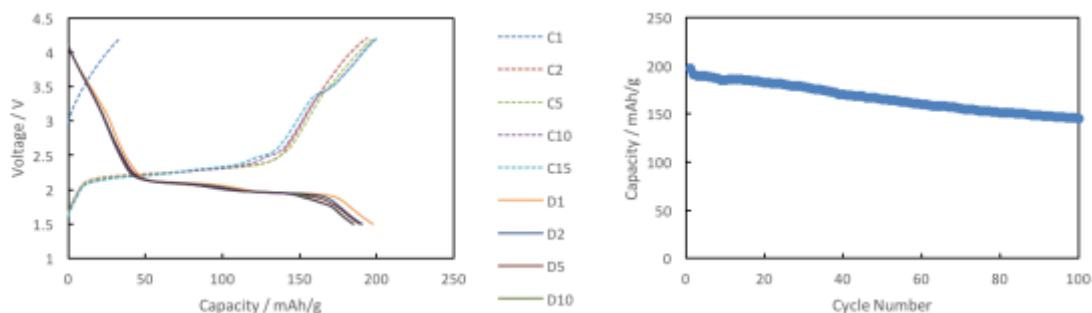


Figure 7 テトラセンキノン/炭素/PVDF = 1/7/2、1.5-4.2V

Table 2

サンプル	理論容量(mAh/g)	放電容量(mAh/g)	
		1 サイクル目	100 サイクル目
50	91	161	127 (79%) ^a
TQ	208	197	145 (74%) ^a

^a初回放電容量との比、

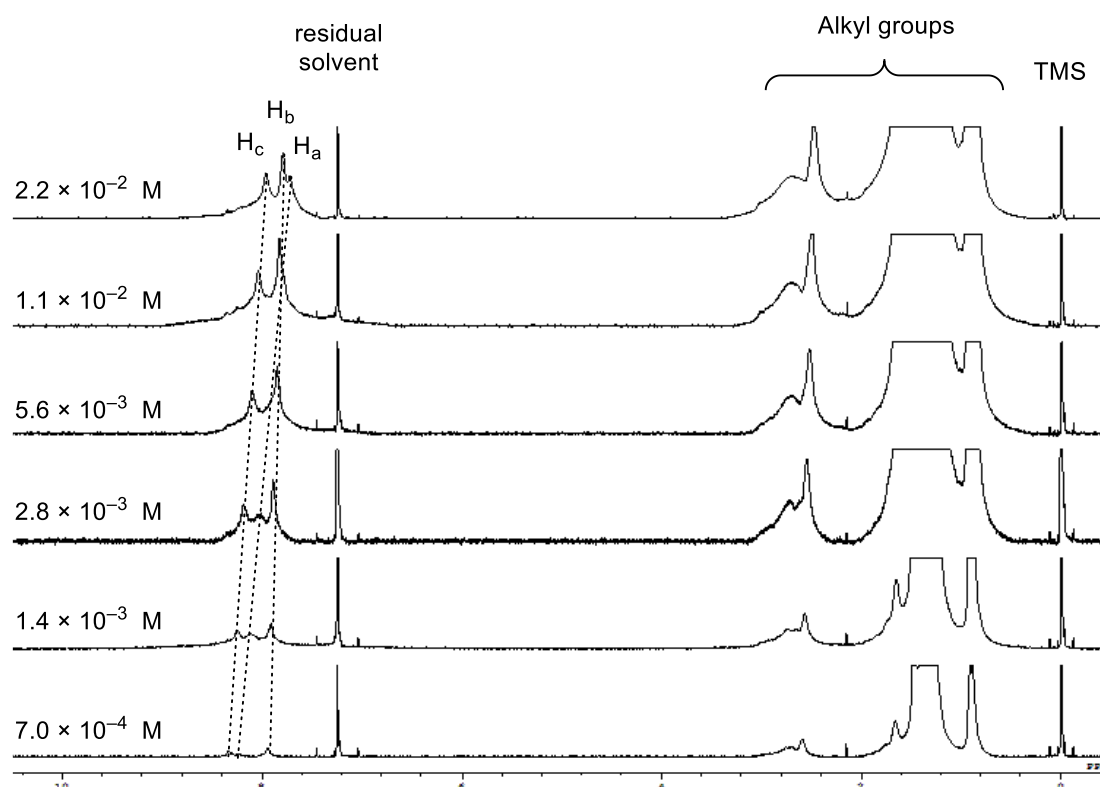
2-5 集積挙動の解明

前節において、芳香族ポリケトン **50** の示した放電容量が、理論容量よりも非常に大きな値を示しことに関して、筆者は π - π 相互作用による集積体の形成が一因となり得ることを述べた。しかしながら、**50** のようなトリフェニレンを母核に有した巨大な π 電子系分子の集積挙動はいまだ明確ではないのが現状である。そこで、この芳香族ポリケトン **50** の分子集積挙動に関して ¹H NMR スペクトル測定により調査することとした。

すなわち、芳香族ポリケトン **50** を重クロロホルム中、50 °C において濃度を変化させながら ¹H NMR 測定を行った (Table 3, Figure 8)。その結果、芳香族領域の三本のシングレット全てにおいて濃度の減少に伴って低磁場シフトする様子が観測された。このような濃度に依存した化学シフト値の変化は、溶液中における分子集積挙動によって引き起こされることが知られており⁷⁾、トリナフチレン⁸⁾ やヘキサベンゾコロネン⁹⁾ のような大きな平面 π 電子系を持つ化合物において、その集積挙動が詳細に検討されている。現在のところ芳香族領域に観測された三種類のピークの帰属は完全には行っていないものの、いずれのピークも今回調査した濃度範囲において濃度の低下とともに低磁場へとシフトした。

Table 3

	H _a (ppm)	H _b (ppm)	H _c (ppm)
2.2×10^{-2} M	7.72	7.79	7.96
1.1×10^{-2} M	7.78	7.83	8.04
5.6×10^{-3} M	7.91	8.11	
2.8×10^{-3} M	8.02	7.89	8.18
1.4×10^{-3} M	8.12	7.91	8.25
7.0×10^{-4} M	8.24	7.95	8.34

Figure 8. 芳香族ポリケトン **50** の ^1H NMR スペクトルにおける濃度依存性

この結果は芳香族ポリケトン **50** がこの濃度範囲において集積体を形成していることを示唆するものである。興味深いことに、この化学シフト値の変化は 7×10^{-4} M においても収束せず、多量体構造を保っている可能性を示唆している。今後、熱分析や XRD 測定を通して固体状態における分子集積挙動に関する知見を得ることで、芳香族ポリケトン **50** における、理論容量に比べて極めて大きな放電容量と分子集積挙動の関連性を明らかにしていくことを考えている。

本章では芳香族ポリケトン **50** のリチウム二次電池の正極活物質としての機能の検討について述べた。充放電試験により求められた芳香族ポリケトン **50** (理論容量 91 mAh/g) の容量値は電極の形状に依存して変化し、シート状の場合 83 mAh/g で理論容量とほぼ同等であった一方で、ペレット状の場合 161 mAh/g を示し、理論容量を遥かに超える性能を示した。このような容量値の増大は部分構造に当たるテトラセンキノン (TQ) を活物質とするリチウム二次電池には見られず、この原因に関してはまだ不明な点が多いものの、トリナフチレン構造の特性がよく反映されたものであると言える。さらに、繰り返し充放電試験を行ったところ、芳香族ポリケトン **50** は TQ に比べて容量値の低下が小さく、サイクル特性に優れていることがわかった。これらの結果は複数のベンゾキノンを巨大な π 電子系に組み込むという分子設計が、新規な有機正極活物質開発において新たな指針となりうることを示唆するものであると考えている。今後、芳香族ポリケトン **50** の固体状態における性質解明を通して、正極内における **50** の酸化還元挙動の詳細を検討するとともに、様々な構造、置換様式の巨大な芳香族ポリケトンの電池特性へと展開していきたい。

引用文献 (第二章)

- 1) G. Weng, Y. Su, Z. Liu, Z. Wu, S. Chen, J. Zhang, C. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, *116*, 727;
- 2) T. Sukegawa, H. Nishide, *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 184;
- 3) M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai, K. Yasuda, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, 8336;
- 4) T. Yokoji, Y. Kameyama, N. Maruyama, H. Matsubara, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 5457;
- 5) M. Yao, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Sakai, K. Yasuda, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 2905;
- 6) T. Nokami, T. Matsuo, Y. Inatomi, H. Hojo, T. Tsukagoshi, H. Yoshizawa, A. Shimizu, H. Kuramoto, K. Komae, H. Tsuyama, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19694;
- 7) R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043;
- 8) P. T. Lynett, K. E. Maly, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3726;
- 9) M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286.

第三章 イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤としたイソベンゾヘテロールの合成とその応用

3-1 序

第一章では、キノイド構造を持つイソベンゾフラントリマーを合成ブロックとして利用した円盤状芳香族化合物の合成について述べた。これは、反応系内で発生させたイソベンゾフランとナフトキノンとの連続的な環付加反応を鍵としたものである。第二章では、それらの反応で得られる芳香族ポリケトン機能性材料としての利用・展開を図り、リチウム二次電池の正極活物質としての性能評価について述べた。本章ではイソベンゾヘテロールのキノイド構造に基づく電子的特性を活かした新たな物性の開拓や機能性の付与を目的として、新規色素材料の合成について述べる。

さて、イソベンゾフランの1位と3位に芳香環を持つ分子は、共鳴構造式 A に加えて、共鳴構造式 B の寄与が期待できる。このキノイド構造は、導入された芳香環とイソベンゾフランとの間で平面性を確保できる構造となるため、 π 共役系を有効に拡張することができる。この特徴を利用して、例えば、チオフェンが直線状に連なったポリチオフェン¹⁾が電子輸送材料として利用されている。ここで重要なことは、キノイド構造 A からキノイド構造 B への変化でベンゼン環の芳香族性の安定化を得ることができるため、フラン単独よりもキノイド構造 B の寄与が増大すると期待される (Figure 1)。

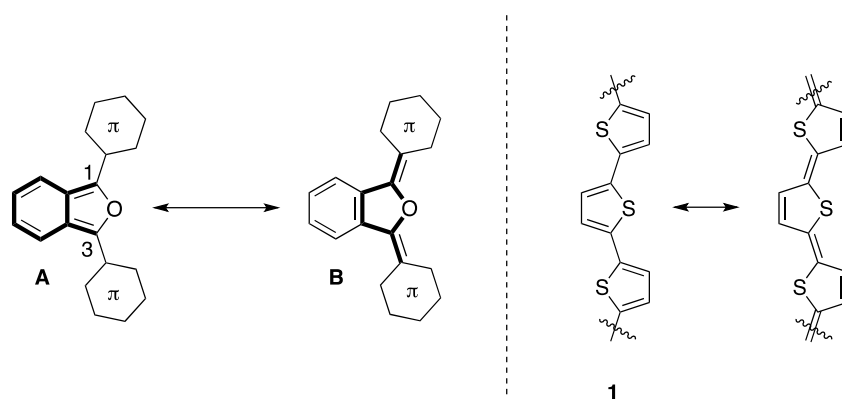


Figure 1

これに関連して、Swager らは、電子供与性と電子求引性基を合わせ持つジアリールイソベンゾフランの近赤外発光材料への利用を検討している²⁾。すなわち、ドナー型置換基とアクセプター型置換基の導入により、キノイド構造の寄与が強調され、高い蛍光特性を示すというものである (Figure 2)。例えば、ドナー基にジメチルアミノ基、アクセプター基にジシアノ基を持つイソベンゾフラン 6 の極大吸収波長はクロロホ

ルム溶媒中 656 nm である。これは、ドナー基としてフェニル基を持つイソベンゾフラン 2 と比較して約 80 nm も長波長シフトする。つまり、イソベンゾヘテロールがそれ自身の優れた色素材料として利用可能であることを示した先駆的な例である。

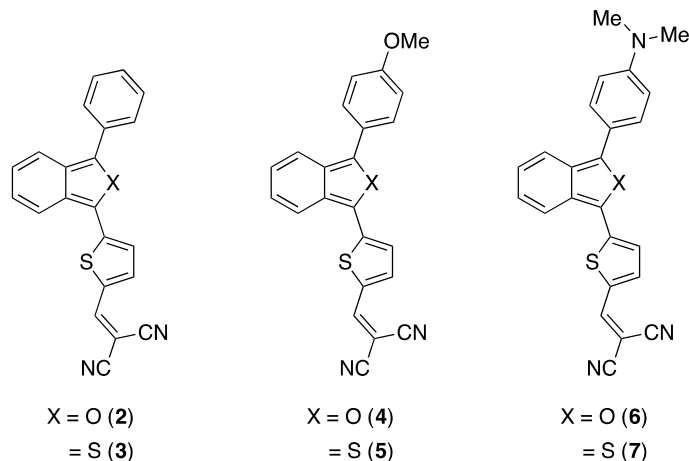
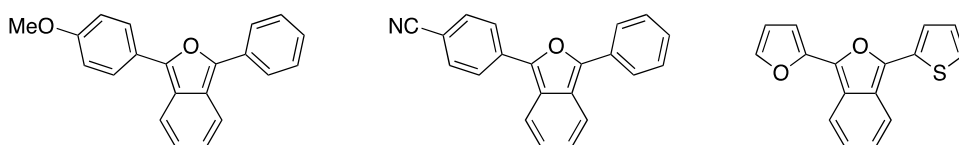
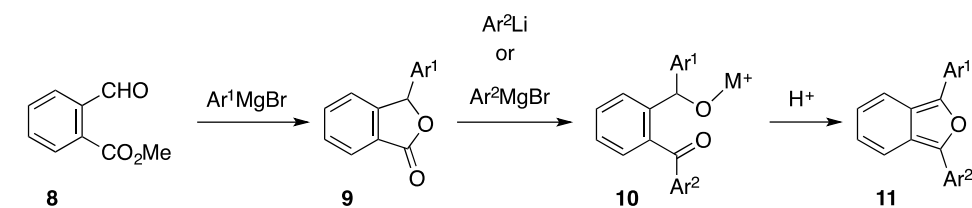


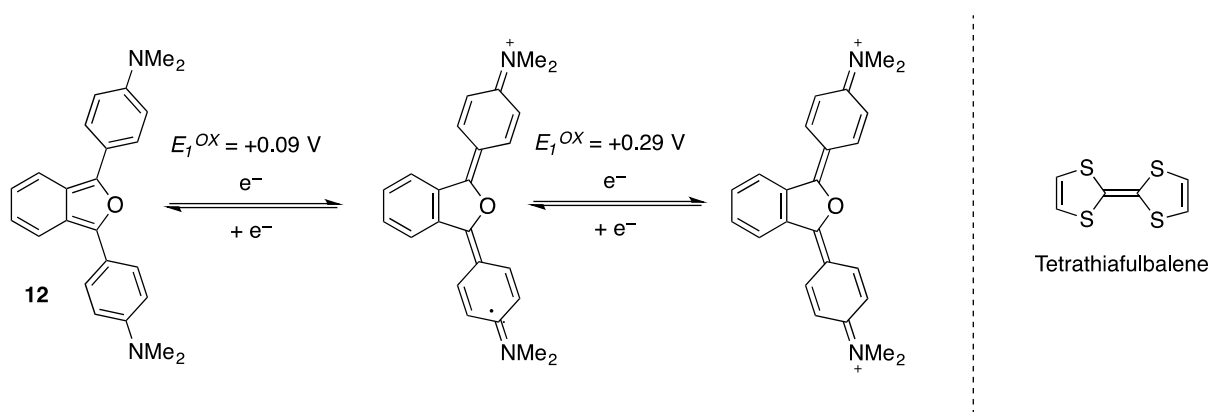
Figure 2

ここで重要なポイントは、イソベンゾヘテロール構造をいかに効率良く合成するかである。これに対して、最近当研究室では、ワンポット反応を基盤とする 1,3-ジアリールイソベンゾフランの簡便合成法を開発している³⁾。すなわち、オルトホルミル安息香酸エステル 8 に対するアリール金属種の段階的な二重求核付加反応を鍵とし、2つの芳香族性置換基を備えたジアリールイソベンゾフラン 11 を合成できるというものである (Scheme 1)。また、電子求引性や電子供与性置換基の導入も可能であり、いずれも収率良く合成可能である。この合成法を利用すれば、後でも述べるように、電子供与性置換基 (D) と電子求引性置換基 (A) の組み合わせとして D- π -D 型、A- π -A 型、D- π -A 型の置換様式を有するイソベンゾフランを合成できる。



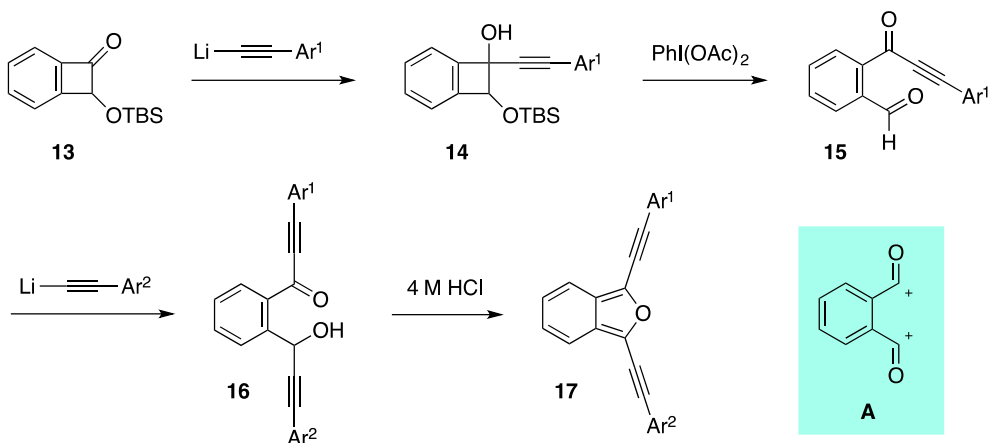
Scheme 1

これに関連して、D- π -D 型のイソベンゾフランの特徴的な化学的性質が当研究室の中山らによって明らかにされている。すなわち、二つの芳香環上のパラ位に *N,N*-ジメチルアミノ基を持つジアリールイソベンゾフラン 12 が優れた酸化特性を示すことが、サイクリックボルタンメトリー測定より明らかになっている。この分子は、二段階の酸化過程を含む可逆的な挙動を示し、第一酸化電位は $E_1^{ox} = +0.09$ V、第二酸化電位は $E_2^{ox} = +0.29$ V である (Scheme 2)。高い電子供与性を示すテトラチアフルバレンの第一酸化電位である $E_1^{ox} = +0.31$ V よりも正側にシフトしたため、非常に高い電子供与体であることが分かった。これは D- π -D 型イソベンゾフランが持たらしキノイド構造の潜在的な寄与によるものと理解できる。



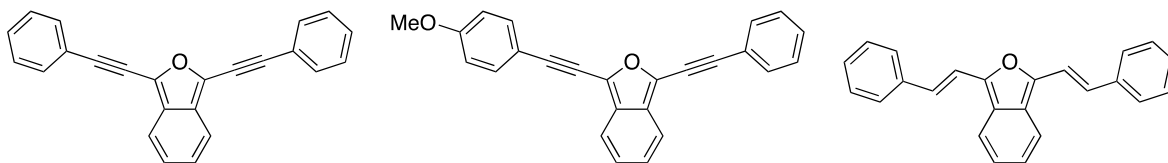
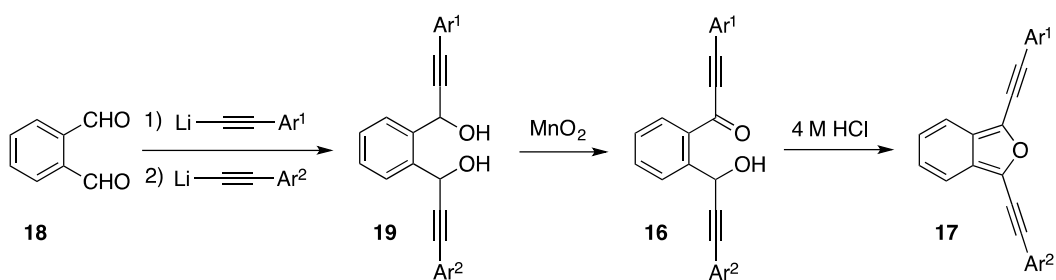
Scheme 2

当研究室では、さらにイソベンゾフランとアリール基の間にエチニル基が導入された π 拡張型イソベンゾフランの合成にも成功している⁴⁾。すなわち、ベンゾシクロブテノン 13 に対してフェニルエチニルリチウムを作用させると、カルボニル基への求核付加反応が進行しアルコール 14 を与える。これにヨウ素(III)反応剤を用いて酸化するとひずんだ四員環の開裂とともにケトアルデヒド 15 を与える。これにフェニルエチニルリチウムを作用させると、ホルミル基への選択的な求核付加反応が進行し、酸性条件下、脱水・芳香族化を行うことでジアリールエチニルイソベンゾフラン 17 を与える (Scheme 3)。



Scheme 3

この合成法は出発原料の合成に多段階の反応ステップが必要であるため、より短い工程で別のアプローチによる簡便な π 拡張型イソベンゾフランの合成法も開発している⁵⁾。すなわち、ベンゾシクロブテノン 13 を合成等価体 A としてみなし、フタルアルデヒド(18)を出発物質とする合成法である。まず、フタルアルデヒド(18)に対してフェニルエチニルリチウムを作用させると、二つのホルミル基への段階的な求核付加反応が進行し、ジオール 19 を与える。これを二酸化マンガンにより選択的に片方の水酸基をカルボニル基へと変換し、先と同じケトアルコール 16 へ誘導している。最後に、酸性条件処理することでジアリールエチニルイソベンゾフラン 17 の合成を達成している(Scheme 4)。また、アルキン部位を還元し、アルケニルへの誘導化も可能であった。



Scheme 4

ここで重要なことは、これまで報告例のないエチニル基やアルケニル基の導入など、種々の置換様式を持つイソベンゾフラン誘導体の合成が可能になったことである。すなわち、イソベンゾフラン骨格に様々な π 共役構造を付与することができるようになったため、 π 共役系を適切にチューニングすることにより、新たな機能性分子の創製が期待できる。しかし、この基本構造を持つイソベンゾフランの合成が可能になっても、置換誘導体の合成法が欠如しており、その性質が十分に明らかになっていない。そこで、上述のイソベンゾフランのワンポット合成を基盤として、まずは、ドナー基(D)やアクセプター基(A)を導入したイソベンゾフランの合成を行った。さらに、これまでに得られたイソベンゾフランの化学をイソベンゾヘテロールの化学に応用・展開するため、この反応で得られる合成中間体を利用して、酸素原子を硫黄原子やセレン原子に置き換えたイソベンゾチオフェン及びイソベンゾセレンフェンへの誘導を試みることにした。3-2節では、A- π -A型およびD- π -D型の水溶性イソベンゾヘテロールの合成、3-3節ではドナー基やアクセプター基を持つD- π -A型のイソベンゾヘテロールを色素増感太陽電池への色素として利用を検討した(Figure 3)。

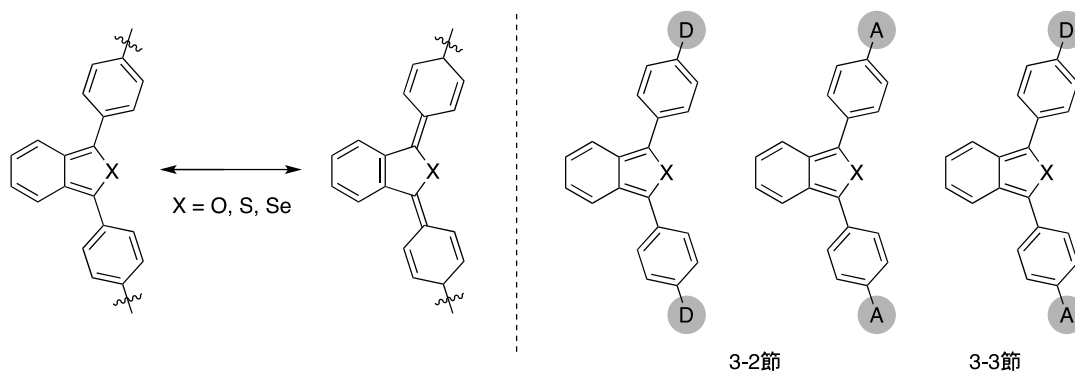


Figure 3

3-2 水溶性イソベンゾヘテロール

先述の通り、当研究室ではイソベンゾフランの 1 および 3 位に様々な芳香族置換基やアルキニル基を有する置換誘導体の合成に成功している。本節では、Scheme 3 の合成法を基盤として、A- π -A 型および D- π -D 型イソベンゾヘテロールの合成を試みた。さらに、これらの誘導体として水溶性イソベンゾヘテロールへの検討も行い、生体機能材料への応用を期待した。具体的には Figure 4 に示すように、ドナーとしてアミノ基を有する A- π -A 型分子やアクセプターとしてカルボキシ基を持つ D- π -D 型分子と、それらを塩構造に誘導化した対応する分子を標的分子として、検討を行った。これらの分子は、生体内で利用可能な分子イメージングや発光プローブとして期待できる。

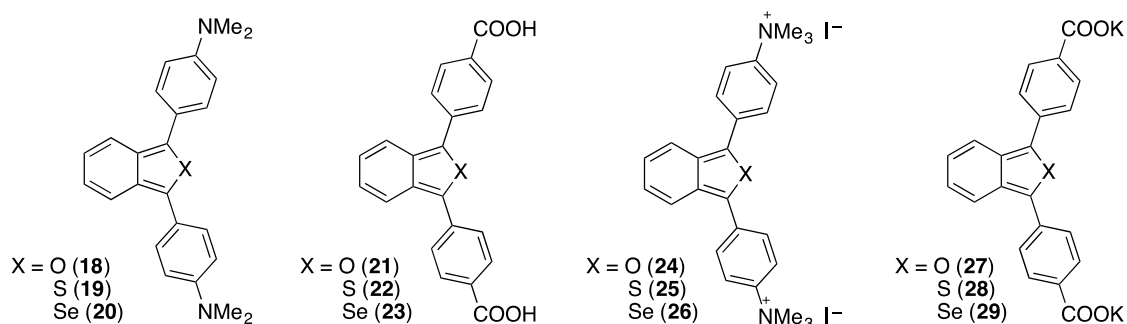
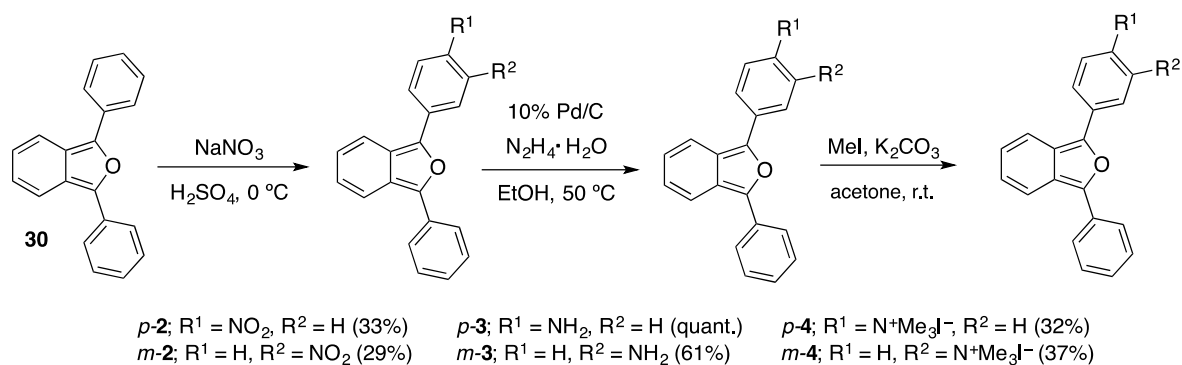


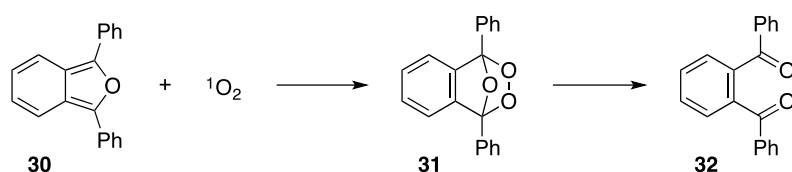
Figure 4

これに関連して、1996年、Trullらは第四級アンモニウム塩構造を有する水溶性ジアリールイソベンゾフランが、水中で一重項酸素の捕捉剤として利用可能であることを報告している(Scheme 5)⁶⁾。その合成法は次の通りである。すなわち、市販の1,3ジフェニルイソベンゾフラン 30 に対して Friedel-Crafts 反応を用いたニトロ化により、二つの位置異性体を得られている。次に、ヒドラジンによりニトロ基の還元によりアミノ基へと誘導した後、完全 N-メチル化を行うことで第四級アンモニウム塩構造を持つジアリールイソベンゾフランを合成するというものである。しかし、この反応では位置選択的な置換基の導入が困難な点であるため、合成の観点から効率的な合成法の開発が望まれている。



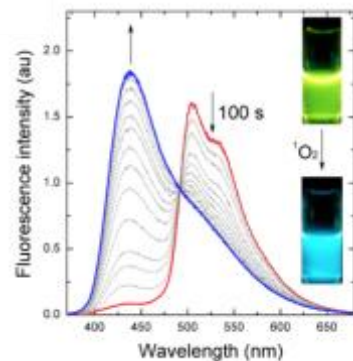
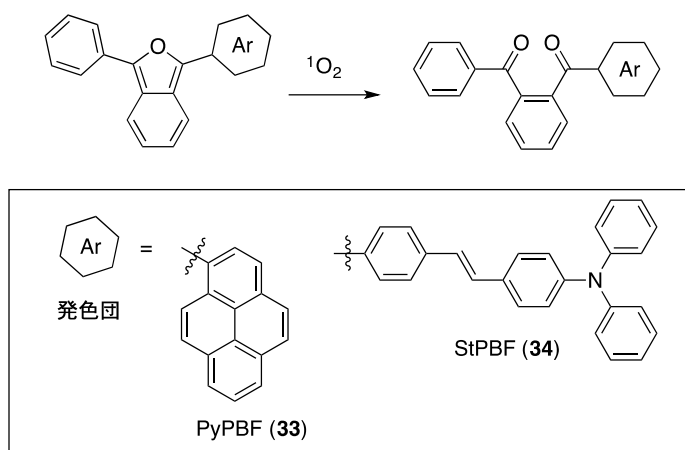
Scheme 5

ここでイソベンゾフランの一重項酸素との反応について示す。1,3-ジフェニルイソベンゾフラン 30 はアセトニトリル溶媒中、発光波長は 452 nm で、その量子収率は 98% を示す²⁾。この分子は定量的に一重項酸素と [4+2] 型の環付加反応し、不安定なエンドパーオキサイド中間体 31 を与える。これは、室温下、速やかに π 結合が切断されジケトン 32 を与える。この際、発光が消失する (Scheme 6)。この性質を利用して、Trull らは第四級アンモニウム塩構造を導入したジアリールイソベンゾフランを用いて一重項酸素の受容体として利用できることを報告した⁶⁾。



Scheme 6

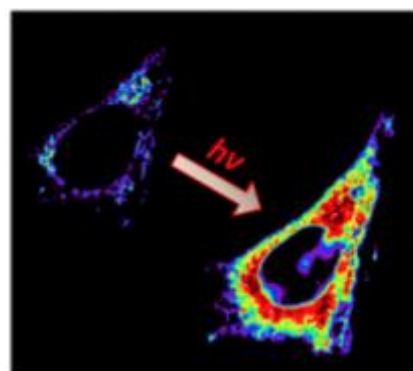
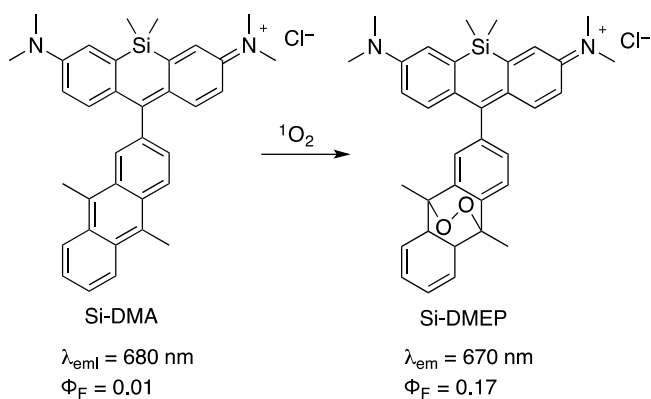
この性質を利用した興味深い応用例として、2013 年、Nam らはイソベンゾフラン骨格に 4-ジフェニルアミノスチルベンなどの発色団を導入した化合物の合成に成功している⁷⁾。これは、生体内で発光プローブとして利用し、細胞中で一重項酸素の可視化に成功している。すなわち、イソベンゾフランが一重項酸素と反応した際に、その発光特性が消失すると同時に、あらかじめ備えた別の発色団の発光を利用するといった色調変化に基づくというものである。具体的には、蛍光波長 505 nm (蛍光量子収率 39%) を示すイソベンゾフラン 34 が、一重項酸素と [4+2] 環付加反応し、ジケトンへと誘導された化合物は発色団に由来する蛍光波長 435 nm (蛍光量子収率 41%) を示しブルーシフトする (Figure 5)。実際に、このものはマウス由来の RAW264.7 マクロファージ細胞内での一重項酸素の検出に用いられている。



Org. Lett. **2013**, *15*, 3582. より引用

Figure 5

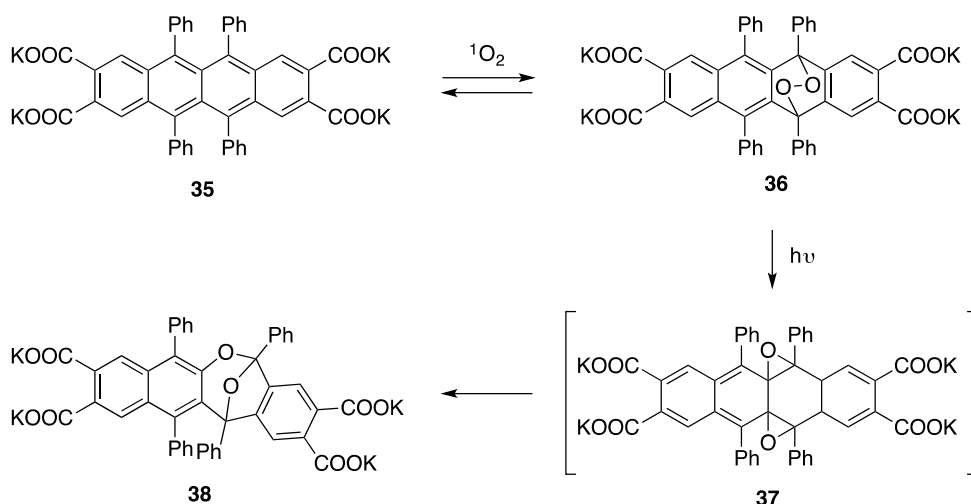
これに関連して、ごく最近真島らは、細胞透過性を有し、近赤外領域で発光する蛍光プローブの開発に成功している⁸⁾。すなわち、遠赤色(680 nm)を呈すケイ素ローダミンを用い、アントラセンを一重項酸素の捕捉部位とする Si-DMA を合成し、これが細胞内で一重項酸素の生成や検出可能であることを示している。実際に、Si-DMA(蛍光量子収率 1%)が細胞内で一重項酸素と反応した時、エンドパーオキシドである Si-DMEP(蛍光量子収率 17%)が形成され、その蛍光特性が現れることでモニタリングが可能である(Figure 6)。



J. Am. Chem. Soc. **2014**, *136*, 11707. より引用

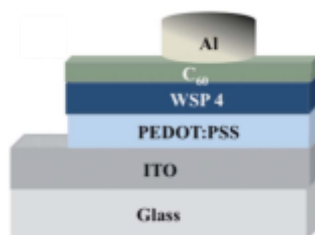
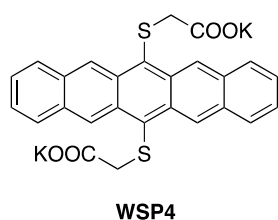
Figure 6

一方、イソベンゾフラン骨格以外にもアセン骨格を有する水溶性化合物も、一重項酸素の捕捉剤として利用できる。例えば 1981 年、Aubry らはテトラセン骨格に 4 つのカルボン酸塩構造を有する水溶性ルブレン 35 の合成を報告している⁹⁾。このエンドパーオキシド 36 は光酸化されるため、これを利用した発色分析試験やエンドパーオキシドの単離法として期待される(Scheme 7)。



Scheme 7

ちなみにこれら水溶性の π 電子化合物は生体内での利用に留まらず、半導体材料などのデバイスとして、活用することもできる。例えば、Miller らは 2013 年にペンタセン骨格にカルボン酸カリウム塩を導入した化合物 WSP4 が水に溶けやすく、有機薄膜デバイスの機能性材料としての展開を検討している(Figure 7)¹⁰⁾。



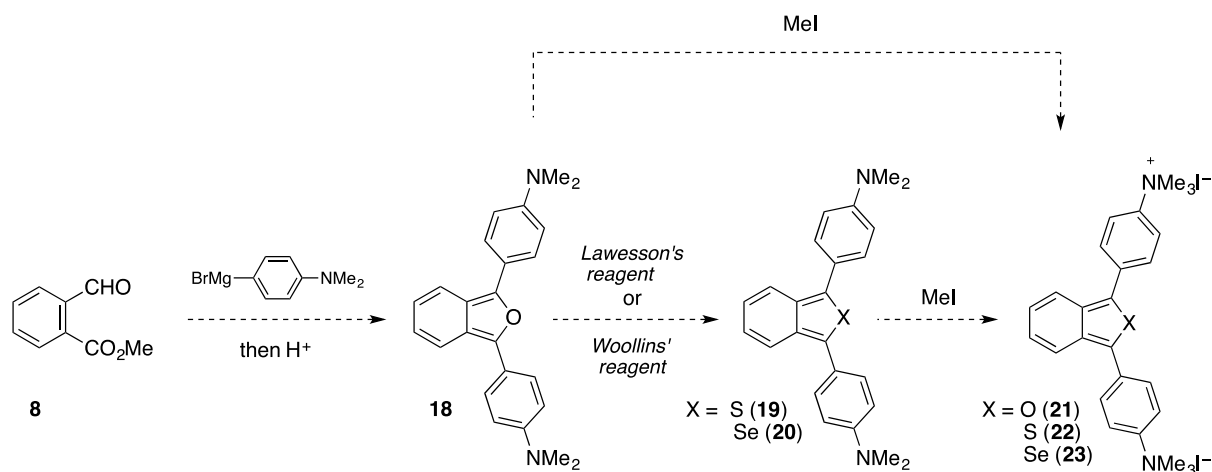
J. Mater. Chem. C, **2013**, *1*, 2193.より引用

Figure 7

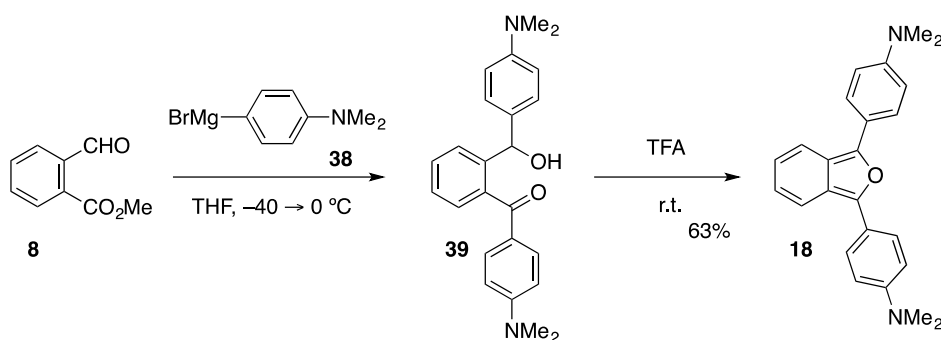
このように、第四級アンモニウム塩やカルボン酸塩構造を有することでいずれも水中での一重項酸素を捕捉できる。本節では、イソベンゾフランのワンポット合成法を利用してできるイソベンゾチオフェンやイソベンゾセレノフェンの合成し、その物性を調査することを目的とした。

3-2-1 D- π -D 型イソベンゾヘテロール

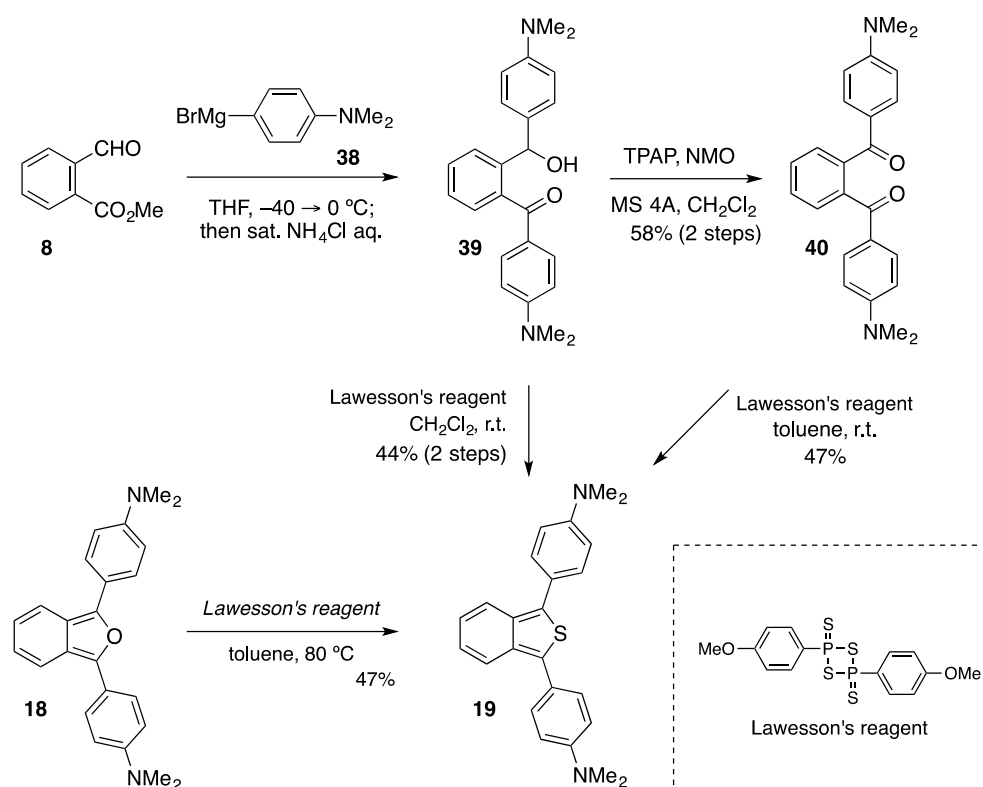
Scheme 10 に D- π -D 型イソベンゾヘテロールの合成計画を示す。すなわち、オルトホルミル安息香酸エステルに、ジメチルアミノ基を持つ Grignard 試薬を作用させ、酸性で処理すればイソベンゾフランを得られるものと考えた。これに対して、ローソン試薬またはウーリンス試薬を作用させ、対応するイソベンゾヘテロールを得た後、アミノ基の *N*-メチル化反応により第四級アンモニウム塩構造を有する化合物が合成できるものと想定した(Scheme 8)。



まず、イソベンゾフランのワンポット合成法を利用して、ジメチルアミノ基を有するイソベンゾフランの合成を行った。すなわち、オルトホルミル安息香酸エステル 8 の THF 溶液に -40°C でジメチルアミノ基を持つ Grignard 反応剤を作用させた後、TFA で処理すると、イソベンゾフラン 18 が収率 63% で得られた(Scheme 9)。このものは hexane/EtOAc の混合溶媒から再結晶し、その X 線結晶構造解析を行うことができた。

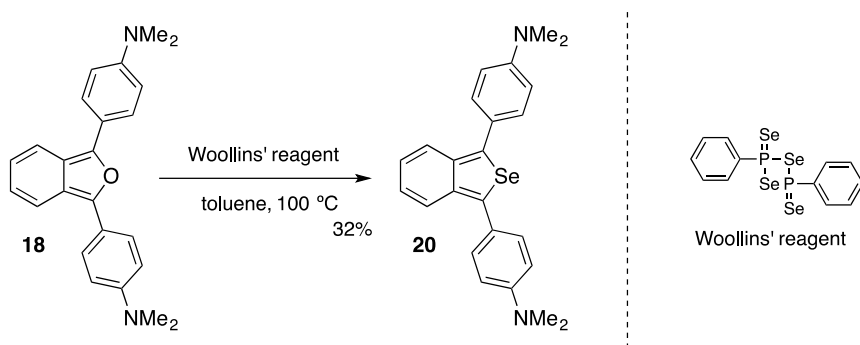


このイソベンゾフラン 18 を用いて、イソベンゾチオフェン 19 へと誘導することもできた。すなわち、18 のトルエン溶液にローソン試薬を作用させ、80 °C に加熱したところ、イソベンゾチオフェン 19 を収率 47% で誘導することができた。さらにこのイソベンゾチオフェン 19 は、酸化度の異なるヒドロキシケトン 39 やジケトン 40 からでも誘導できることが分かった。すなわち、オルトホルミル安息香酸メチルの THF 溶液に -40 °C でジメチルアミノ基を持つ Grignard 反応剤を作用させた後、飽和塩化アンモニウム水溶液で処理すると、ヒドロキシケトン 39 が得られた。次に、39 を TPAP と NMO により水酸基をカルボニル基へと酸化し、ジケトン 40 へ誘導した。このように合成したヒドロキシケトン 39 やジケトン 40 に対してローソン試薬を作用させても、同じ生成物 19 を与えた (Scheme 10)。



Scheme 10

一方、18 のトルエン溶液中 100 °C でウーリンス試薬を作用させたところ、イソベンゾセレノフェン 20 へと誘導することができた(Scheme 11)。



Scheme 11

このように合成した D- π -D 型のイソベンゾヘテロールを用い、アセトニトリル溶媒中で、吸収と蛍光スペクトルを測定した。その結果、イソベンゾフラン 18 の極大吸収波長は 459 nm、蛍光波長は 573 nm で、蛍光量子収率は 76%を示した。一方で、イソベンゾチオフェン 19 とイソベンゾセレノフェン 20 はイソベンゾフランに比べて極大吸収波長はブルーシフトした。これらの極大蛍光波長は、592 nm と 605 nm であり、イソベンゾフランに比べて Stokes シフトしていることが分かった。これらの中で、イソベンゾセレノフェンが蛍光量子収率 88% と一番高かった(Table 1, Figure 8,9)。

Table 1 各種測定の結果 (25 °C, MeCN)

isobenzoheterol	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^1$	Φ_{F}^2
18	459	573	0.76
19	434	592	0.88
20	448	605	0.34

¹Excited at the longest absorption maxima (c 2.0×10^{-5} M). ²Absolute Photoluminescence quantum yields were recorded on a JASCO FP-8500 spectrofluorometer with an integrating sphere.

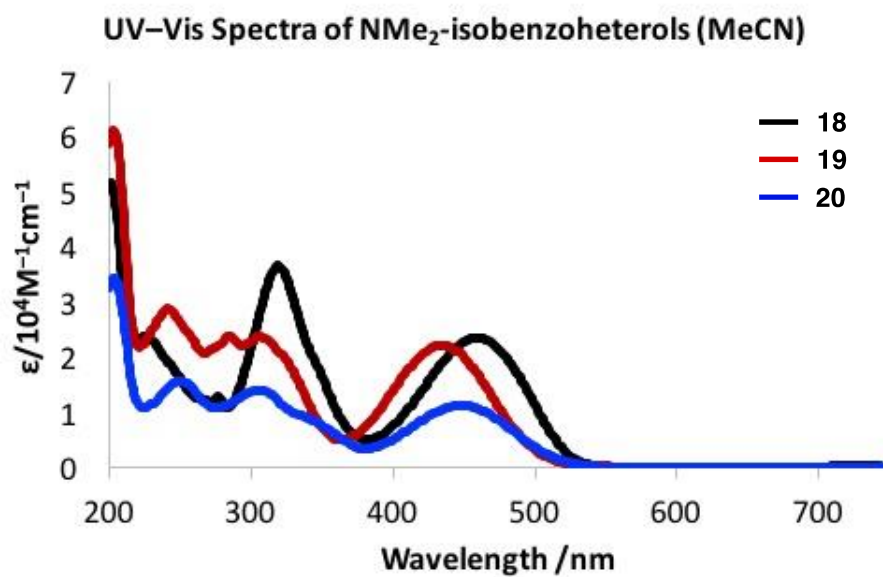


Figure 8

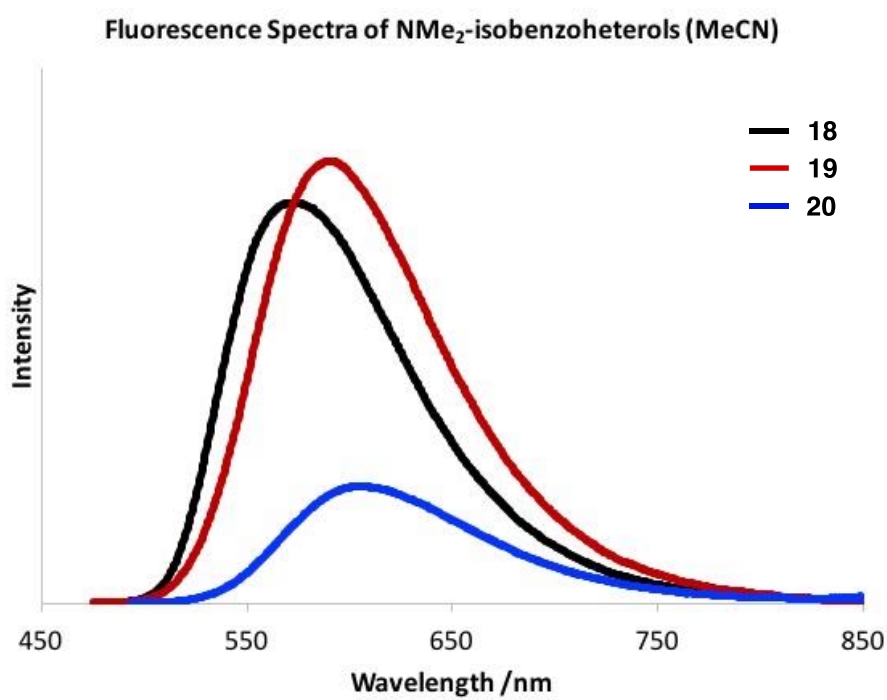
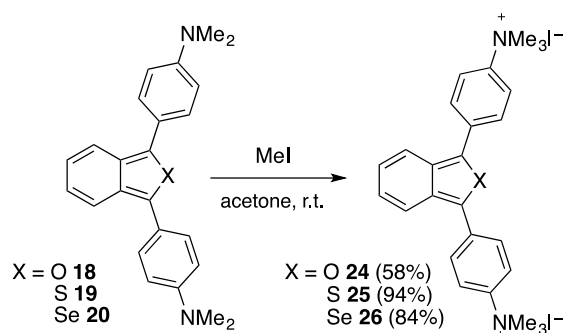


Figure 9

このように合成した2つのジメチルアミノ基を持つD- π -D型イソベンゾヘテロールに対して、N-メチル化を用いた反応により第四級アンモニウム塩へと誘導できた(Scheme 12)。すなわち、それらのアセトン溶液にヨウ化メチルを作用させると、第四級アンモニウム塩が反応液から析出した。反応終了後、これをろ取するのみで、生成物を純粋に得ることができた。いずれも水への溶解性が高く、メタノールやアセトニトリルに対しても溶解した。



Scheme 12

ここで合成した第四級アンモニウム塩の吸収および発光スペクトルを以下に示す。イソベンゾフラン 24 を水中で、極大吸収波長は 412 nm、極大蛍光波長は 476 nm であり、蛍光量子収率は 91%を示した。一方で、イソベンゾチオフェン 25 やイソベンゾセレノフェン 26 は、イソベンゾフランに比べて極大吸収波長はブルーシフトし、一方、極大蛍光波長はレッドシフトしたことがわかる。また、蛍光量子収率はそれぞれ 46%と 9%を示し、低下したことが分かった(Table 2, Figure 8,9)。

Table 2 各種測定の結果 (25 °C, H₂O)

isobenzoheterol	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^1$	Φ_{F}^2
24	412	476	0.91
25	395	484	0.46
26	408	510	0.09

¹Excited at the longest absorption maxima (c 2.0×10^{-5} M). ²Absolute Photoluminescence quantum yields were recorded on a JASCO FP-8500 spectrofluorometer with an integrating sphere.

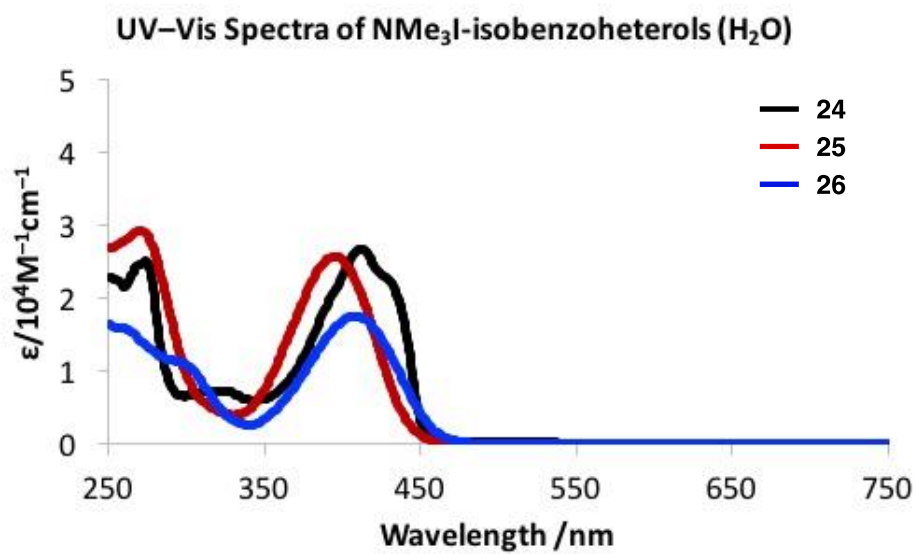


Figure 10

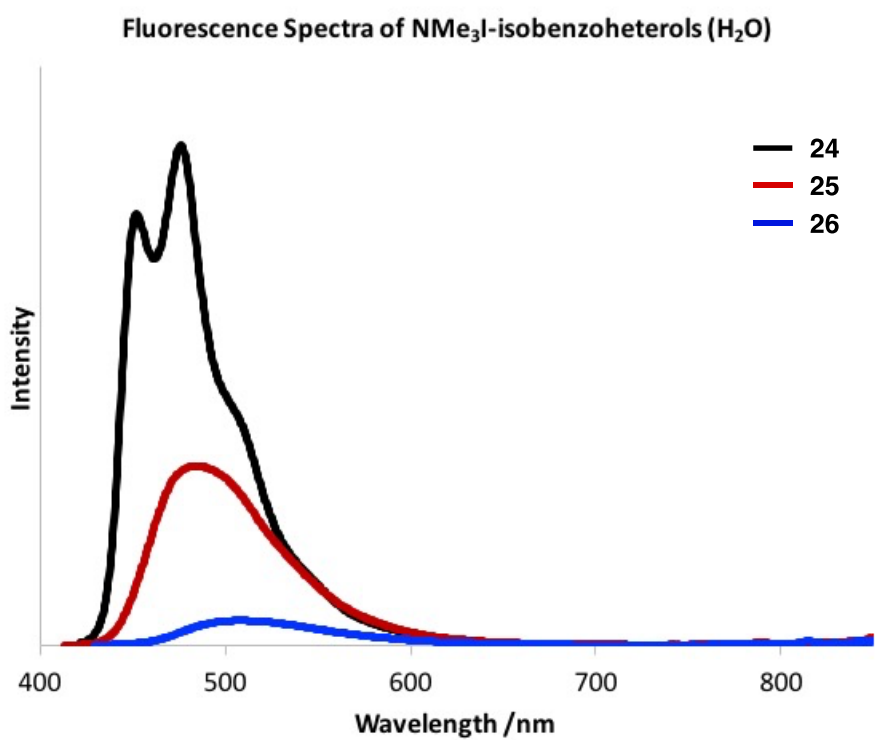
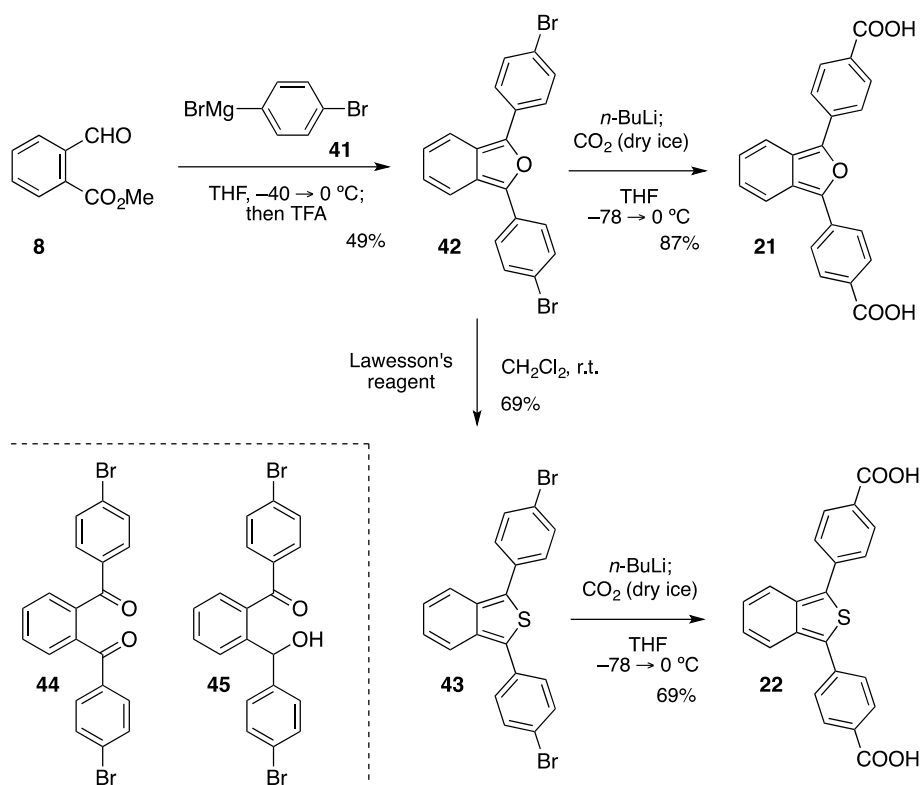


Figure 11

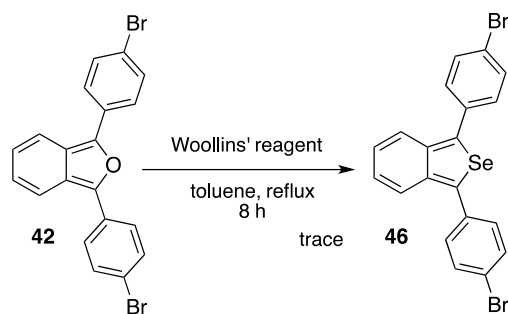
3-2-2 A- π -A 型イソベンゾヘテロール

3-2-1 で述べたように、この合成法を用いれば D- π -D 型のイソベンゾヘテロールを合成できることが分かった。次に、A- π -A 型のイソベンゾヘテロールとしてカルボン酸塩を導入した基質の合成を試みた。すなわち、8 にブロモ基を持つ Grignard 反応剤 41 を作用させたところ、ジブロモジフェニルイソベンゾフラン 42 を得られた。これの THF 溶液に、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で *n*-BuLi を作用させ、ドライアイスを加えたところ、カルボン酸 21 が得られた。一方、ジブロモジフェニルイソベンゾフラン 42 にローソン試薬を作用させたところ、イソベンゾチオフエン 43 を得ることができた。なお、出発物質としてジケトン 44 は、ローソン試薬を用いるとイソベンゾチオフエンへと誘導できたが、ヒドロキシケトン 45 からは誘導できなかった(Scheme 13)。



Scheme 13

一方、イソベンゾフラ 42 に対してウーリンス試薬を用いた場合、微量ながらイソベンゾセレノフェン 46 を得ることができたが、単離することができてない。なお、 ^1H NMR より解析困難な副生成物を与えたため、現在その合成法は検討中である(Scheme 14)。



Scheme 14

このように合成したA- π -A型のイソベンゾヘテロールをアセトニトリル溶媒中で、吸収と蛍光スペクトルを測定した。その結果、A- π -A型のイソベンゾフラン21とイソベンゾチオフェン22の極大吸収波長は、それぞれ451 nmと412 nmであった。また、発光スペクトルの極大吸収波長に有為な差は見られなかった。一方、イソベンゾフランは、イソベンゾチオフェンに比べて蛍光量子収率は98%と非常に高い値を示した(Table 3, Figure 12,13)。

Table 3 各種測定の結果 (25 °C, MeCN)

isobenzoheterol	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^1$	Φ_{F}^2
21	451	503	0.98
22	412	501	0.73

¹Excited at the longest absorption maxima (c 2.0×10^{-5} M). ²Absolute Photoluminescence quantum yields were recorded on a JASCO FP-8500 spectrofluorometer with an integrating sphere.

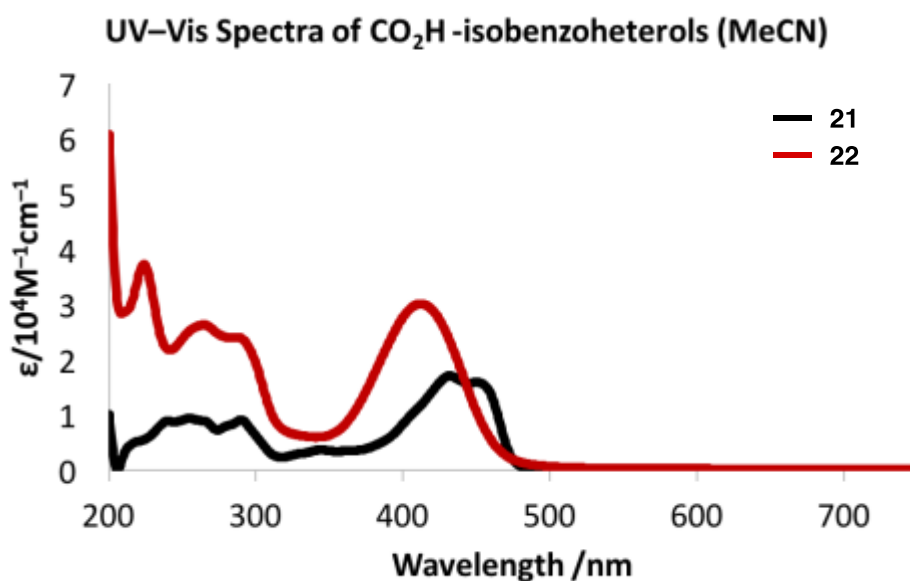


Figure 12

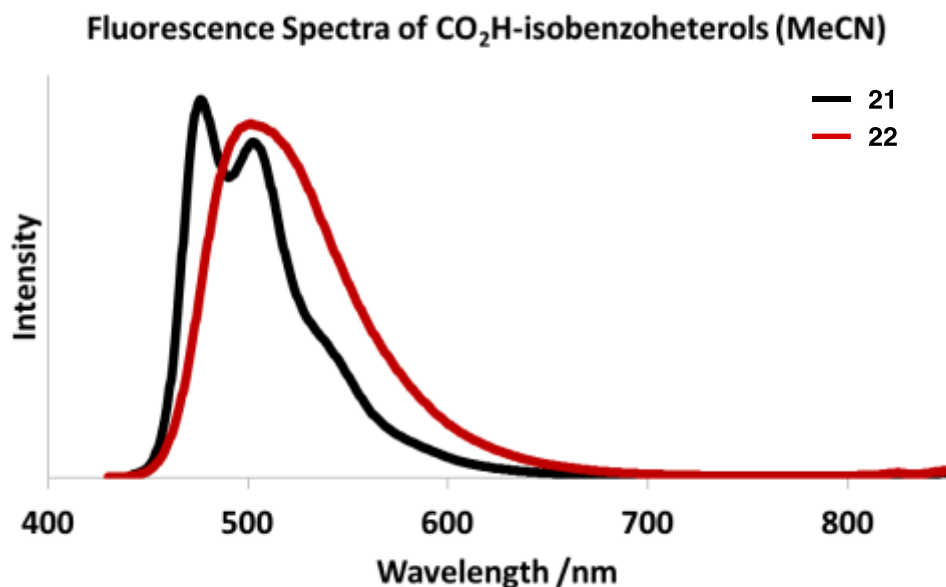
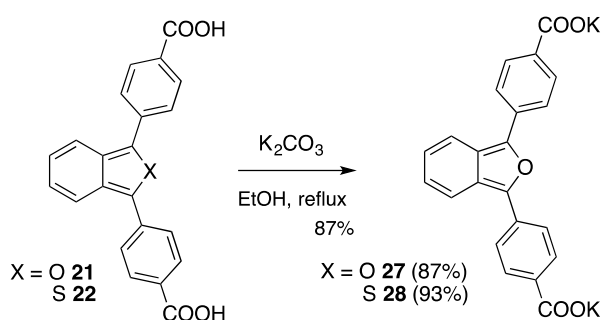


Figure 13

最後に、これと炭酸カリウムの EtOH 溶液を加熱還流の条件に付したところ、反応の進行に伴い沈殿物が生じたため、これをろ取し、その固体をアセトンおよびクロロホルムで洗浄し、目的とするカルボン酸カリウム塩を得た(Scheme 15)。このものは、水に容易に溶けた。



Scheme 15

ここで合成したカルボン酸塩の吸収および発光スペクトルを示す。イソベンゾフラン 27 は、水中で蛍光量子収率は 83%を示した。一方で、イソベンゾチオフェン 28 は、蛍光量子収率 54%であり、イソベンゾフランに比べて蛍光量子収率は低くなった。また、吸収スペクトルの極大吸収波長はそれぞれ 429 nm と 407 nm を示し、蛍光スペクトルの極大吸収波長は有為な差は見られなかった (Table 4, Figure 14,15)。

Table 4 各種測定の結果 (25 °C, H₂O)

	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}^1$	Φ_{F}^2
27	429	501	0.83
28	407	501	0.54

¹Excited at the longest absorption maxima (c 2.0×10^{-5} M). ²Absolute Photoluminescence quantum yields were recorded on a JASCO FP-8500 spectrofluorometer with an integrating sphere.

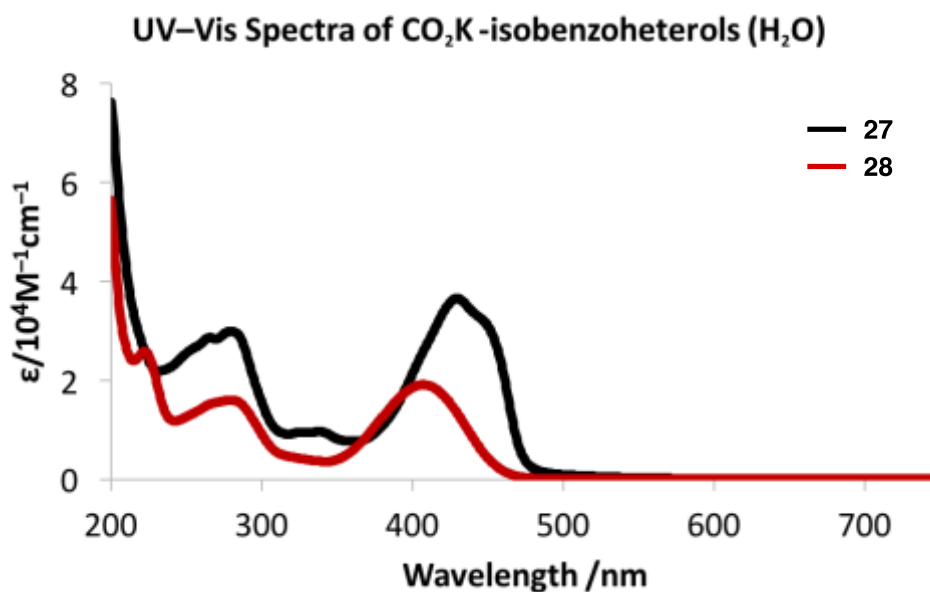


Figure 14

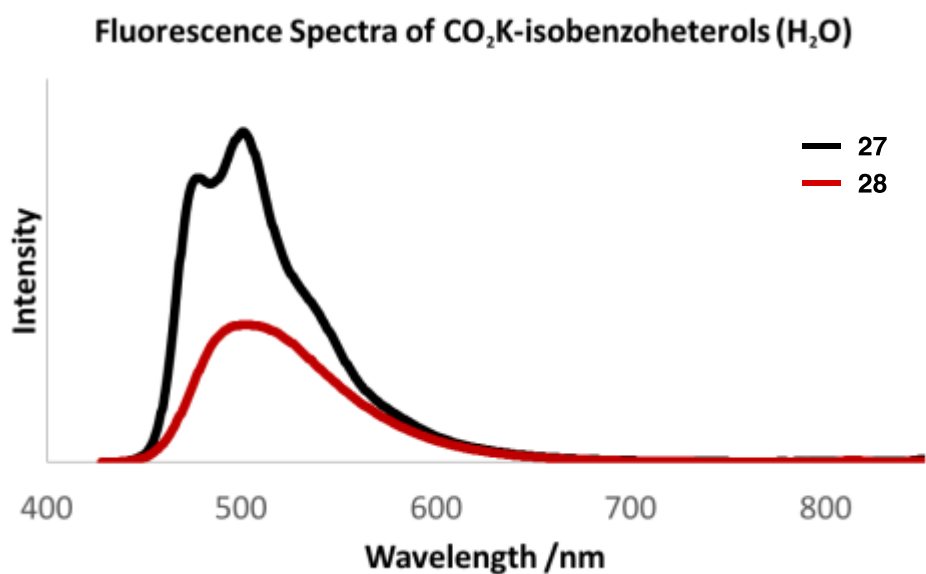


Figure 15

以上述べたように、イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤にして、D- π -D型や A- π -A型イソベンゾヘテロールの合成ができた。また、それぞれを水溶性のイソベンゾヘテロールへと誘導化が可能であり、その基礎的な化学的な性質および物性を示すことができた。次節では、D- π -A型イソベンゾヘテロールを合成し、それを色素分子として用いた機能性材料としての検討を行った。次の節では、D- π -A型イソベンゾヘテロールの可能性を探ることにした。

3-3 色素増感太陽電池

この節では、イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤にして、D- π -A型のイソベンゾヘテロールの合成を試みた。この分子には、ドナー・アクセプター型の効果による分子内電荷分離構造を取るために、速やかな電子移動が可能である期待でき、これを電子輸送材料としての展開を図った(Figure 16)。具体的には、D- π -A型イソベンゾヘテロールを色素分子として利用した色素増感太陽電池への利用を検討した。

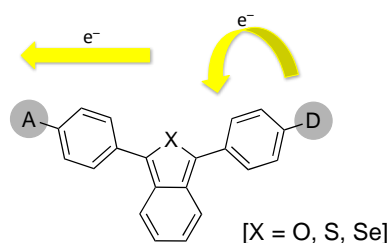


Figure 16

近年、低コストの可能性のある次世代の太陽電池の候補として、有機分子を用いる色素増感太陽電池が注目されており、高効率化や実用化に向けた研究開発が盛んに行なわれている。現在の色素増感太陽電池は、Gratzelらによって1991年に開発された別名グレッツェルセルと呼ばれ、酸化チタン薄膜表面上に色素を固定した太陽電池のことである¹¹⁾。この電池の作成には、作成が容易で、入手が容易な材料から形成されている。この構成材料は透明電極、色素分子、電解液、酸化チタン、対極などを用いている。この動作原理は、酸化チタン電極上に吸着した色素分子が光を吸収し励起されると、電子が酸化チタンの電導体へ移動する。酸化チタン電極への電子移動により色素が電子を失い、色素カチオンが生成する。色素カチオンは、電解液中のヨウ素イオン(I⁻)により電子を受け取り還元され、色素の基底状態が再生する。酸化チタン電極中の電子は、外部回路を経て対極へ移動する。対極上ではヨウ素レドックスの対イオン(I₃⁻)が還元され、ヨウ素イオンが生成する。このサイクルが繰り返されることにより、電池として機能している(Figure 17)。

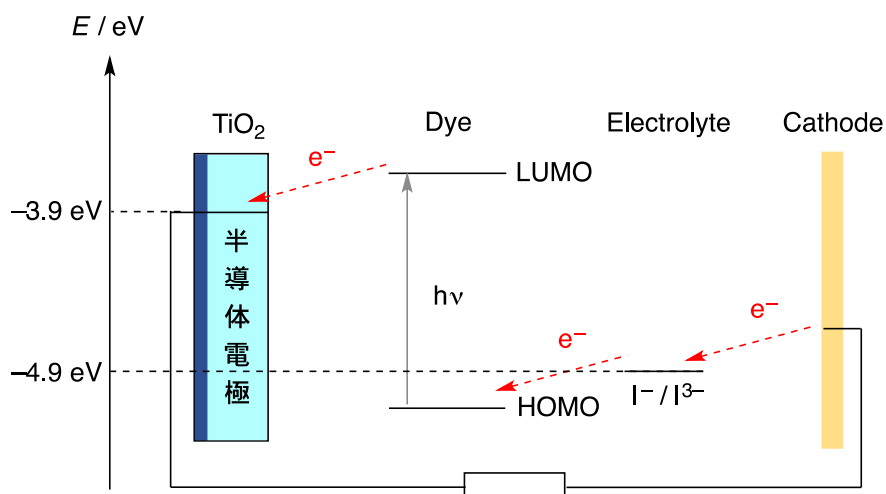
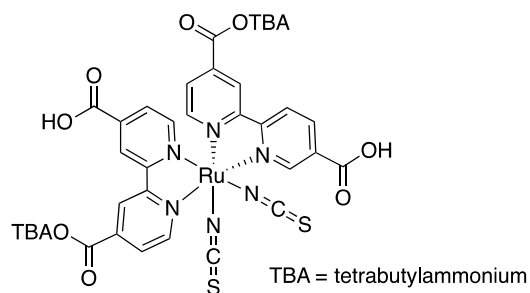


Figure 17

色素増感太陽電池を効率良く機能させるために必要な色素分子は、適切な HOMO と LUMO の準位が重要である。すなわち、色素の LUMO の準位は酸化チタン半導体準位(-3.9 eV)よりも十分に高い必要がある。また、ヨウ素レドックス準位(-4.9 eV)よりも十分に低い必要がある。加えて、酸化チタンに効率良く電子を注入させるためには、電荷分離状態を形成し、広範囲の領域で光を吸収できる色素が求められている。

この条件を満たす色素として Gratzel らはピリジン系の配位子が配位したルテニウム錯体 N719 を開発した。この色素は 400-800 nm までの広範囲で可視光や近赤外の光を吸収できること、電荷分離状態の形成がしやすいこと、そのカチオン種が安定であることなどの要因により、その変換効率は 11% を超える値を示した。その後、数多くのルテニウム錯体が開発されてきたが、ルテニウムのような希金属は高価であるため、それらを含まない有機色素分子が開発されてきた。有機色素分子は、そのモル吸光係数が大きいため光を吸収しやすい特徴がある。このように、有機色素分子はコスト面と環境面から優れており、構造の多様性を生かした新たな色素分子の開発が望まれている。



N719

Figure 18

そこで本研究では、これらを満たす要件として、イソベンゾヘテロール骨格を π スペーサーとして、ドナー部位とアクセプター部位をそれぞれ持つ D- π -A 型のイソベンゾヘテロールを分子設計した。この分子には、ドナー・アクセプター型の効果による分子内電荷分離構造を取るために、速やかな電子移動が可能であると期待できる。さらに、イソベンゾフランのベンゼン環の芳香族性の安定化のために、キノイド構造の寄与が増大することで、フラン単独よりもさらに効果的に長波長領域での光吸収も同時に期待した(Figure 19)。このことから、色素増感太陽電池の色素材料として有用な分子であると期待し、検討を行った。

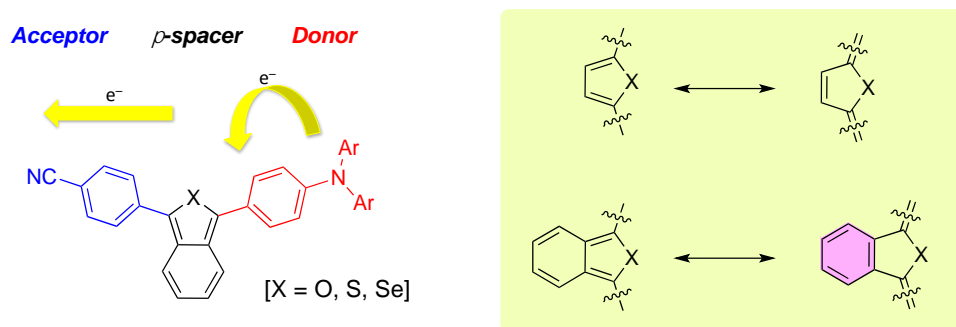
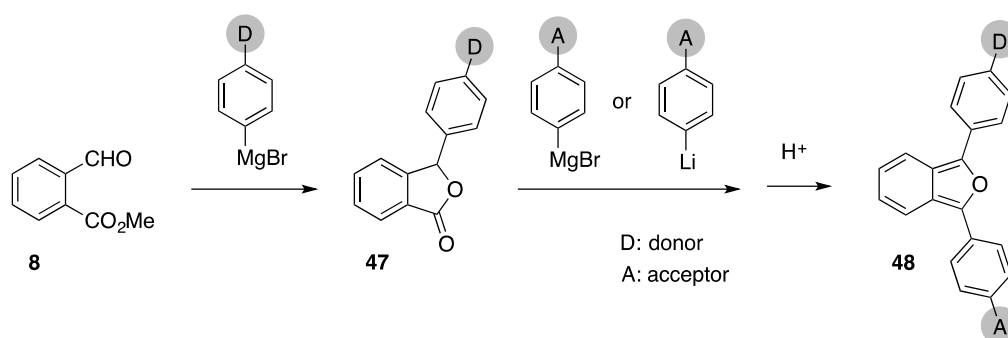


Figure 19

3-3-1 D- π -A 型イソベンゾヘテロール

先述したようにジアリールイソベンゾフランのワンポット合成法を利用して、A- π -A 型と D- π -D 型のイソベンゾヘテロールを合成することができた。同様の合成法を用いて、D- π -A 型イソベンゾヘテロールの合成を試みた。ここで改めて、イソベンゾフランのワンポット合成のスキームを見直した。この反応では、オルトホルミル安息香酸エステル 8 に対して、1 当量の Grignard 試薬を作用させ、さらにもう 1 当量の Grignard 試薬またはリチウム反応剤を順次作用させた後、酸性条件下で処理することで、D- π -A 型ジアリールイソベンゾフラン 47 を得るというものである (Scheme 16)。



Scheme 16

この際、作用させる求核種の順番を入れ替えると、2つ目の求核剤がアクセプター部位と反応する懸念がある。そのため、選択的にラクトンへの求核付加反応が進行するためには、まず初めにドナー部位を持つ求核剤を作用させる必要がある。しかし、アクセプターとしてパラ位にシアノ基を有する Grignard 試薬を2つ目に作用させる時、求核能が乏しいため反応が進行しにくい知見がすでに得られているので、ここではリチウム反応剤を利用することにした(Figure 20)。

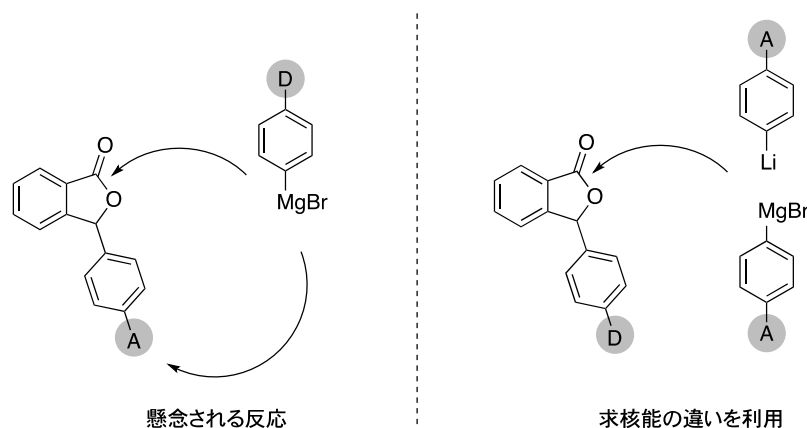
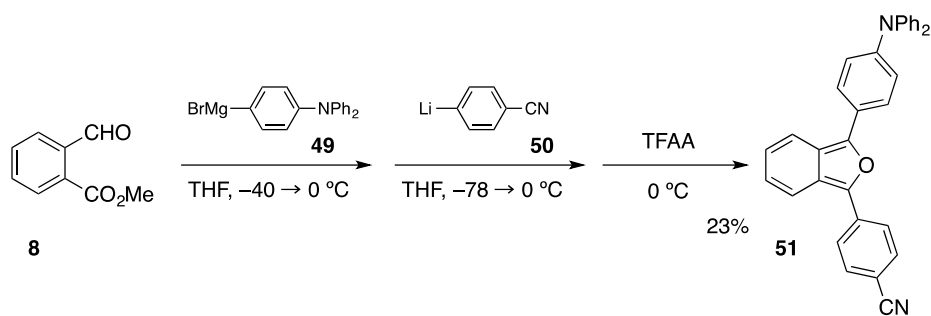


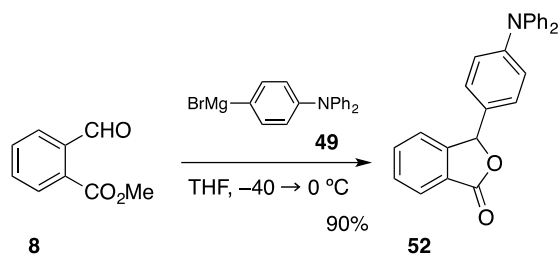
Figure 20

これらのことを考慮して、イソベンゾフランのワンポット合成法を利用し、ドナーにジフェニルアミノ基、アクセプターにシアノ基を持つ D- π -A 型イソベンゾフランの合成を試みた。すなわち、オルトホルミル安息香酸エステル 8 に対して、別途調製したトリフェニルアミノ基を持つ Grignard 反応剤 49 を THF 溶媒中 -40°C で作用させ、 0°C まで昇温させた。次に、パラブロモベンゾニトリルの THF 溶液に $n\text{BuLi}$ を作用させて別途調製したパラシアノフェニルリチウム 50 に、反応混合物を加え 0°C まで昇温させた。最後に、トリフルオロ酸無水物を作用させると、脱水・芳香族化が進行し、目的の D- π -A 型イソベンゾフラン 51 が収率 23% で得られた(Scheme 17)。この一連の反応を TLC による観察を行ったところ、複数のスポットが見られた。なお、別途調製したパラシアノフェニルリチウム 50 を反応混合物に加えた場合、目的の生成物は得られなかった。この理由として、パラシアノフェニルリチウムを作用させる際に、温度の上昇により求核剤同士によるポリマーの形成によるものだと考えている。以上の結果を踏まえ、段階的に反応を追うために一度ラクトン 52 を合成することにした。



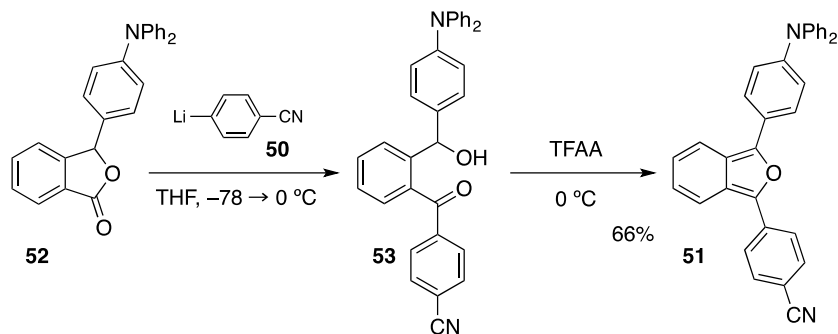
Scheme 17

すなわち、オルトホルミル安息香酸エステル **8** に対して、別途調製したトリフェニルアミノ基を持つ Grignard 反応剤 **49** を THF 溶媒中 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で作用させたところ、ホルミル基への選択的な求核付加反応が進行し、ラクトン **52** を収率良く得られた (Scheme 18)。



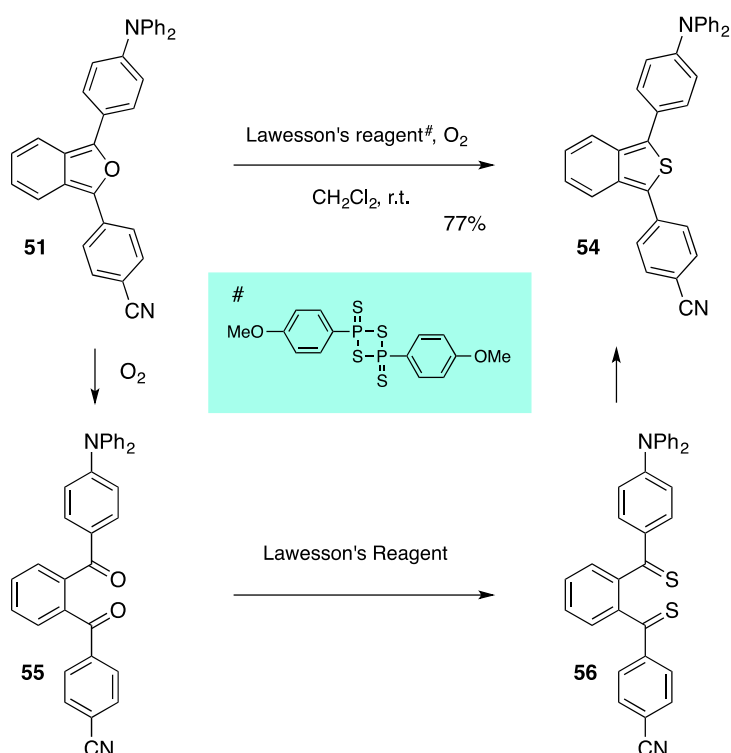
Scheme 18

このようにラクトン **52** を合成することができたので、先述の反応条件と同じように反応を行ったところ、D- π -A 型イソベンゾフラン **51** を 66% で得ることができた。このように、ワンポットで合成するのではなく、段階的に反応を進めることにした (Scheme 19)。



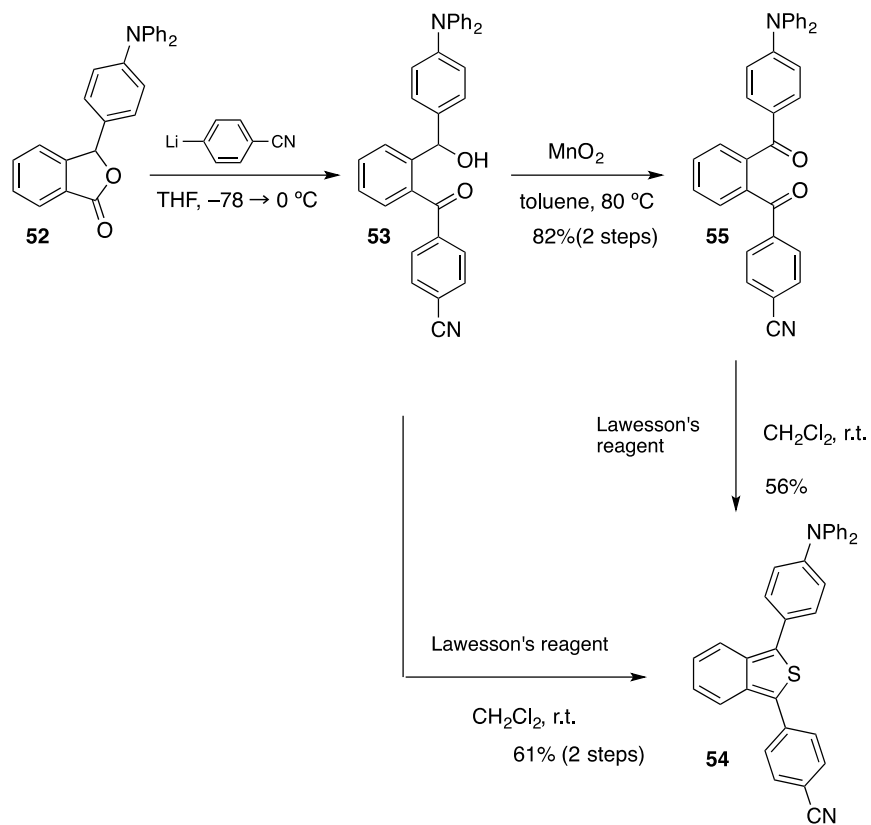
Scheme 19

次に、イソベンゾフラン 51 からイソベンゾチオフエン 54 への変換を試みた。すなわち、酸素雰囲気下で過剰量の Lawesson 試薬を作用させると目的物 54 が収率よく得られた。このように単純な反応であるにも関わらず、反応機構は明らかにされていない。想定される反応機構として、イソベンゾフランが酸素酸化によりジケトン 55 に変換され、次に Lawesson 試薬によりジチオケトン 56 へと誘導された後、続く環化反応が起こり、イソベンゾチオフエン 54 が生成したものと考えている (Scheme 20)。



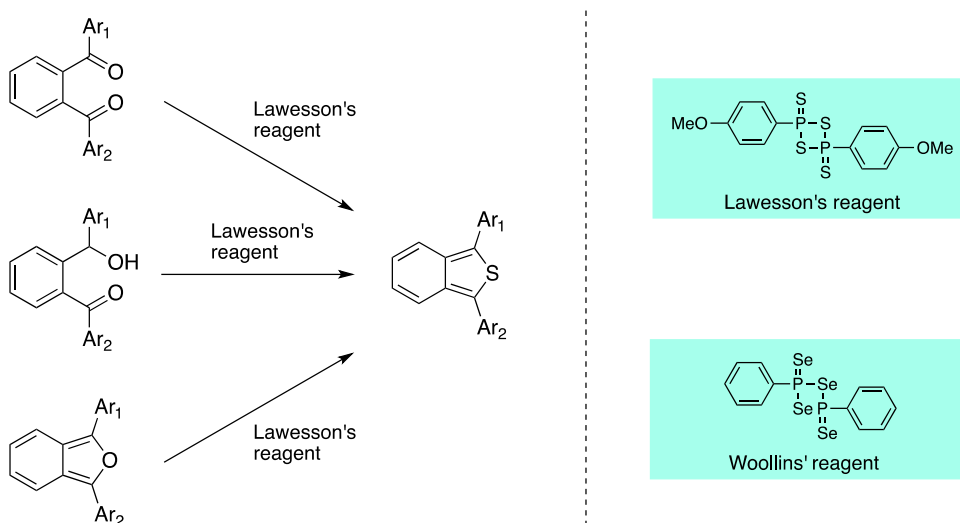
Scheme 20

前節で述べたように D- π -D 型と A- π -A 型のイソベンゾチオフエンを合成する際に、ジケトン 55 とヒドロキシケトン 53 からでも同じ生成物を与えた。この D- π -A 型分子にも適用できるかどうかを調べることにした。すなわち、ラクトン 52 に対してパラシアノフェニルリチウムを作用させ、一度、粗成生物としてヒドロキシケトン 53 を得た後、二酸化マンガンを用いた酸化反応によりジケトン 55 を与えた。これにローソン試薬を作用させたところ、環化反応が進行し、目的物 54 を得ることができた。さらに酸化度が異なるヒドロキシケトン 53 からでもイソベンゾチオフエンへと誘導することも可能であった (Scheme 21)。



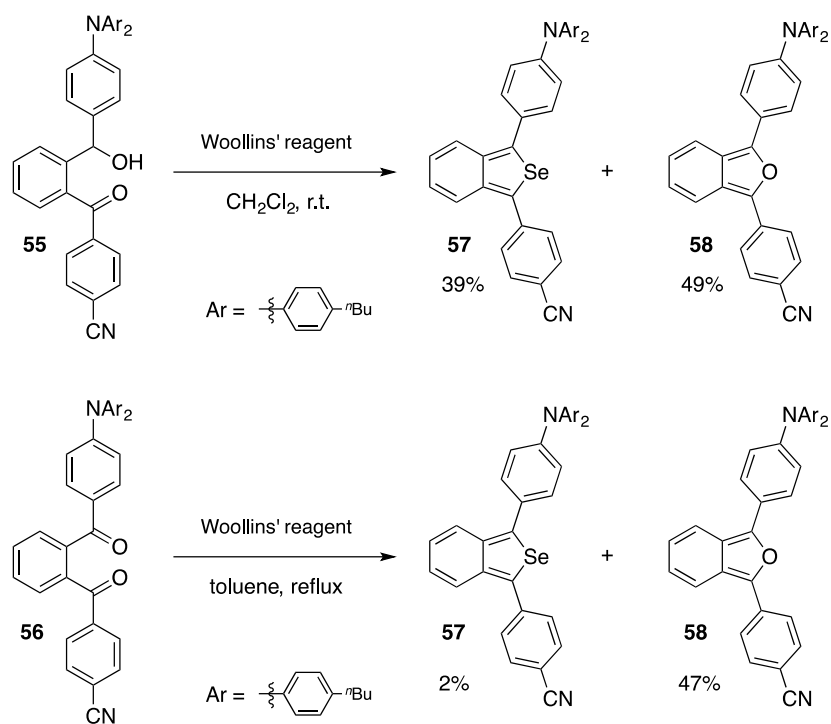
Scheme 21

以上のように、イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤として三つの基質から D- π -A 型イソベンゾチオフェンへの変換も可能であることが分かった。次に、ウーリンス試薬を用いて、イソベンゾセレンフェンへの変換反応を試みた (Scheme 22)。



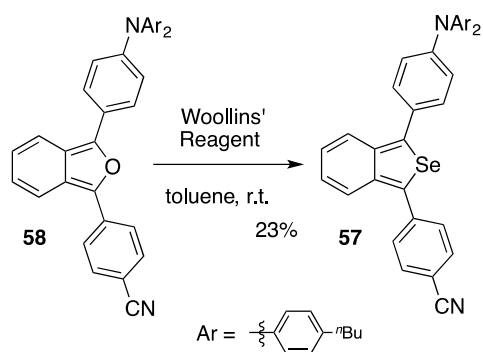
Scheme 22

その結果、ヒドロキシケトン 55 とジケトン 56 の場合、イソベンゾセレンオフェン 57 が低収率で得られた。なお、これらの反応ではイソベンゾフラン 58 が中程度で得られたため、イソベンゾフランを経由しているものと考えた(Scheme 23)。



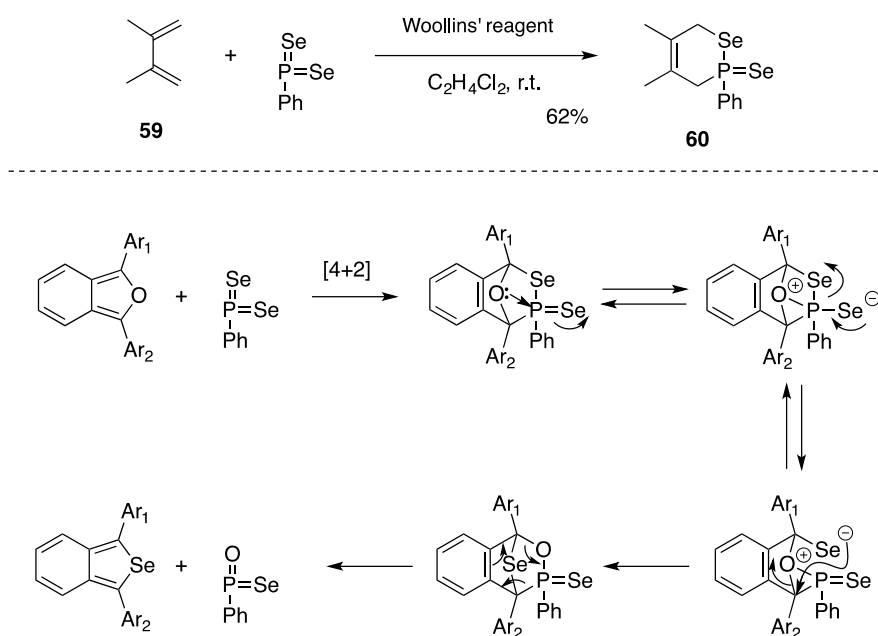
Scheme 23

そこで出発物質としてイソベンゾフラン 58 を用いて、ウーリンス試薬を作用させたところ、期待した通りイソベンゾセノフェン 57 を 23% で得ることができた (Scheme 24)。TLC による観測では、反応途中に先ほどの出発物質であるヒドロキシケトン 55 やジケトン 56 が見られなかったことから、新たなルートで生成物を与えたものと示唆される。



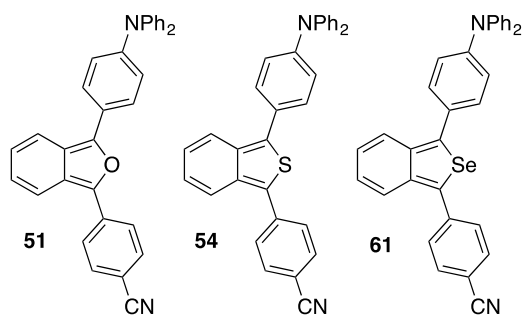
Scheme 24

これに関連して、イソベンゾフランの部分構造である 2,3-ジメチルブタジエン 59 にウーリンス試薬を作用させたところ、[4+2]環付加反応が進行し環付加体 60 を与えた。この結果をもとに以下に示す反応機構でイソベンゾセレノフェンが得られるものと現在のところ推測している。すなわち、まずイソベンゾフランとウーリンス試薬との間で、[4+2]環付加反応が進行し、環付加体を与える。次に、酸素原子がセレン原子と置き変わりイソベンゾセレノフェンへと変換されたというものである (Scheme 25)。



Scheme 25

このようにして合成した一連の D- π -A 型イソベンゾフラン 51、イソベンゾチオフェン 54 およびイソベンゾセレノフェン 61 の各種測定を行った。まず、クロロホルム溶媒中の紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、極大吸収波長はそれぞれ 474 nm、440 nm、452 nm を示し、有機色素分子であることが分かった。さらにサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、一段階の酸化過程を含む可逆的な挙動を示し、第一酸化電位 E_{pa} は、フェロセン基準でそれぞれ 0.10 eV、0.35 eV、0.33 eV を示した。これらの測定結果をもとに、HOMO 準位を見積もったところ、HOMO の準位はそれぞれ -4.90 eV、-5.15 eV、-5.13 eV となり、これらの中でイソベンゾフラン 51 が最も酸化されやすいことが分かった。また、イソベンゾチオフェン 54 とイソベンゾセレノフェン 61 の HOMO の準位には有為な差は見られなかった (Figure 21)。



product	λ_{\max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_{0-0} (eV)	E_{pa} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
51	474	530	2.34	0.10	-4.90	-2.56
54	440	505	2.46	0.35	-5.15	-2.69
61	452	520	2.38	0.33	-5.13	-2.86

Figure 21

これら一連の D- π -A 型イソベンゾヘテロールも D- π -D 型と A- π -A 型と同様に、イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤として、複数の合成ルートから対応する目的物へと誘導することができた。次に、これら一連の分子を色素として利用した色素増感太陽電池への応用・展開を行った。

3-3-2 酸化チタン電極作り

デバイスを作成法は、色素が吸着された酸化チタン電極と対極として白金電極で挟み込み、電解液にヨウ素レドックスを用いている。以下にその作製手順を示した。酸化チタンは Ti-Nanoxide (HT/SP、T/SP、D/SP、R/SP)を用いた。この方法に従って作製したデバイスを用いて各種測定を行った。

- ① オゾン処理
- ② Ti-Nanoxide (HT/SP を一回、T/SP を二回と D/SP を二回)印刷
- ③ 電気炉で一次焼成 (500 °C, 30 min)
- ④ 0.1 M TiCl_4 水溶液に浸す (70 °C, 30 min)
- ⑤ Ti-Nanoxide R/SP を一回印刷
- ⑥ 電気炉で二次焼成 (500 °C, 30 min)

3-3-3 性能評価

このように作成した酸化チタン電極を用いて、先述した N719 を基準物質として、性能評価を行った。Gratzel らによると光電変換効率は 11% を超えると報告しているが、上記に示した酸化チタン電極の作り込みにより、大きく性能が変化する場合があるため相対評価として行うことにした。

まず、N719 をアセトニトリルと *t*-ブタノールを 1:1 の 5.0×10^{-4} M の溶液に溶かし、酸化チタン電極を 30 °C で 16 時間浸漬させた。その後、半田付けをした酸化チタン電極と対電極で透明フィルムを挟み込み、その隙間に電解液を注入し、固定することでデバイスを作製した (Figure 22)。

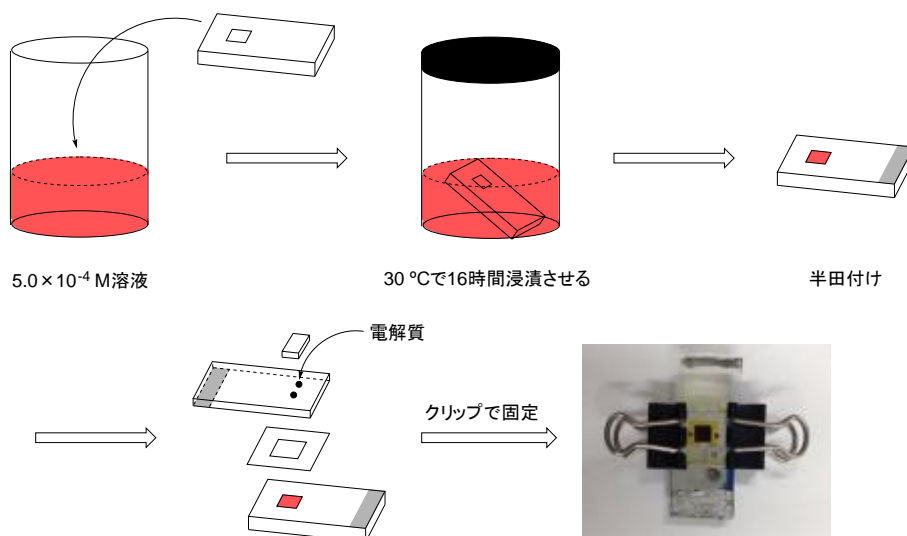
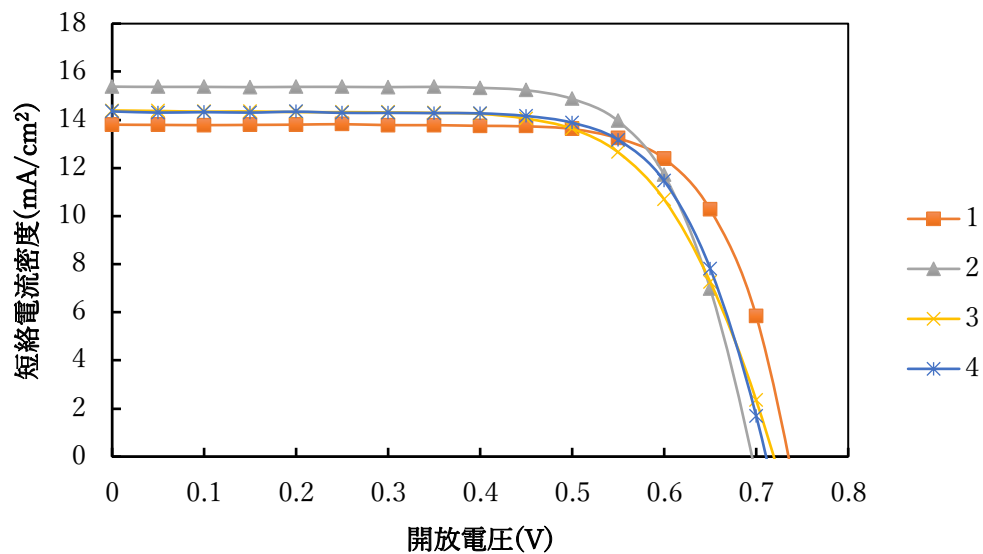


Figure 22



N719	短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	開放電圧 V_{oc} (V)	曲線因子 FF	光電変換効率 η (%)
サンプル1	13.80	0.73	0.73	7.43
サンプル2	15.38	0.69	0.72	7.67
サンプル3	14.39	0.72	0.67	6.96
サンプル4	14.35	0.71	0.72	7.24

Figure 23

Figure 7 に示したように N719 を測定した結果、サンプル 2 (短絡電流密度 J_{sc} = 15.38 mA/cm²、開放電圧 V_{oc} = 0.69、曲線因子 FF = 0.72、光電変換効率 7.67%) を用いて、相対評価を行うことにした(Figure 23)。

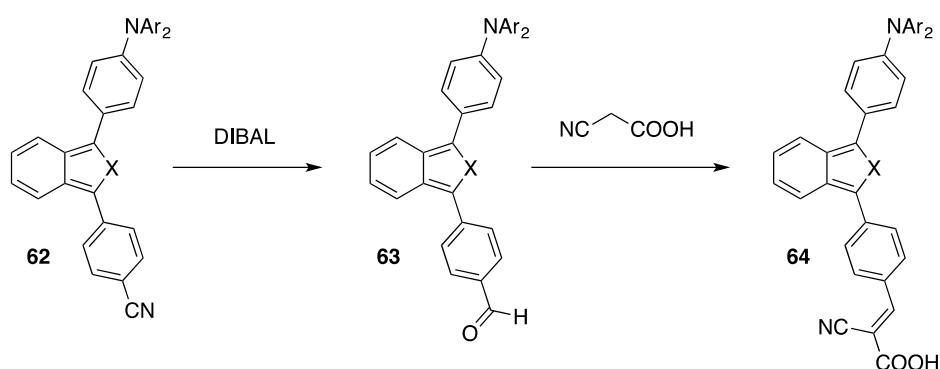
次に、D- π -A 型イソベンゾチオフェンを色素分子として用いた色素増感太陽電池を作成し、その性能評価を行った。この有機色素を吸着させた酸化チタン電極とヨウ素レドックス電解液を用いて作成したデバイスの光電変換測定を行ったところ、0.04%と電池として機能しなかった(Table 5)。考えられる原因として、アクセプター基にシアノ基を持つ色素分子 54 が酸化チタン表面に吸着されていないため、有機色素から酸化チタン表面への電子移動が起きていないものと考えられる。

Table 5

dye	短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	開放電圧 V_{oc} (V)	曲線因子 FF	光電変換効率 η (%)
54	0.19	0.37	0.50	0.04

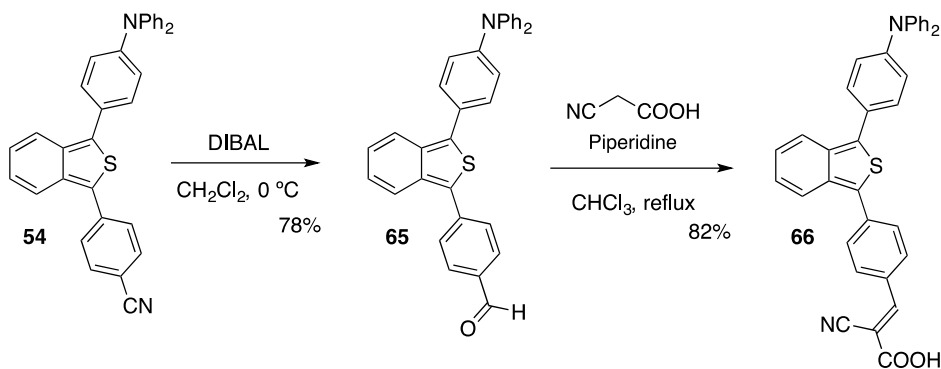
そこで有機色素が酸化チタン表面に吸着しやすい置換基を調べてみたところ、カルボキシ基やスルホン基が主に利用されていた。その理由として、酸化チタンとの配位または酸化チタン表面上にある水酸基とエステル結合することにより吸着しているものと考えられている。その中でも、合成上の観点からシアノアクリル基を初期的検討として利用してみた。具体的な合成法として、シアノ基の還元反応より得られるホルミル基の縮合反応によりシアノアクリル基へと変換するというものである(Scheme 26)。この置換基は、カルボン酸部位で酸化チタンとの吸着をしやすくすると同時に、電子求引基であるシアノアクリル基が電荷分離状態をしやすくするという効果を持つものと期待される。先に示した紫外可視吸収スペクトル測定の結果より、合成上、

酸化されにくく、安定にサンプルが供給しやすい化合物としてイソベンゾチオフェンで検討することにした。



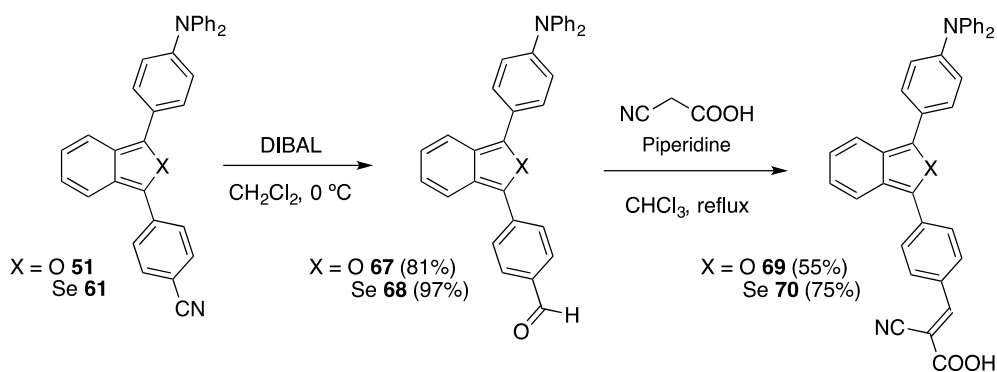
Scheme 26

そこで、シアノ基の還元反応を試みることにした。すなわち、イソベンゾチオフェン 54 に対して水素化ジイソブチルアルミニウム(DIBAL)を作用させ、水酸化ナトリウムを加えて反応を停止したところ、ホルミル体 65 へと誘導することができた。最後に、これとシアノカルボン酸、ピペリジンの存在下、クロロホルム溶媒中加熱還流したところ、縮合反応が進行し、色素分子が収率 74%で合成することができた (Scheme 27)。



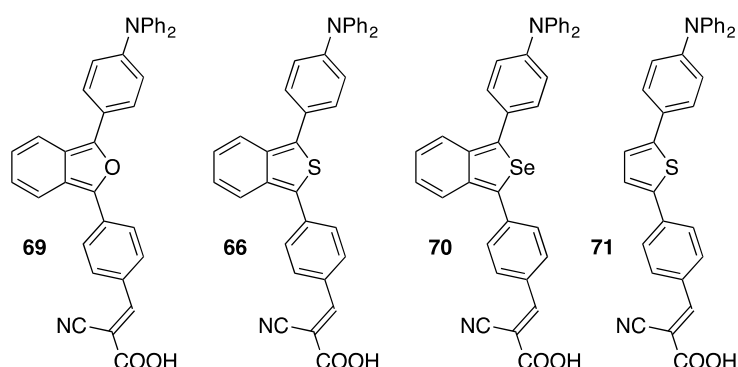
Scheme 27

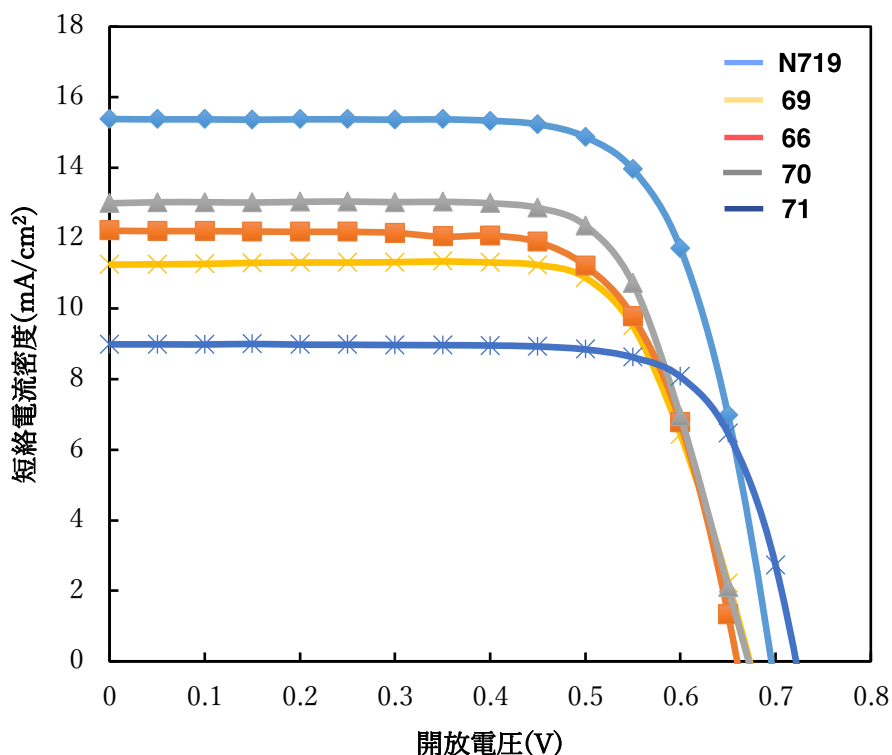
同様の方法で、酸化されやすいため取り扱いが難しいと懸念していたイソベンゾフランで試してみたところ、反応は良好に進行し色素分子 69 を得ることができた。また、イソベンゾセレノフェンからの誘導もできることが分かった (Scheme 28)。



Scheme 28

以上述べたように、アクセプター基としてシアノアクリル基を持つイソベンゾヘテロール 66、69、70 を色素分子として用いた色素増感太陽電池を作成し、その性能評価を行った。先に示した同様の手法でデバイスを作成し光電変換測定を行った結果、酸化チタン表面上に吸着したため色素増感太陽電池として機能することが分かった。例えば、イソベンゾセレンフェン 70 は短絡電流密度 $J_{sc} = 12.99 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $V_{oc} = 0.67$ 、曲線因子 $FF = 0.71$ 、光電変換効率 6.18%を示し、D- π -A 型イソベンゾヘテロールの中で一番良い性能を示した。さらに、チオフエン 70 とイソベンゾチオフエン 66 を比較すると短絡電流密度 3 mA/cm^2 以上も向上したことがわかる。この結果は、ベンゼン環の形成により芳香族性の寄与に伴いキノイド構造がより増大し電荷移動が増大したものと考えられる。同時に、 π 系の拡張により最大吸収波長が長波長シフトしたことで、より光を吸収しやすくなったものと言える。また、N719 と比べると開放電圧と曲線因子は同等の値を示すが、短絡電流密度が低いことが分かる (Figure 24)。このように D- π -A 型イソベンゾヘテロールは単純な分子骨格であり誘導体の合成が容易でもあるため、まだまだ可能性を秘めた分子であると期待できる。





dye	短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	開放電圧 V_{oc} (V)	曲線因子 FF	光電変換効率 η (%)
N719	15.38	0.69	0.72	7.64
69	11.25	0.67	0.72	5.44
66	12.21	0.66	0.70	5.61
70	12.99	0.67	0.71	6.18
71	8.99	0.72	0.75	4.84

Figure 24

また、これら一連の D- π -A 型イソベンズヘテロールの HOMO と LUMO の準位を紫外可視吸収スペクトル測定とサイクリックボルタンメトリー測定より見積もった (Table 4)。まず、化合物 123 のクロロホルム溶媒中での紫外可視吸収スペクトル測定を行った結果、極大吸収波長はそれぞれ 521 nm、476 nm、495 nm を示した。これは、ドナー基としてシアノ基を持つ色素分子と比較すると、それぞれ約 40 nm 長波長シフトした。これは、カルボキシ基を導入したことによる電荷分離状態の寄与が増大されたものと示唆される。次に、サイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、第一酸化電位 E_{pa} はフェロセン基準でそれぞれ 0.12 eV、0.31 eV、0.26 eV を示した。これ

らの結果をもとに、HOMO の準位 -4.92 eV、 -5.11 eV、 -5.06 eV と見積もった。一方で、LUMO の準位には有為な差は見られなかった(Table 6)。これらの結果は、前述したようにヨウ素レドックス準位(-4.9 eV)より低く、酸化チタン半導体準位(-3.9 eV)より高い位置に色素の HOMO-LUMO 準位があるので、分子設計としては良かったものと言える。

Table 6

dye	λ_{\max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_{0-0} (eV)	E_{pa} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
69	521	635	1.95	0.12	-4.92	-2.97
66	476	580	2.14	0.31	-5.11	-2.97
70	495	595	2.08	0.26	-5.06	-2.98

3-3-4 性能評価 2

前節で述べてきたように、D- π -A 型のイソベンゾヘテロールが色素分子として用いた色素増感太陽電池に応用できることが分かった。また、N719 と性能を比べても若干劣る程度で、D- π -A 型のイソベンゾヘテロールは電池として十分機能したものと考えた。次に、より高性能な有機分子の開発のために、イソベンゾヘテロール骨格に対して種々の置換基を導入することを目的とし検討を行った。

より良い色素分子を開発するためには、励起された有機色素から酸化チタン電極に電子を効率よく流す必要がある。しかし、Figure 25 に示したように、主に 3 つの要因で電子の注入効率が低下する恐れがある。①の場合、一般的に π 電子系分子は π - π 相互作用により分子間での会合体を形成しやすいため、分子間でのエネルギー移動が起こりやすくなり、元に戻るパスが考えられる。今回の分子は、D- π -A 型の効果により分子内電荷分離構造を取ることができ、強い静電相互作用により容易に会合し、生じた電荷分離状態が失活しやすくなる懸念がある。②と③の場合、励起された色素が電子を半導体電極に移動している段階で、その近傍にヨウ素レドックスイオン (I_3^-) や色素カチオンに存在すれば、電荷再結合が起こり失活する。このようにこれらの経路を防ぐことのできる色素分子の開発が求められている。

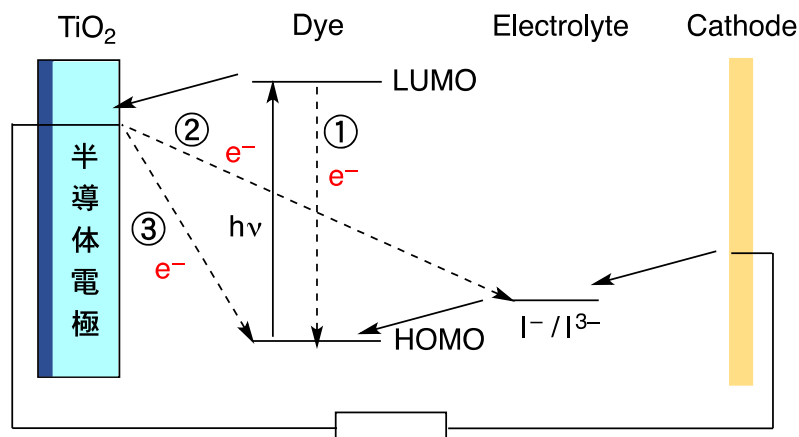
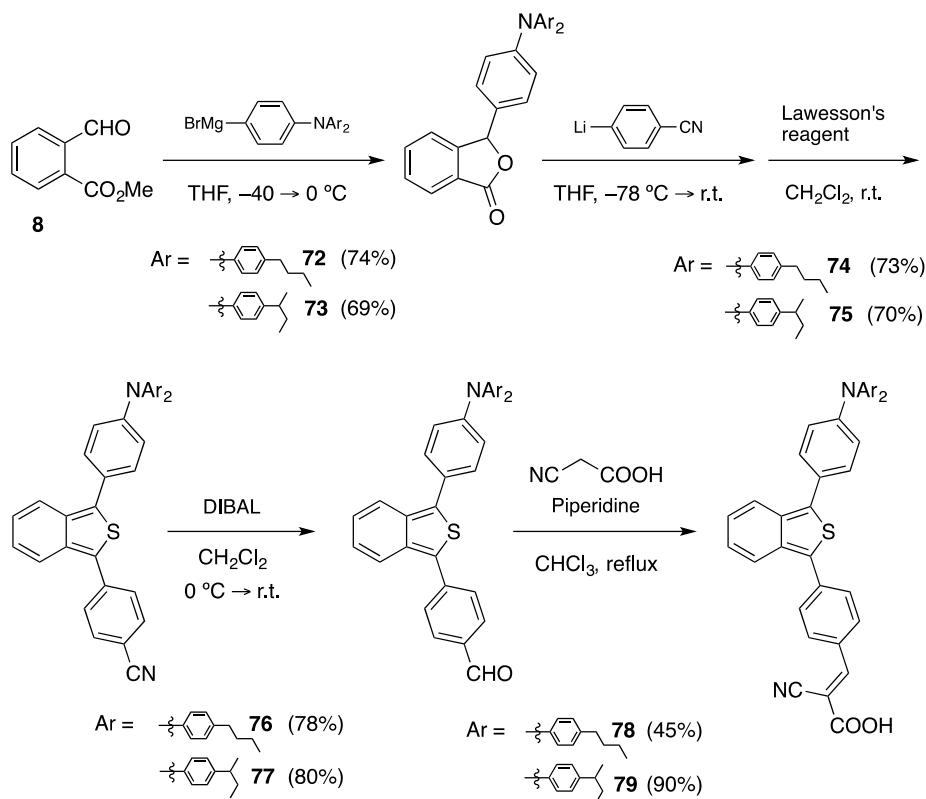


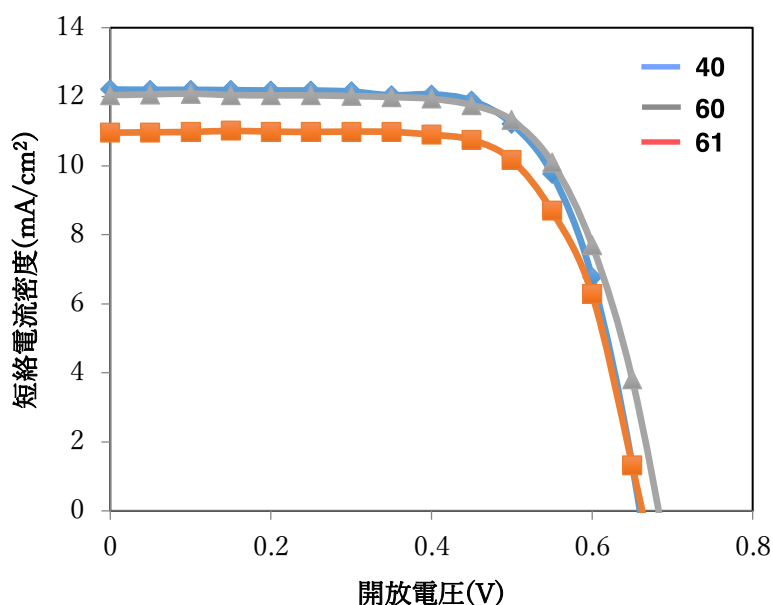
Figure 25

ここで、新たな分子設計を行った。これらの電荷再結合を防ぐために、アルキル鎖の導入することで①立体障害の効果により分子間の距離が離れるためエネルギー移動が起こりにくくなることと、②アルキル鎖は疎水性であるためヨウ素レドックスイオンが酸化チタン表面に近づきにくくなると期待した。また、合成上の観点から、より最終目的物の供給が容易で、安定な分子としてイソベンゾチオフェン誘導体の合成を行った。同様の合成手法を用いて、ドナーとして *n*-ブチルフェニル基と *s*-ブチルフェニル基を導入し、検討を行うことにした(Scheme 29)。



Scheme 29

このように合成した色素分子の太陽電池特性を調べた結果、*n*-ブチル基を導入した基質 78 では短絡電流密度 $J_{sc} = 12.05 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $V_{oc} = 0.68$ 、曲線因子 $FF = 0.69$ 、光電変換効率 5.66%を示した。これは、ドナー基にアルキル鎖がない基質 40 と比べてもさほど変化はなかった。このことは、立体障害の効果により分子間の距離を稼ぐために導入したドナー部位にアルキル基の導入したものによる効果は、顕著に現れなかったと言える。さらに、嵩高い置換基として *s*-ブチル基を導入しても、その効果は見られなかった。その理由として、酸化チタンに色素分子が吸着した時にそれぞれのアルキル鎖が離れた位置に存在するため、立体障害により影響を受けなかったものと考えた。



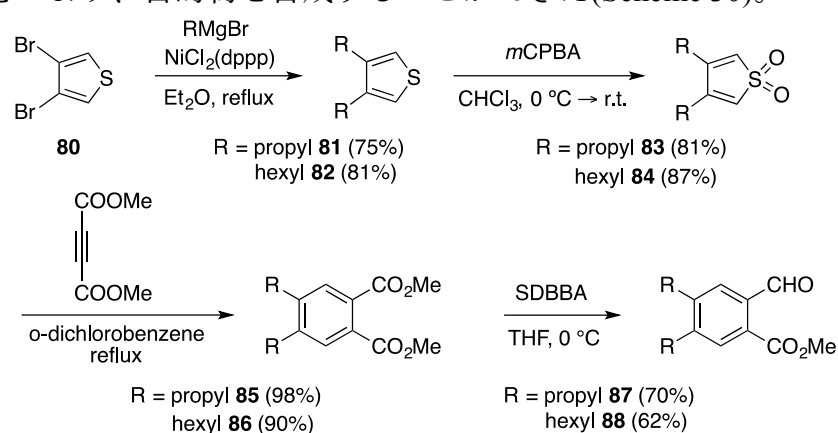
dye	短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	開放電圧 V_{oc} (V)	曲線因子 FF	光電変換効率 η (%)
40	12.21	0.66	0.70	5.61
60	12.05	0.68	0.69	5.66
61	10.96	0.66	0.70	5.09

Figure 26

3-3-5 性能評価 3

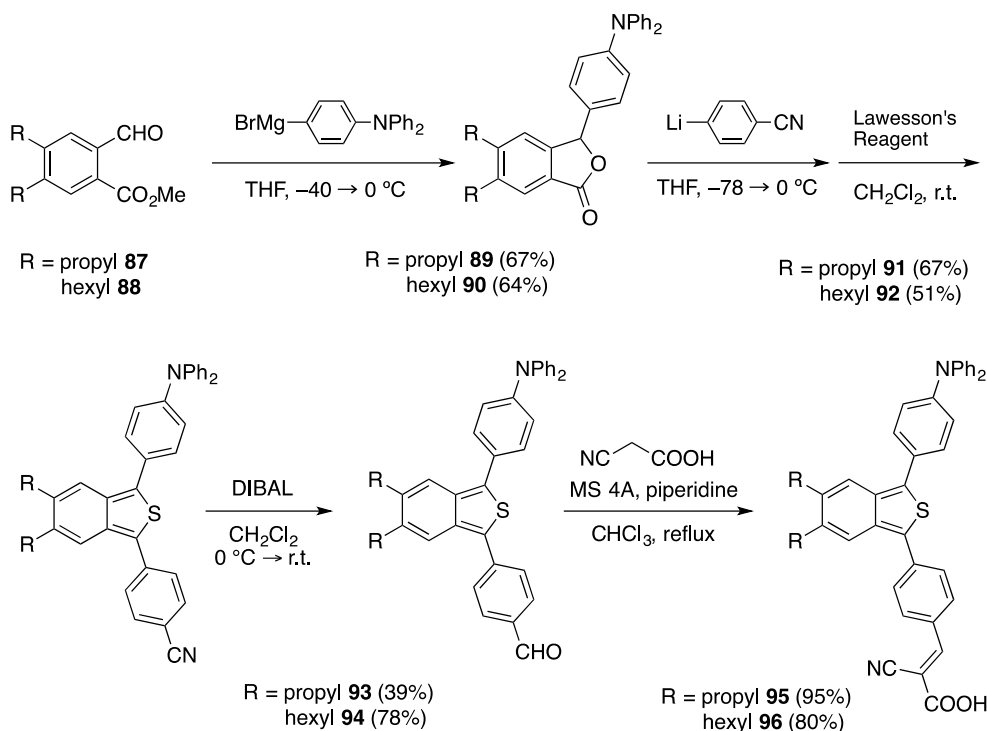
これら結果を踏まえ、酸化チタン表面からより近い位置にアルキル鎖を導入するための分子を新たに設計した。すなわち、出発原料であるオルトホルミル安息香酸メチルにアルキルを導入した基質を合成することができれば、同じ合成手法で容易に合成できるものと考えた。

まず、ジブロモチオフェンを出発物質として、Ni 触媒を用いたクロスカップリング反応によりアルキル鎖の導入した後、*m*CPBA による酸化反応を行いチオフェンジオキシドが収率良く得られた。次に、これとアセチレンジカルボン酸エステルとの[4+2]環付加反応に続く、別途調製した DIBAL と ^tBuONa の選択的に一箇所のエステル部位の還元反応により、目的物を合成することができた(Scheme 30)。



Scheme 30

このようにアルキル鎖が導入されたオルトホルミル安息香酸メチルを合成することができたので、同様の合成手法を用いて色素分子の合成を行ったところ良好な収率で目的の分子を合成することができた。



Scheme 31

同時に、アルキル鎖をイソベンゾチオフェン骨格とドナー部位に導入した色素分子も、同様の手法を用いて合成した(Figure 27)。

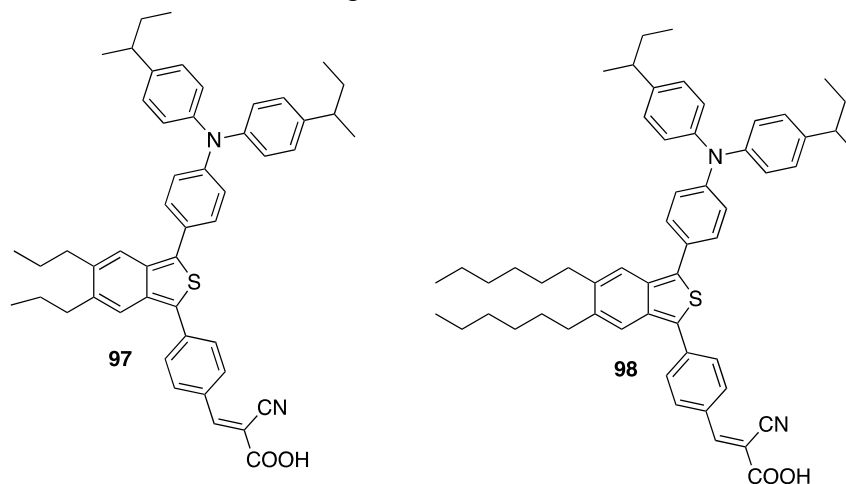


Figure 27

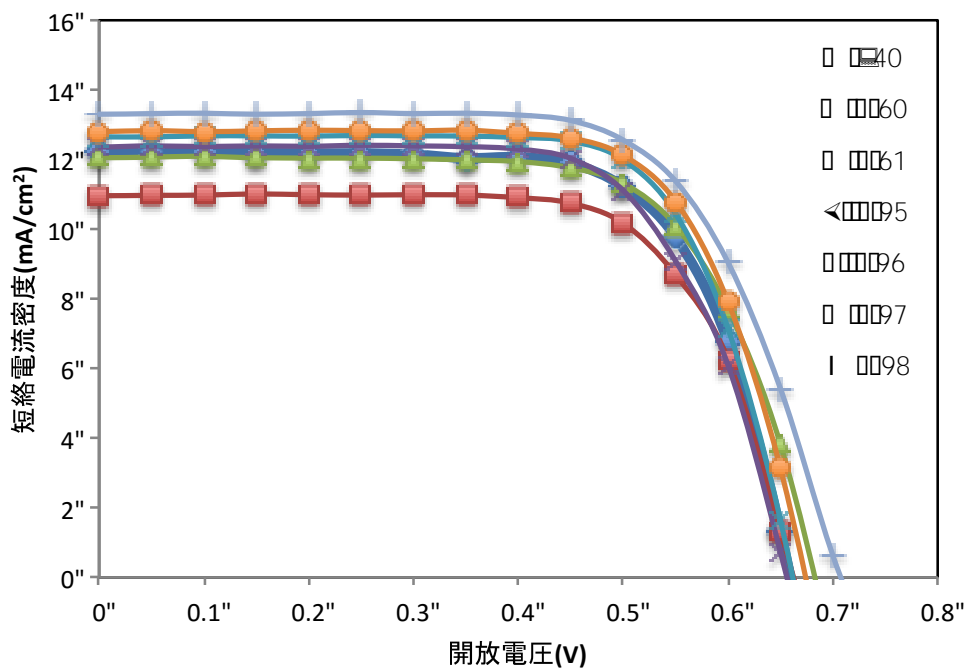
これら一連の色素分子の基礎特性と太陽電池測定をまとめた。まず、紫外可視吸収スペクトルにおいては、アルキル鎖を導入した位置と数によって変化することが分かった。特に、ドナーと π スペーサーに導入した分子 80 や 84 は、無置換体のものと比べて、約 30 nm も長波長シフトした。一方、吸収端は有為な差は見られなかった。また、サイクリックボルタンメトリー測定と紫外可視吸収スペクトルより見積もった HOMO の準位はアルキル鎖の導入に伴い、0.2–0.11 eV 上がった。おそらく、アルキ

ル鎖が弱い電子供与性基として振る舞いが、多くなればなるほどその効果が現れたものと考えている(Table 7)。

Table 7

dye	λ_{\max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_{0-0} (eV)	E_{pa} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
40	476	580	2.14	0.31	-5.11	-2.97
60	484	580	2.14	0.26	-5.06	-2.92
61	490	600	2.07	0.26	-5.06	-2.99
95	496	595	2.08	0.22	-5.02	-2.94
96	497	595	2.08	0.26	-5.06	-2.98
97	497	595	2.08	0.20	-5.00	-2.92
98	505	600	2.07	0.20	-5.00	-2.93

最後に、太陽電池特性を調べた結果、ドナーとして *n*-ブチル基と π スペーサーにヘキシル基を導入した基質 84 が、短絡電流密度 $J_{sc} = 13.30 \text{ mA/cm}^2$ 、開放電圧 $V_{oc} = 0.71$ 、曲線因子 $FF = 0.67$ 、光電変換効率 6.28%を示した。これは、アルキル基を導入していない基質と比べて、約 0.7%変換効率が向上した。これは、短絡電流密度が 1.1 mA/cm^2 も向上したことから、アルキル基の導入により電荷再結合を制御できたものと考えている。また、アルキル鎖の短いブチル基を用いた基質 80 に比べると向上していることがわかるため、これはアルキル鎖の長さにより、立体の嵩高さによるものと考えている(Figure 28)。



dye	短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm ²)	開放電圧 V_{oc} (V)	曲線因子 FF	光電変換効率 η (%)
40	12.21	0.66	0.70	5.61
60	10.96	0.66	0.70	5.09
61	12.05	0.68	0.69	5.66
95	12.36	0.66	0.68	5.55
96	12.65	0.66	0.72	5.99
97	12.80	0.67	0.70	6.06
98	13.30	0.71	0.67	6.28

Figure 28

以上述べたように、イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤にして、D- π -A型イソベンゾヘテロールの合成ができた。さらに、これら一連の色素分子として用いた機能性材料として色素増感太陽電池の色素分子として利用することができた。キノイド構造を利用して電荷移動を効率良くできる興味深い分子と言える。

引用文献 (第三章)

- 1) G. B. Street, T. C. Clarke, *IBM J. Res. Dev.* **1981**, 25, 51;
- 2) S. T. Meek, E. E. Nesterov, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2991;
- 3) T. Hamura, R. Nakayama, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1013;
- 4) K. Asahina, S. Matsuoka, R. Nakayama, T. Hamura, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 9773;
- 5) R. Kudo, K. Kitamura, T. Hamura, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 25;
- 6) F. Amat-Guerri, E. Lempe, E. A. Lissi, F. J. Rodriguez, F. R. Trull, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, 93, 49;
- 7) D. Song, S. Cho, Y. Han, Y. You, W. Nam, *Org. Lett.* **2013**, 15, 3582;
- 8) S. Kim, T. Tchikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11707.
- 9) A) J. M. Aubry, J. Rigaudy, N. K. Cuong, *Photochem. Photobiol.* **1981**, 33, 149; b) J. M. Aubry, J. Rigaudy, N. K. Cuong, *Photochem. Photobiol.* **1981**, 33, 155;
- 10) C. Pramanik, Y. Li, A. Singh, W. Lin, J. Hodgson, J. B. Briggs, S. Ellis, P. Müller, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 2193;
- 11) M. Gratzel *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5973;

結語

本論文は、「キノイド型 π 共役系ユニットを用いた新反応開発と機能性分子の創製」と題し、潜在的に高い反応性を示すイソベンゾフランを利用した新規 π 共役系分子の合成および、その特徴的なキノイド型構造に基づく機能性材料への展開を図ったものである。

第一章では、「イソベンゾフラントリマーを利用した多重環付加反応の開発」について述べた。すなわち、ベンザインの三量化反応により得られるイソベンゾフラントリマーをコア分子とするキノン類との環付加反応により、巨大な円盤状 π 共役分子の合成に成功した。この方法は柔軟性に優れ、望みの芳香環や官能基を適切に導入することを示した。

第二章では、「芳香族ポリケトン化合物を正極活物質に用いるリチウム二次電池への展開」について述べた。すなわち、前章で合成した円盤状分子である芳香族ポリケトンを二次電池の正極活物質として利用し、その特性について調べた。その結果、理論容量よりも高い値を示し、電池として優れた性能を持つことが分かった。その理由については未解明であるが、新たな有機正極活物質の開発においての分子設計指針を示すことができた。

第三章では、「イソベンゾフランのワンポット合成法を基盤としたイソベンゾヘテロールの合成とその応用」について述べた。当研究室で開発したイソベンゾフランのワンポット合成法を利用し、D- π -D、A- π -A、および D- π -A 型の多様な置換形式を持つイソベンゾヘテロールの系統的な合成法を開発した。これは、その分子が持つキノイド型構造に由来する特徴を活用した新たな機能性分子の創製を指向したものである。例えば、水溶性イソベンゾヘテロールの合成およびそれらの吸収・発光特性を明らかとした。さらに、D- π -A 型のイソベンゾチオフェンを色素分子として利用した色素増感太陽電池への応用ができた。

以上本論文は、キノイド型 π 共役系ユニットを用いて、これまでない新規 π 共役系分子の創製とその性質の解明および、キノイド分子が持つ独特な性質を明らかとしたものである。これらの結果は、特徴的な反応性や機能性の両側面で有用性の高いキノイド型の分子の新たな合成的価値を示した。以上により、有機 π 電子系化合物の効率的な合成手法の開発と新たな機能性分子の創製として関連分野に対し、十分に寄与するものである。

実験の部

General Experimental Procedures

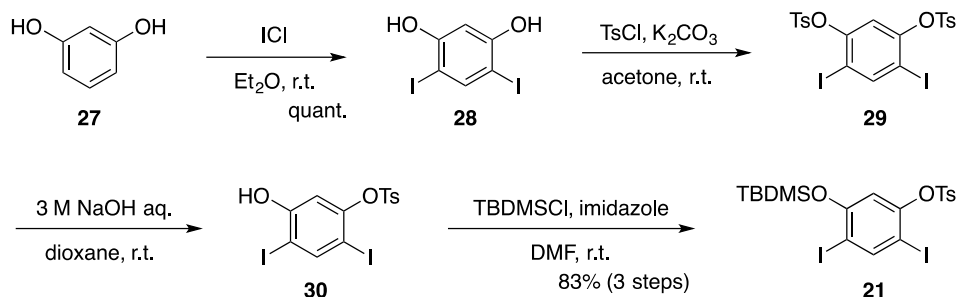
All experiments dealing with air- and moisture-sensitive compounds were conducted under an atmosphere of dry argon. THF, toluene and chlorobenzene (anhydrous; Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) and was used as received.

For thin-layer chromatography (TLC) analysis, Merck pre-coated plates (silica gel 60 F₂₅₄, Art 5715, 0.25 mm) were used. For flash column chromatography, silica gel 60 N (spherical, neutral, 63–210 μm) from Kanto Chemical was used. Silica gel preparative TLC (PTLC) was performed on Merck silica gel 60 PF₂₅₄ (Art 7749).

¹H NMR and ¹³C NMR were measured on a JEOL JNM ECA-300, JEOL JNM ECA-400 and a JEOL JNM ECX-500II spectrometer. Attenuated Total Reflectance Fourier Transformation Infrared (ATR-FTIR) spectra were recorded on a JASCO FT/IR-4200 infrared spectrometer. Photoluminescence spectra were recorded on a JASCO FP-8500 spectrofluorometer. Absolute PL quantum yields were recorded on a Hamamatsu Photonics Quantaaurus-QY. UV-VIS spectra were recorded on a JASCO V-630 spectrophotometer. High resolution mass spectra were obtained with a JEOL The AccuTOF LC-plus JMS-T100LP, JEOL MALDI-TOFMS and Bruker micrOTOF. Melting points (Mp) were measured on an OptiMelt Automated Melting Point System from Stanford research systems and are uncorrected.

Chapter 1

Scheme 4. Preparation of diiodotosylate 21

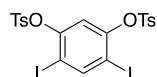


Synthesis of diiodotosylate 21:

To a solution of resorcinol 27 (15.4 g, 140 mmol) in Et₂O (200 mL) was added iodine monochloride (50.0 g, 308 mmol) at 0 °C. After warming up to room temperature for 2 h, the reaction was quenched with sodium sulfite aq. at 0 °C. The products were extracted with EtOAc (X3), and the combined organic extracts were washed with sat. aq. NaHCO₃ and brine, and dried (Na₂SO₄). After the solvents were removed under reduced pressure to give the crude product 28 (50.7 g, quant.).

To a solution of 4,6-diiodoresorcinol 28 (20.2 g, 55.8 mmol) in acetone (140 mL) was added tosylchloride (23.4 g, 123 mmol) and K₂CO₃ (27.0 g, 195 mmol) at room temperature. After 20 h, the reaction mixture was poured into water. The resulting suspension was filtered under vacuum. The solid was washed with water and hexane (0 °C) to give bistosylate 29 (37.2 g). To a solution of 29 (37.2 g) in 1,4-dioxane (200 mL) was added 3 M NaOH aq. (45 mL, 135 mmol) at room temperature. After 28 h, the reaction was quenched with 2 M HCl aq. The products were extracted with EtOAc (X3), and the combined organic extracts were washed with sat. aq. NaHCO₃ and brine, and dried (Na₂SO₄). After the solvents were removed under reduced pressure to give the crude product 30 (32.5 g).

To a solution of 30 (32.5 g) in DMF (50 mL) were added TBDMSCl (10.0 g, 66.3 mol) and imidazole (5.71 g, 83.9 mmol) at room temperature. After 35 min, the reaction was quenched with sat. aq. NaHCO₃. The products were extracted with EtOAc (X3), and the combined organic extracts were washed with brine, dried (Na₂SO₄). After the solvents were removed under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 96/4) to give diiodotosylate 21 (29.1 g, 82.8%, 3 steps) as white solids. Recrystallization from hexane gave 21 as white solids.



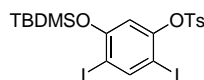
bistosylate 29

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 2.48 (s, 6H), 7.25 (s, 1H), 7.37 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz), 7.81 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz), 8.13 (s, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) 21.8, 89.0, 117.2, 128.9, 130.1, 132.2, 146.3, 148.5, 150.6;

IR (ATR) 3080, 1594, 1449, 1374, 1361, 1344, 1191, 1173, 1136, 1090, 1041, 975, 895, 822, 812, 751, 721, 704 cm⁻¹;

HRMS (ESI) *m/z* *calcd* for C₂₀H₁₆O₆S₂Na [M+Na]⁺ 692.8375, found 692.8363.



diiodotosylate 21

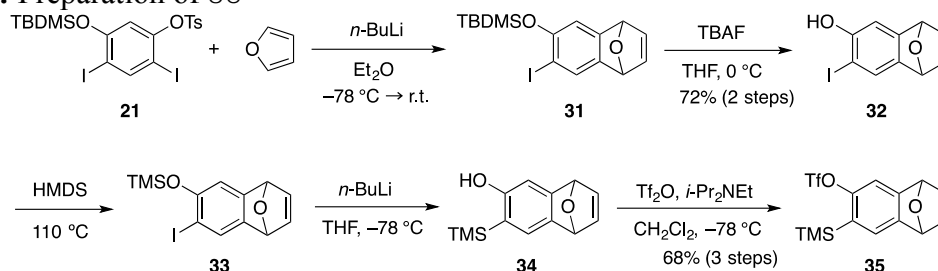
¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 0.27 (s, 6H), 1.04 (s, 9H), 2.45 (s, 3H), 6.86 (s, 1H), 7.33 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 7.78 (d, 2H, *J* = 7.9 Hz), 8.05 (s, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) -4.3, 18.3, 21.8, 25.7, 79.9, 89.3, 112.9, 128.8, 129.9, 132.5, 145.9, 147.6, 150.5, 156.3;

IR (ATR) 2959, 2928, 2882, 2857, 1571, 1459, 1379, 1362, 1276, 1255, 1194, 1180, 1153, 1092, 1039, 1000, 853, 838, 803, 786, 763, 711, 703 cm⁻¹;

HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₁₉H₂₄I₂O₄SSiNa [M+Na]⁺ 652.9152, found 652.9141.

Scheme 5. Preparation of 35



Synthesis of silyltriflate 35:

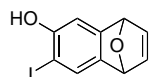
To a mixture of 21 (4.07 g, 6.46 mmol) and furan (2.10 mL, 29.0 mmol) in Et₂O (25 mL) was added *n*-BuLi (1.65 M in hexane, 4.00 mL, 6.60 mmol) at -78 °C. After warming up to room temperature, the reaction was quenched with water. The products were extracted with EtOAc (X3), and the combined organic extracts were washed with brine, dried (Na₂SO₄). After the solvents were removed under reduced pressure to give the crude product 31 (2.69 g, quant.).

To a solution of 31 (2.69 g) in THF (15 mL) was added TBAF (1.0 M in THF, 7.20 mL, 7.20 mmol) at 0 °C. After 30 min, the reaction was quenched with water. The products were extracted with EtOAc (X3), and the combined organic extracts were washed with brine, dried (Na₂SO₄). After the solvents were removed under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 7/3) to give iodophenol 32 (1.34 g, 72.3%, 2 steps) as white solids.

A solution of 32 (1.22 g, 4.26 mol) in HMDS (7.0 mL) was stirred at 110 °C for 1.5 h. After cooled to room temperature, the solvent was removed under reduced pressure to give the crude product 33.

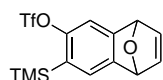
To a solution of crude product 33 in THF (15.0 mL) was added *n*-BuLi (1.65 M in hexane, 3.10 mL, 5.12 mmol) at -78 °C. After 30 min, the reaction was quenched with water. The products were extracted with EtOAc (X3), and the combined organic extracts were washed with brine, and dried (Na₂SO₄). After the solvents were removed under reduced pressure to give the crude product 34.

To a solution of 34 and *N,N*-diisopropylethylamine (1.50 mL, 8.76 mol) in CH₂Cl₂ (15.0 mL) was added trifluoromethanesulfonic anhydride (0.90 mg, 5.35 mmol) at -78 °C. After 25 min, the reaction was quenched with 1 M HCl aq. The products were extracted with EtOAc (X3), and the combined organic extracts were washed with sat. aq. NaHCO₃ and brine, dried (Na₂SO₄). After the solvents were removed under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/acetone = 92/8) to give silyltriflate 35 (1.12 g, 72.1%, 3 steps) as white solids.



iodophenol 32

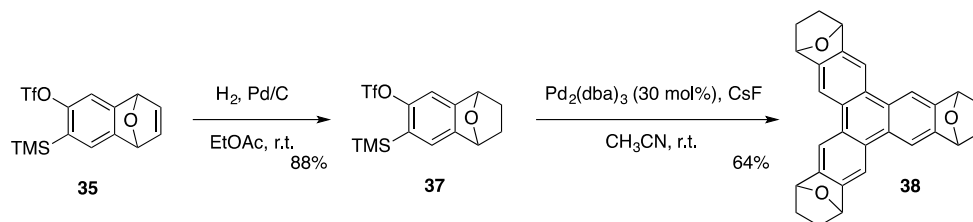
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 5.23 (s, 1H), 5.63–5.65 (m, 2H), 6.97 (s, 1H), 6.98–6.99 (m, 2H), 7.45 (s, 1H);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 79.1, 81.5, 82.1, 109.4, 128.9, 142.2, 142.5, 143.1, 152.2, 152.3;
 IR (ATR) 3267, 3011, 1686, 1616, 1583, 1447, 1397, 1354, 1281, 1235, 1195, 1092, 1026, 985, 952, 868, 846, 742 cm^{-1} ;
 HRMS (DART) m/z calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 286.9569, found 286.9562.
 Mp. 95.3–95.9 $^\circ\text{C}$



silyltriflate 35

^1H NMR (acetone- d_6 , 300 MHz) 0.36 (s, 9H), 5.80 (s, 1H), 5.85 (s, 1H), 7.07–7.12 (m, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.51 (s, 1H);
 ^{13}C NMR (acetone- d_6 , 75 MHz) –0.7, 82.6, 82.9, 113.9, 119.3 (q, $J = 318.9$ Hz), 127.0, 128.5, 143.6, 144.2, 150.4, 153.1, 156.2;
 IR (ATR) 3019, 2957, 1584, 1445, 1416, 1375, 1315, 1281, 1249, 1237, 1208, 1140, 1122, 1101, 1002, 961, 870, 844, 822, 763, 719 cm^{-1} ;
 HRMS (DART) m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{O}_4\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 365.0491, found 365.0503.

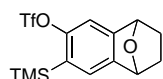
Scheme 7. Preparation of triphenylene 37



Synthesis of triphenylene 38:

A suspension of silyltriflate 35 (360 mg, 0.989 mmol) and 10% Pd/C (96.3 mg, 0.965 mmol) in EtOAc (3.0 mL) was stirred under H_2 at room temperature for 24 h. After changing the atmosphere to Ar, the mixture was filtered through a Celite pad, which was washed with EtOAc. After the solvents were removed under reduced pressure, the crude product was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/acetone = 8/2) to give silyltriflate 37 (319 mg, 88.1%).

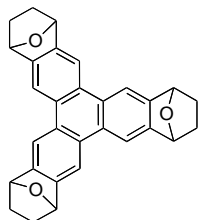
To a mixture of CsF (323 mg, 2.12 mmol) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (30.5 mg, 0.0295 mmol) in CH_3CN (3.0 mL) was added silyltriflate 37 (216 mg, 0.590 mmol) at room temperature. After 24 h, the mixture was filtered through a Celite pad, which was washed with EtOAc. The filtrate was concentrated in vacuo. The residue was purified by PTLC (hexane/EtOAc = 5/5) to give triphenylene 38 (54.3 mg, 63.8%) as white solids.



silyltriflate 37

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 0.36 (s, 9H), 1.37–1.40 (m, 2H), 2.05–2.08 (m, 2H), 5.39 (s, 1H), 5.39 (s, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.37 (s, 1H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) -0.9 , 26.0 , 26.1 , 78.4 , 78.7 , 110.9 , 118.4 (q, $J = 320.1$ Hz), 125.5 , 130.1 , 144.7 , 149.5 , 153.6 ;
 IR (ATR) 2956 , 2901 , 2873 , 1615 , 1577 , 1417 , 1327 , 1275 , 1252 , 1240 , 1208 , 1138 , 1104 , 1030 , 994 , 949 , 897 , 841 , 761 cm^{-1} ;
 HRMS (DART) m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{O}_4\text{SSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 367.0647 , found 367.0660 .



triphenylene 38 (dr 6.0:1)

the underlined data corresponds to the minor isomer's

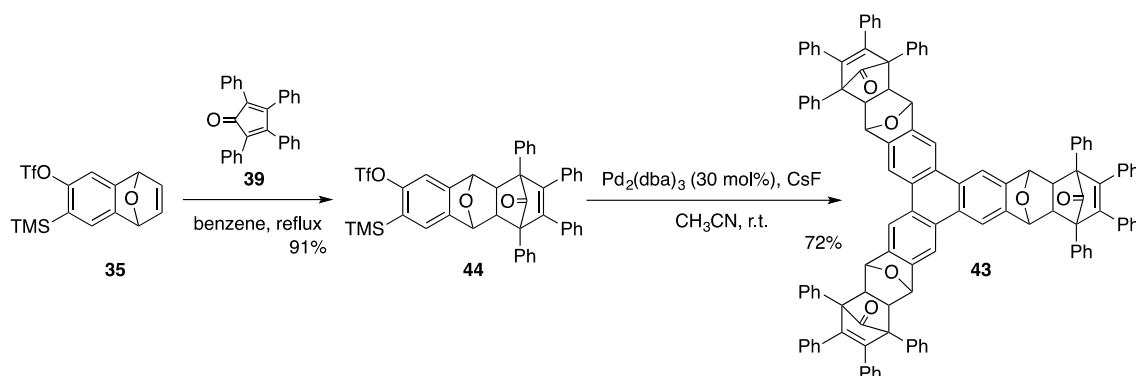
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 1.48 – 1.56 (m, $6\text{H}+\underline{6\text{H}}$), 2.18 – 2.19 (m, $6\text{H}+\underline{6\text{H}}$), 5.62 – 5.63 (m, $6\text{H}+\underline{6\text{H}}$), $\underline{8.38}$ (s, 6H), 8.45 – 8.47 (m, 6H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 27.2 , 79.16 , 79.21 , 112.9 , 112.96 , 113.05 , 113.09 , 128.72 , 128.82 , 128.88 , 128.92 , 144.51 , 144.60 , 144.63 , 144.65 ;

IR (ATR) 3018 , 2952 , 1400 , 1153 , 1653 , 1558 , 1521 , 1473 , 1419 , 1246 , 1285 , 1215 , 1109 , 985 , 908 , 872 , 851 , 752 cm^{-1} ;

HRMS (MALDI) m/z calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_3$ $[\text{M}]^+$ 432.1725 , found 432.1703 .

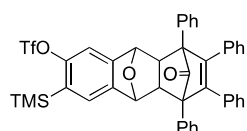
Scheme 9. Preparation of triphenylene 43



Synthesis of triphenylene 43:

A solution of silyltriflate 35 (218 mg, 0.598 mmol) and tetraphenylcyclopentadienone (235 mg, 0.611 mmol) in benzene (7.0 mL) was heated at 80 $^\circ\text{C}$. After 12 h, the mixture was cooled to room temperature, and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/acetone = $9/1 \rightarrow 8/2$) to give silyltriflate 44 (408 mg, 91.2%) as white solids.

To a mixture of CsF (134 mg, 0.882 mmol) and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (16.1 mg, 0.016 mmol) in CH_3CN (12 mL) was added silyltriflate 44 (200 mg, 0.267 mmol) at room temperature. After 24 h, the mixture was filtered through a Celite pad, which was washed with EtOAc. After the solvents were removed under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/acetone = $7/3 \rightarrow 5/5$) to give triphenylene 43 (101 mg, 71.8%) as white solids.



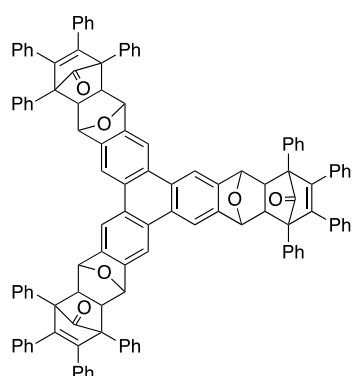
silyltriflate 44

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 0.40 (s, 9H), 3.10 (s, 1H), 3.10 (s, 1H), 5.81 (s, 1H), 5.83 (s, 1H) 6.85–7.02 (m, 10H), 7.27–7.44 (m, 11H), 7.54 (s, 1H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) –0.8, 46.2, 46.4, 64.17, 64.20, 80.7, 81.1, 111.3, 116.3, 118.7 (q, $J = 319.4$ Hz), 125.9, 126.8, 127.42, 127.47, 127.53, 128.28, 128.33, 129.46, 129.50, 129.8, 131.3, 134.86, 134.94, 135.0, 135.2, 138.5, 145.6, 150.2, 153.8, 196.3;

IR (ATR) 3058, 2954, 1775, 1604, 1575, 1497, 1445, 1417, 1382, 1321, 1291, 1242, 1212, 1139, 1107, 1075, 1027, 982, 939, 908, 878, 841, 768, 733 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_5\text{SSiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 771.1824, found 771.1824.



triphenylene 43

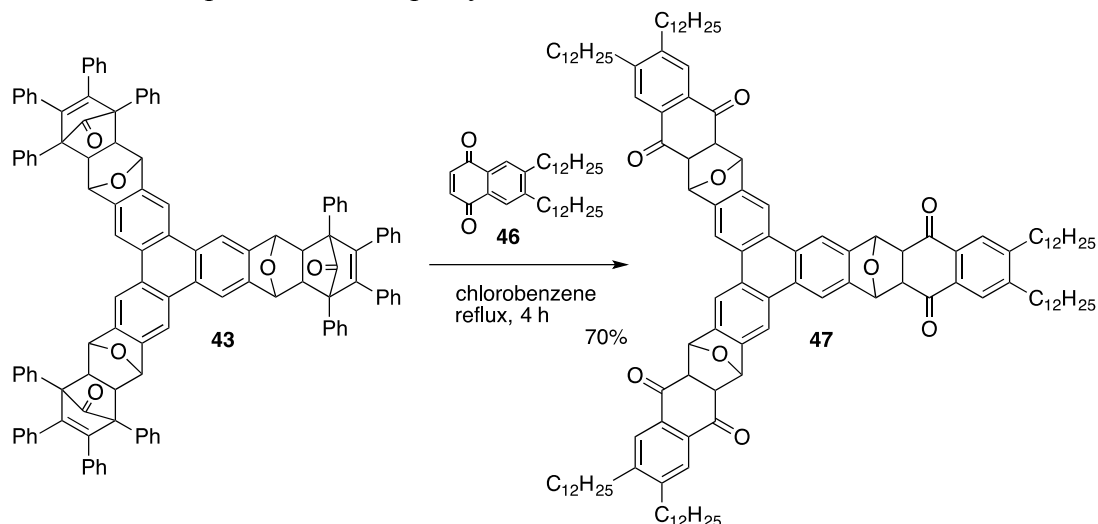
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz) 3.34 (s, 2H), 3.35 (s, 4H), 6.16 (s, 4H), 6.17 (s, 2H), 7.05 (m, 30H), 7.35–7.63 (m, 30H), 8.89 (s, 6H);

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz) 29.8, 47.1, 64.7, 81.7, 114.0, 114.1, 127.0, 127.7, 128.4, 129.58, 129.62, 129.9, 130.0, 135.4, 135.5, 138.84, 138.87, 138.93, 145.9, 196.7;

IR (ATR) 3059, 3033, 2923, 2852, 1777, 1604, 1497, 1444, 1344, 1231, 1184, 1158, 1073, 1025, 983, 954, 921, 910, 857, 841, 820, 789, 771, 746 cm^{-1} ;

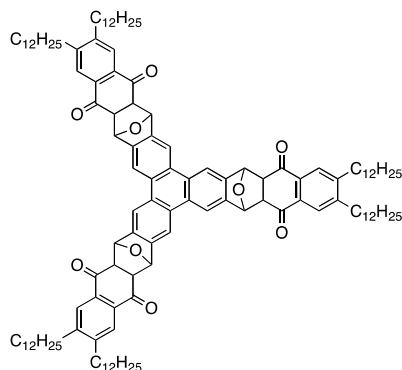
HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{117}\text{H}_{78}\text{O}_6\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 1601.5696, found 1601.5671.

Scheme 13. Preparation of trinaphthylene 47



Synthesis of trinaphthylene 47:

To a mixture of 51 (21.3 mg, 0.0135 mmol) and naphthoquinone 46 (30.1 mg, 0.0608 mmol) in chlorobenzene (3.0 mL) was stirred at reflux. After 4 h, the mixture was cooled to room temperature, and concentrated in vacuo. The residue was purified by PTLC (hexane/Acetone = 8/2) to give triphenylene 47 (17.4 mg, 70.4%, ds. 2.0:1) as orange solids.



triphenylene 47b (including 47d)

the underlined data corresponds to the minor isomer's

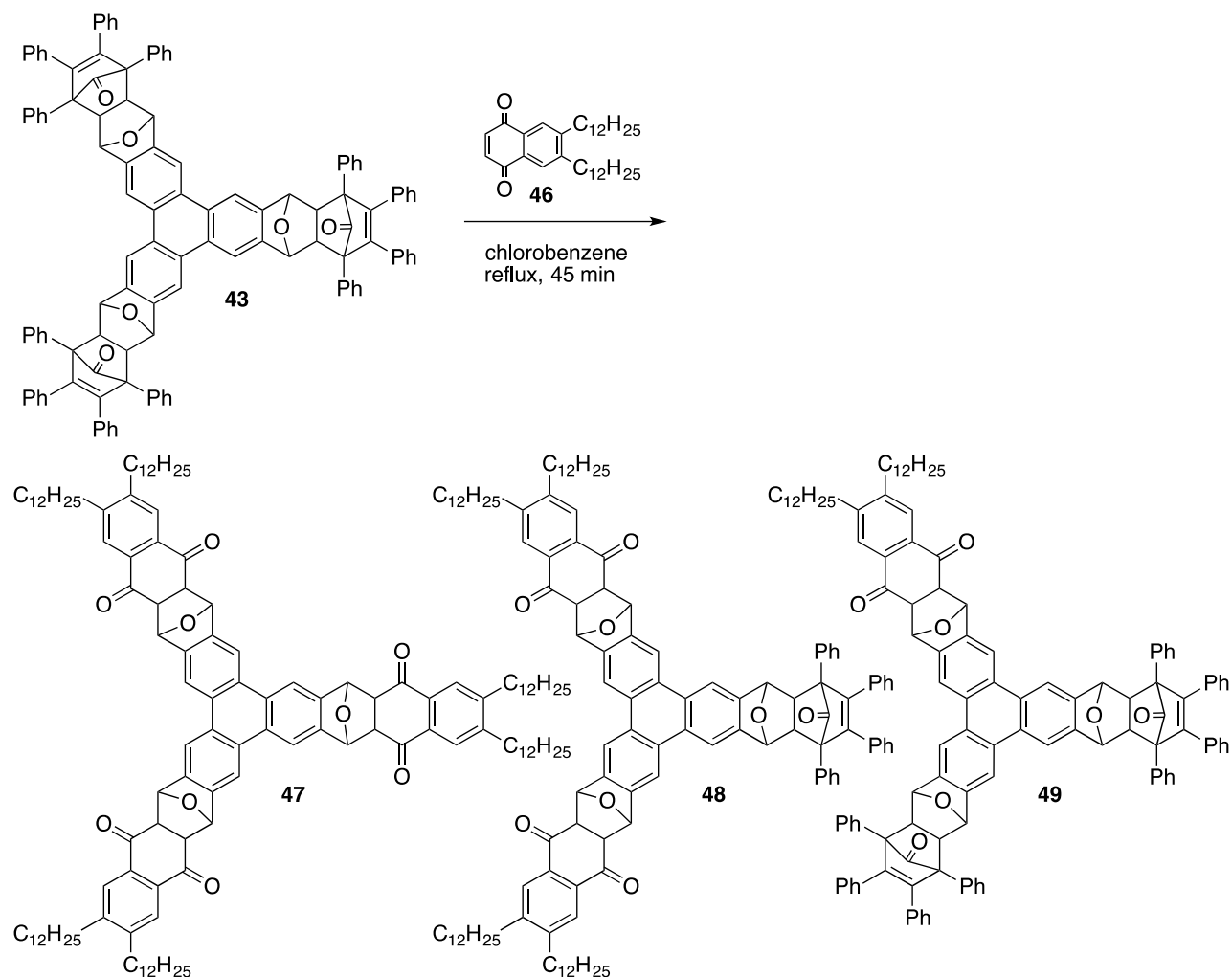
^1H NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) 0.62–1.44 (m, 134H+136H), 1.63–1.68 (m, 4H+2H), 1.86–2.14 (m, 8H+6H), 2.21–2.39 (m, 4H), 2.76–2.80 (m, 4H+2H), 3.08 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 3.13 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 3.83 (dd, 2H, $J_1 = 3.6$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz), 3.86 (dd, 2H, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 3.89 (dd, 2H, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 1.6$ Hz), 3.96 (m, 4H), 5.941–5.948 (m, 2H+2H), 5.98–5.99 (m, 4H), 6.023–6.028 (m, 4H), 7.13 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 7.15 (s, 2H), 7.20 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.41 (s, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.96 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 8.05 (s, 2H), 8.09 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.14 (s, 2H), 8.17 (s, 1H), 8.20 (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.47 (s, 1H)

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz) 14.0, 22.8, 29.0, 29.11, 29.16, 29.18, 29.22, 29.41, 29.44, 29.55, 29.62, 29.63, 29.69, 29.76, 29.81, 30.11, 30.18, 20.23, 30.51, 30.55, 30.85, 31.96, 32.02, 32.15, 32.29, 32.50, 32.56, 32.63, 33.04, 50.60, 50.70, 50.85, 50.90, 52.55, 82.28, 82.35, 83.10, 83.16, 83.25, 83.30, 83.34, 85.25, 85.32, 109.1, 114.0, 114.1, 114.3, 115.8, 115.9, 116.2, 116.3, 126.3, 126.4, 126.7, 127.2, 127.7, 128.7, 128.8, 128.9, 128.98, 129.03, 129.07, 129.12, 129.17, 131.4, 132.0, 132.18, 132.24, 132.68, 132.74, 133.1, 133.3, 140.9, 141.2, 141.3, 141.5, 142.1, 143.7, 143.8, 147.8, 147.96, 148.03, 148.1, 148.3, 148.4, 149.2, 194.5, 194.58, 194.63, 194.7;

IR (ATR); 2919, 2850, 1677, 1596, 1465, 1303, 1278, 1198, 1155, 1100, 1050, 998, 951, 854, 790, 759, 720 cm^{-1} ;

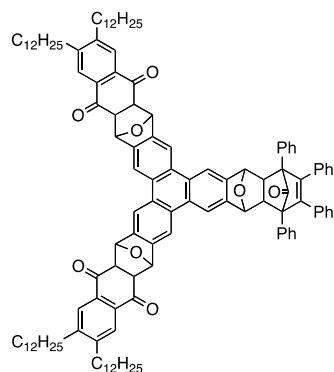
HRMS (MALDI) m/z *calcd for* $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_3$ [$\text{M}-3(\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_2)$] $^+$ 348.0781, found 348.0781.

Scheme 14. Preparation of triphenylenes 47, 48, 49



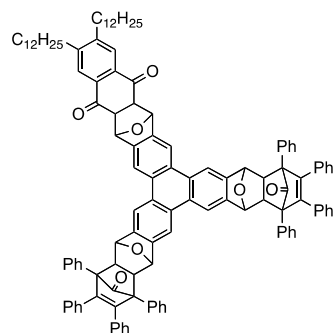
Synthesis of 47, 48, 49:

A solution of 43 (200 mg, 0.127 mmol) and naphthoquinone 46 (494 mg, 0.409 mmol) in chlorobenzene (4.0 mL) was heated at 150 °C. After 45 min, the mixture was cooled to room temperature, and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/acetone = 98:2) to give 49 (35.7 mg, 18.0%), 48 (99.8 mg, 44.9%), 47 (55.6 mg, 23.9%).



triphenylene 48

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 0.84–1.28 (m, 92H), 1.93–2.23 (m, 8H), 3.17 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 3.21 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 3.91 (dd, 2H, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz), 3.94 (dd, 2H, $J_1 = 4.0$ Hz, $J_2 = 2.0$ Hz), 5.97 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 6.05–6.08 (m, 4H), 6.93–7.06 (m, 10H), 7.22–7.58 (m, 14H), 8.14 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.41 (s, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 14.1, 22.7, 29.0, 29.1, 29.29, 29.31, 29.33, 29.37, 29.47, 29.52, 29.54, 29.58, 29.63, 29.66, 29.69, 30.1, 30.16, 30.18, 31.89, 31.92, 32.23, 32.31, 32.36, 47.1, 47.2, 50.5, 50.65, 50.69, 64.2, 64.5, 81.3, 81.4, 82.9, 83.0, 83.13, 83.15, 113.4, 113.7, 115.6, 115.7, 116.16, 116.21, 126.4, 126.5, 126.67, 126.71, 126.8, 127.5, 127.6, 128.4, 128.5, 128.65, 128.70, 129.01, 129.04, 129.07, 129.10, 129.56, 129.62, 129.90, 129.96, 131.89, 131.94, 132.2, 135.05, 135.14, 135.3, 135.4, 138.5, 138.8, 141.0, 141.1, 141.2, 141.3, 145.7, 145.8, 148.16, 148.18, 148.2, 148.5, 194.56, 194.59, 194.9, 195.0, 196.4; IR (ATR) 3019, 2924, 2852, 1777, 1676, 1596, 1497, 1466, 1345, 1305, 1275, 1215, 1200, 1099, 1072, 1026, 954, 854, 698 cm^{-1} ; HRMS (MALDI) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_3$ [$\text{M}-2(\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_2)-\text{C}_{30}\text{H}_{22}-\text{CO}$] $^+$ 348.0781, found 348.0771.

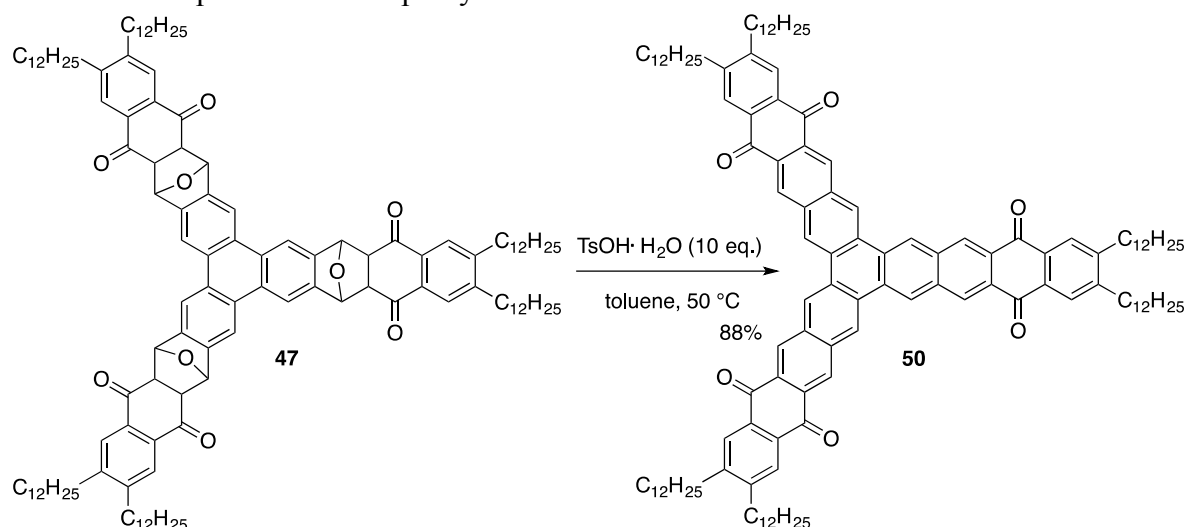


triphenylene 49

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.83–1.26 (m, 46H), 2.00–2.26 (m, 4H), 3.22–3.30 (m, 4H), 3.94–4.03 (m, 2H), 6.02–6.15 (m, 6H), 6.95–7.05 (m, 20H), 7.29–7.60 (m, 22H), 8.38–8.65 (m, 6H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 32.8, 41.4, 47.9, 48.0, 48.1, 48.4, 49.0, 50.7, 51.2, 66.1, 66.4, 66.5, 66.6, 69.6, 83.1, 83.2, 83.3, 83.6, 100.4, 100.5, 102.0, 102.2, 132.1, 132.3, 132.7, 132.9, 134.9, 135.0, 145.4, 145.5, 145.7, 146.4, 147.1, 147.3, 148.0, 148.5, 148.8, 150.9, 151.0, 151.2, 154.0, 154.1, 154.2, 154.5, 157.3, 157.4, 157.8, 160.0, 160.1, 164.5, 164.6, 164.7, 164.8, 167.0, 167.2, 213.5, 213.7, 215.2; IR (ATR); 2925, 2852, 1776, 1682, 1598, 1457, 1445, 1302, 1276, 1220, 1072, 1026, 983, 953, 920, 855, 841, 772, 695 cm^{-1} ;

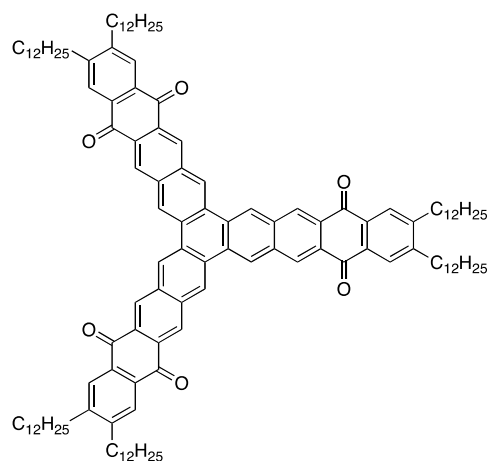
HRMS (MALDI) m/z *calcd* for $C_{24}H_{12}O_3$ $[M-C_{34}H_{54}O_2-2(C_{30}H_{22})-2CO]^+$ 348.0781, found 348.0764.

Scheme 16. Preparation of trinaphthylene 48



Synthesis of trinaphthylene 50:

To a solution of 47 (65.8 mg, 0.0359 mmol) in toluene (2.0 mL) was added TsOH · H₂O (68.4 mg, 0.359 mmol) at room temperature. The reaction mixture was stirred at 50 °C for 7 h. The reaction was quenched with sat. aq. NaHCO₃. The products were extracted with CHCl₃ (X3), and the combined organic extracts were dried (Na₂SO₄), then concentrated in vacuo. The residue was purified by PTLC (EtOAc) to give trinaphthylene 50 (56.2 mg, 87.8%) as orange solids.



trinaphthylene 50

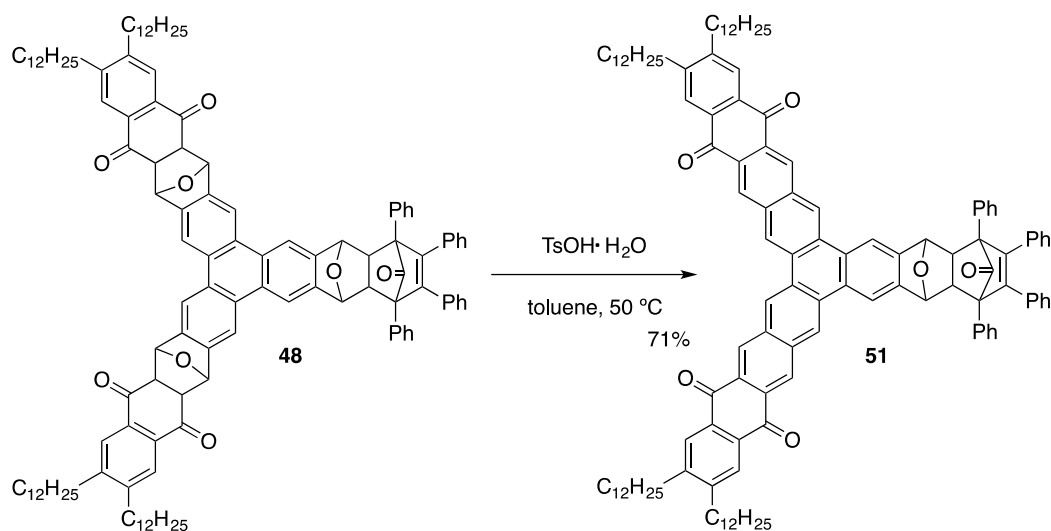
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 50 °C) 0.91–0.95 (m, 18H), 1.33–1.49 (m, 120H), 2.26 (m, 12H), 7.62 (br. s, 6H), 7.79 (br. s, 6H), 7.95 (br. s, 6H);

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, 50 °C) 14.1, 22.7, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.3, 30.6, 32.0, 32.8, 124.3, 127.2, 128.7, 129.0, 129.9, 131.8, 132.8, 147.3, 180.9;

IR (ATR) 2921, 2852, 2360, 1676, 1589, 1458, 1425, 1371, 1337, 1292, 1188, 1149, 987, 932, 865, 738 cm⁻¹;

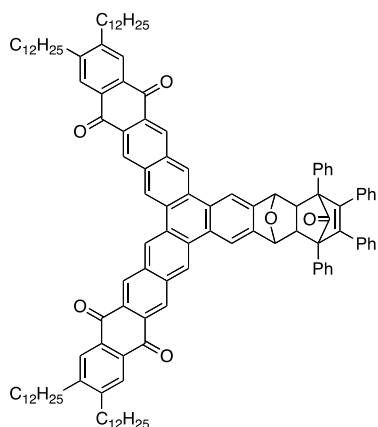
HRMS (MALDI) m/z *calcd* for $C_{126}H_{168}O_6$ $[M]^+$ 1777.2835, found 1777.2939.

Scheme 17. Preparation of triphenylene 51



Synthesis of triphenylene 51:

To a solution of 48 (106mg, 0.0608 mmol) in toluene (3.0 mL) was added TsOH · H₂O (114 mg, 0.601 mmol) at room temperature. The reaction mixture was stirred at 50 °C for 5 h. The reaction was quenched with sat. aq. NaHCO₃. The products were extracted with CHCl₃(X3), and the combined organic extracts were dried (Na₂SO₄), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (acetone → Hexane/CHCl₂ = 5/5) and GPC to give triphenylene 51 (74.3mg, 71.2%) as orange solids.



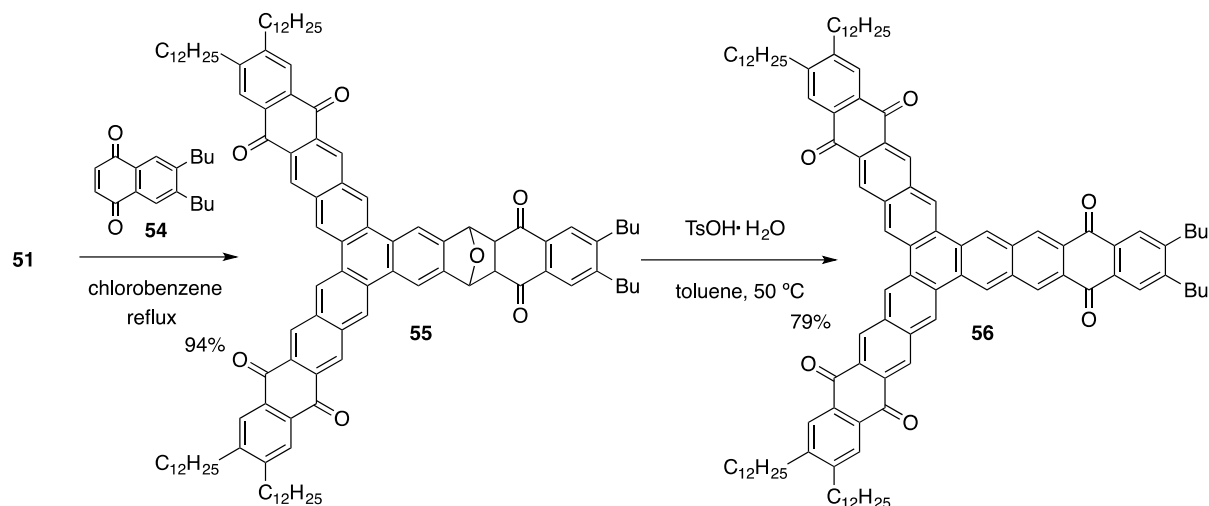
triphenylene 51

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 50 °C) 0.89–0.92 (t, 12H, *J* = 8.0 Hz), 1.30–1.58 (m, 80H), 2.40–2.54 (m, 8H), 3.27 (s, 2H), 6.22 (s, 2H), 7.05–7.10 (m, 10H), 7.27 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.40 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz), 7.56 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz), 7.78 (s, 2H), 7.86 (s, 2H), 8.36 (s, 2H), 8.40 (s, 2H), 8.45 (s, 2H), 8.48 (s, 2H), 8.58 (s, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, 50 °C) 14.1, 22.7, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.0, 30.3, 30.5, 32.0, 32.86, 32.91, 47.3, 64.6, 81.7, 114.5, 124.4, 124.7, 126.9, 127.3, 127.4, 127.6, 127.7, 128.4, 129.1, 129.2, 129.8, 130.0, 130.1, 130.2, 130.8, 132.0, 132.6, 133.2, 135.4, 135.6, 139.0, 147.8, 147.9, 148.1, 181.8, 181.9, 196.3;

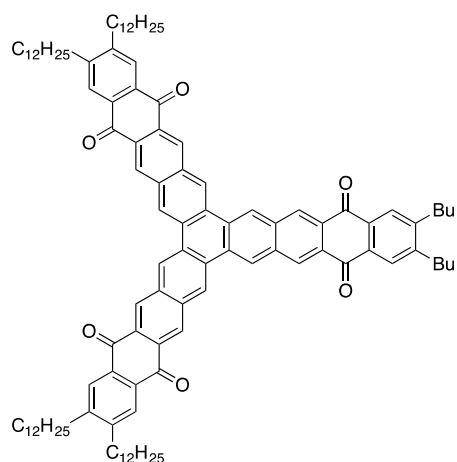
IR (ATR) 2923, 2852, 1777, 1675, 1592, 1460, 1423, 1372, 1337, 1293, 1192, 1151, 985, 930, 861, 786, 759, 750, 740, 696 cm^{-1} ;
HRMS (MALDI) m/z calcd for $\text{C}_{123}\text{H}_{139}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1713.0600, found 1713.0528.

Scheme 19. Preparation of triphenylene 56



To a mixture of 51 (74.3 mg, 0.00434 mmol) and naphthoquinone 54 (15.0 mg, 0.0555 mmol) in chlorobenzene (3.0 mL) was stirred at reflux. After 3 h, the mixture was cooled to room temperature, and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (Acetone \rightarrow Hexane/ CHCl_2 = 5/5) to give triphenylene 55 (63.8mg, 93.5%) as orange solids.

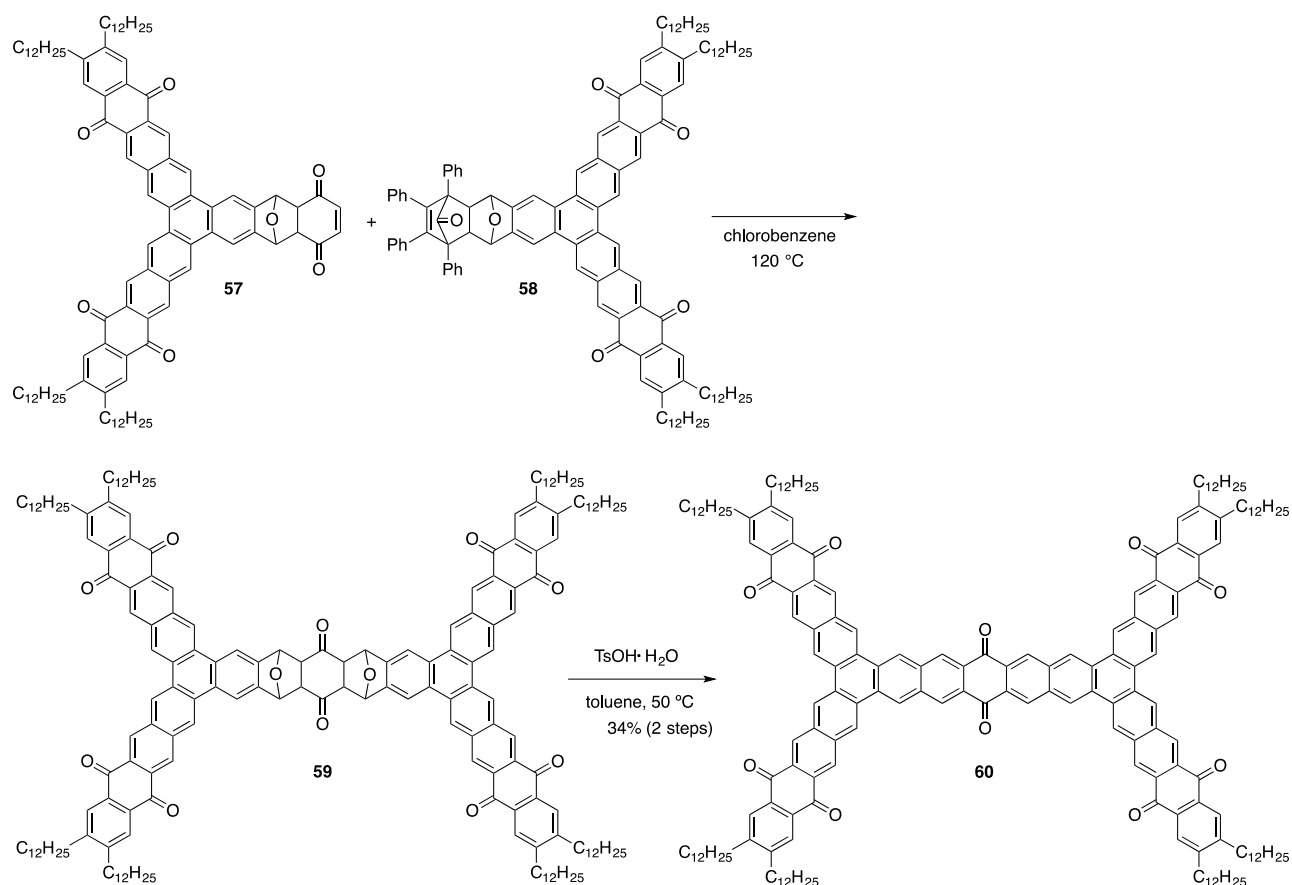
To a solution of 55 (63.8mg, 0.0406 mmol) in toluene (3.0 mL) was added $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (23.9 mg, 0.126 mmol) at room temperature. The reaction mixture was stirred at 50 $^\circ\text{C}$ for 3 h. The reaction was quenched with sat. aq. NaHCO_3 . The products were extracted with CHCl_3 (X3), and the combined organic extracts were dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (EtOAc \rightarrow Hexane/ CHCl_2 = 5/5) and GPC to give triphenylene 56 (49.6mg, 78.6%) as orange solids.



triphenylene 56

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 50 °C) 0.90–0.94 (m, 18H), 1.30–1.42 (m, 106H), 2.16 (m, 12H), 7.49 (m, 4H), 7.70 (m, 2H);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 50 °C) 13.9, 14.04, 22.7, 23.0, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 30.2, 30.3, 32.0, 32.2, 32.3, 32.7, 123.98, 124.01, 124.04, 127.0, 128.5, 128.7, 129.7, 131.6, 132.5, 147.1, 180.6;
IR (ATR, cm^{-1}) 2922, 2852, 1675, 1589, 1559, 1457, 1423, 1371, 1290, 1220, 1187, 1149, 988, 931, 864, 772, 737;
HRMS (MALDI) m/z *calcd* for $\text{C}_{110}\text{H}_{137}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1554.0410, found 1554.0477.

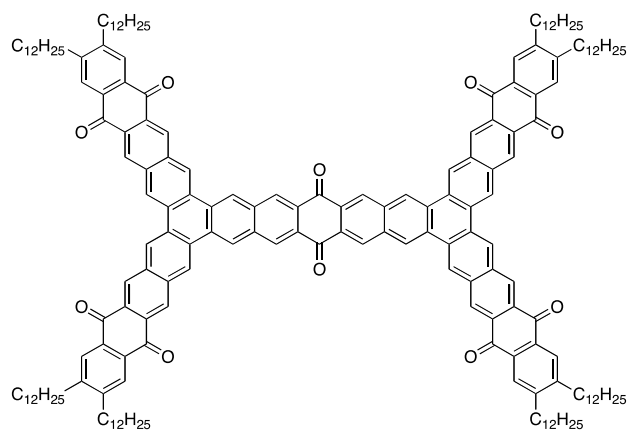
Scheme 20. Preparation of pentacenequinone 60



Synthesis of pentacenequinone 60:

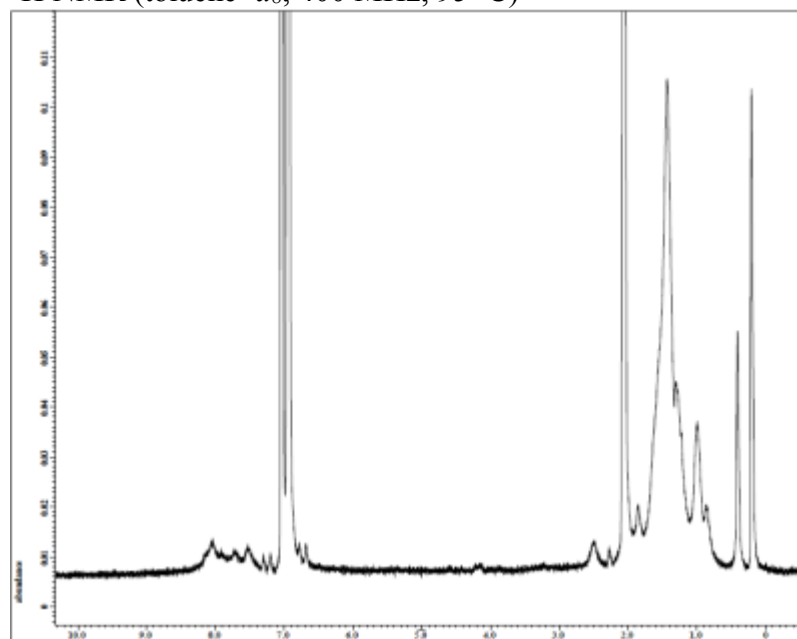
To a solution of 57 (4.0 mg, 0.0028 mmol) in chlorobenzene (1.5 mL) was added 58 (3.6 mg, 0.0021 mmol) was stirred at 120 °C. After 5.5 h, the mixture was cooled to room temperature, and concentrated in vacuo. The residue was purified by PTLC (hexane/EtOAc = 7/3) to give 59.

To a solution of 59 in toluene (1.5 mL) was added TsOH · H₂O (9.2 mg, 0.048 mmol) at room temperature. The reaction mixture was stirred at 50 °C for 3 h, the reaction was quenched with sat. aq. NaHCO₃. The products were extracted with CH₂Cl₂ (X3), dried (Na₂SO₄), and concentrated in vacuo. The residue was purified by PTLC (EtOAc) to give pentacenequinone 60 (1.9 mg, 34%) as a orange solid.

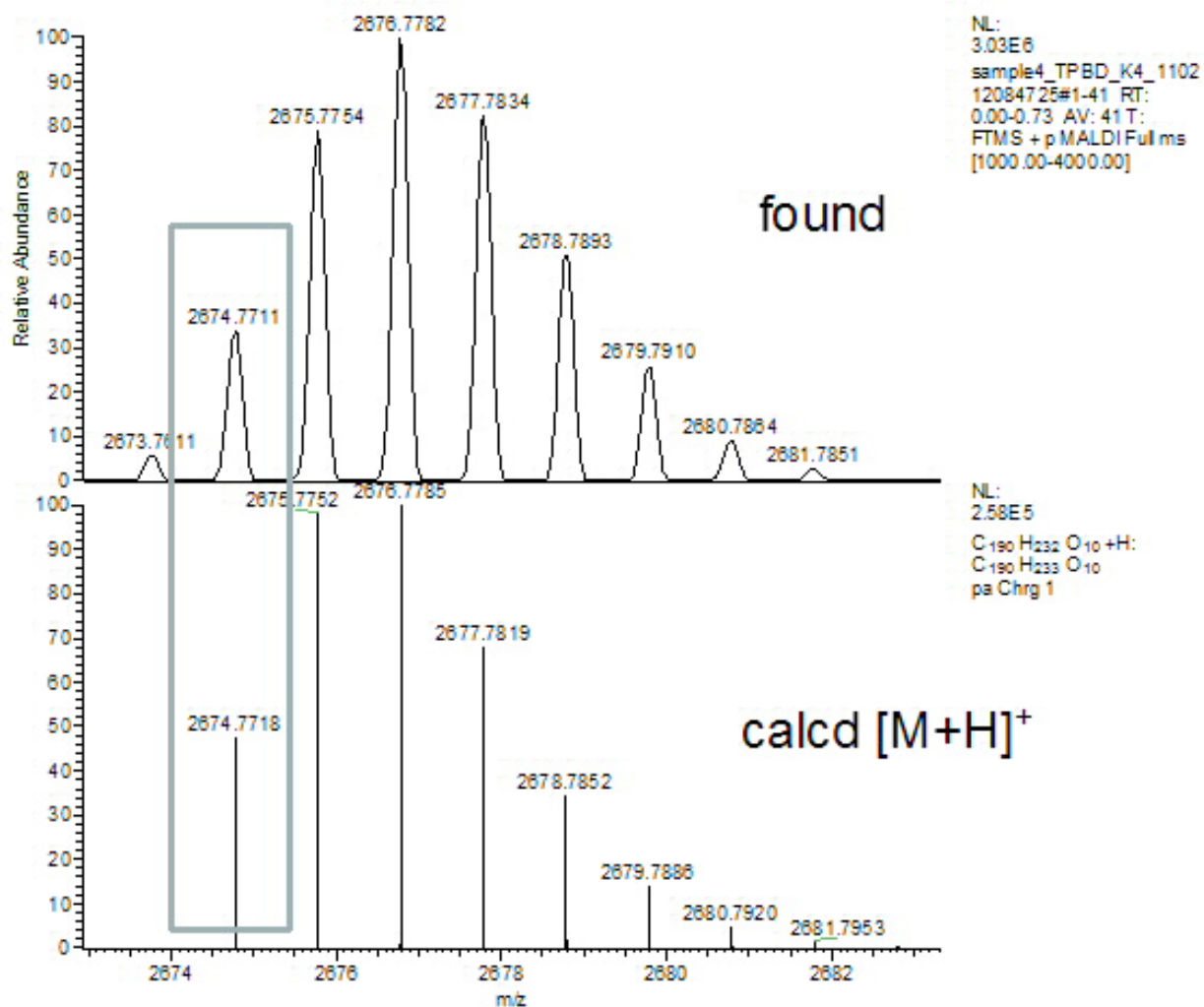


pentacenequinone 60

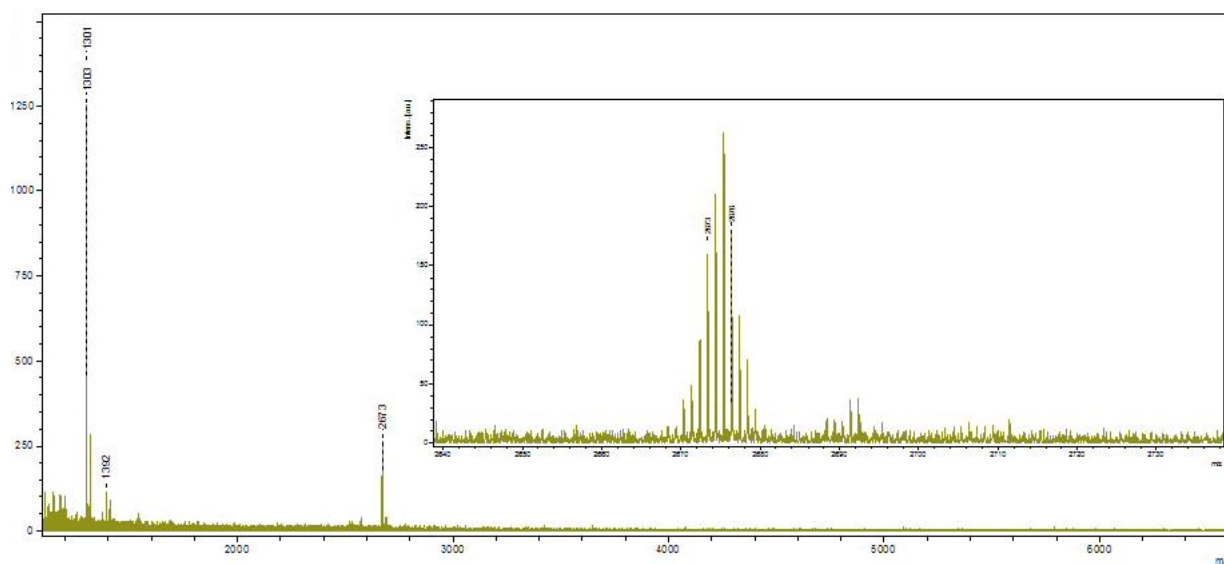
$^1\text{H NMR}$ (toluene- d_8 , 400 MHz, 95 °C)



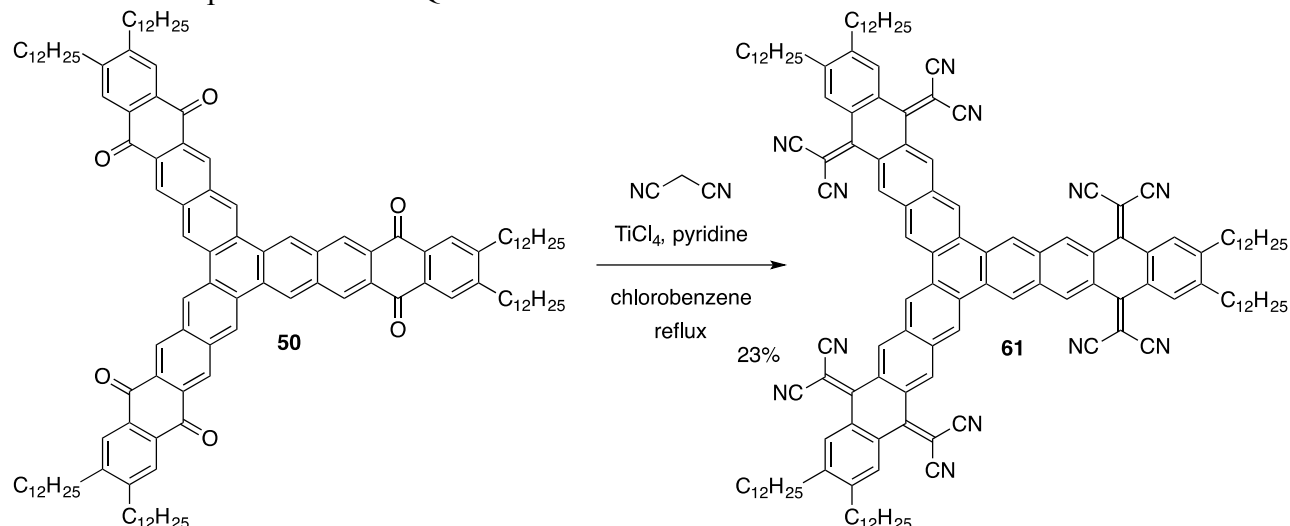
HRMS (MALDI-TOF, matrix:TPBD) m/z *calcd* for $\text{C}_{190}\text{H}_{233}\text{O}_{10}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 2676.7782, found 2676.7785.



MALDI-TOFMS spectrum of pentacenequinone 6O, matrix: DCAQ, pos, reflectron

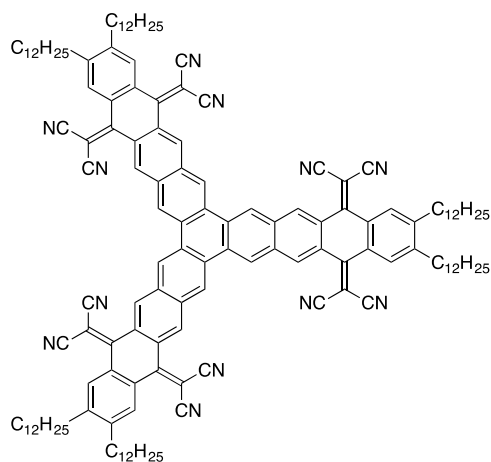


Scheme 14. Preparation of TCNQ 61



Synthesis of TCNQ 61:

To a solution of 50 (60.1 mg, 0.0337 mmol) and malononitrile (33.4 mg, 0.506 mmol) in chlorobenzene (5.0 mL) were added TiCl₄ (0.20 mL, 1.37 mmol) and pyridine (0.55 mL, 5.44 mmol) at 0 °C. The reaction mixture was stirred at 150 °C for 2 h. The reaction was quenched with 1 M HCl. The mixture was filtered through a Celite pad, which was washed with CHCl₃. After the solvents were removed under reduced pressure, the residue was purified by silica-gel flash column chromatography (CHCl₃) to give TCNQ 61 (11.8 mg, 22.7%) as orange solids.



Synthesis of TCNQ 61:

¹H NMR (C₂D₂Cl₄, 400 MHz, 130 °C) 0.95 (m, 18H), 1.39–1.57 (m, 108H), 1.83 (m, 12H), 2.89 (m, 12H), 8.20 (s, 6H), 8.94 (s, 6H), 8.97 (s, 6H);

¹³C NMR (C₂D₂Cl₄, 100 MHz, 130 °C) 13.8, 22.5, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 30.3, 31.8, 33.0, 82.0, 113.5, 114.5, 125.0, 128.2, 128.3, 128.4, 128.8, 131.4, 132.3, 147.3, 160.9;

IR (ATR) 2954, 2923, 2853, 2224, 1539, 1466, 1435, 1306, 1181, 926, 733 cm⁻¹;

HRMS (MALDI) *m/z* calcd for C₁₄₄H₁₆₈N₁₂ [M]⁺ 2065.3532, found 2065.3509.

Chapter 2

Fabrication of Batteries of Polyketon **50**

To fabricate the Li-Polyketon batteries, two kinds of cathodes were prepared as follows:

1. Sheet-type cathode

107 mg of polyketone **50**, 701.3 mg of carbon black (Tokai Carbon), and 198.6 mg of poly(vinylidene fluoride) (Aldrich), in a weight ratio of 1:7:2, respectively, were mixed a mortar and ground for 1 h. The mixture was then suspended in an appropriate amount of *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and stirred for 1 h. The resulting slurry mixture was spread evenly in a thickness of 150 μm onto an aluminum sheet, then dried in vacuo at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 10 h. A sheet-type cathode was obtained by cutting the sheet into a disc with a diameter of 15.95 mm.

2. Pellet-type cathode

108 mg of polyketone **50**, 712 mg of carbon black, and 210 mg of poly(vinylidene fluoride), in a weight ratio of 1:7:2, respectively, were mixed a mortar and ground for 1 h. The mixture

was then suspended in an appropriate amount of *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and stirred for 1 h. The resulting slurry mixture was spread evenly onto an aluminum sheet and cut into a disc with a diameter of 15.95 mm. A pellet-type cathode was obtained by drying the disc in vacuo at 120 °C for 10 h.

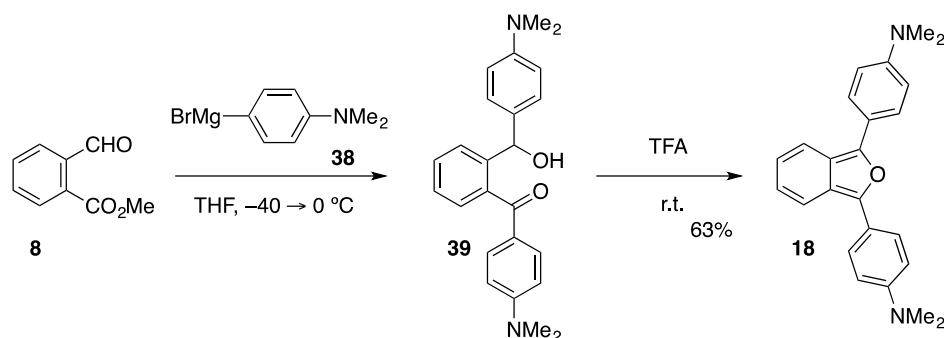
Fabrication of Li-batteries

A Li metal foil with a thickness of 0.2 mm was used for the anode material. Under argon atmosphere, the cathode, anode, and separator (polyolefin film) were placed in a coin-shaped cell (2320-type) with an electrolyte solution composed of 1 M LiPF₆ in a mixed solution of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) (1:1).

The charge/discharge tests of the as-prepared batteries were conducted at a constant current on a Hokuto HJ1001-SM8A charge/discharge device.

Chapter 3

1. Synthesis of Trimethylammonium Iodide



To a solution of *o*-formyl benzoate 8 (50.1 mg, 0.305 mmol) in THF (2.0 mL) was added [*p*-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]magnesium bromide 38 (0.50 M in THF, 2.0 mL, 1.0 mmol) at -40 °C, and the reaction was gradually warmed to 0 °C. After stirring for 2 h, trifluoroacetic acid (0.24 mL, 3.2 mmol) was added to the reaction mixture, and the reaction was further stirred for 30 min at 25 °C. The product was gradually precipitated, and the reaction mixture was filtered to give an orange solid, which were dissolved with CHCl₃,

washed with sat. aq. NaHCO₃ and brine, and dried over Na₂SO₄. Evaporation of solvents gave essentially pure isobenzofuran 18 (68.1 mg, 63%).

R_f 0.30 (hexane/EtOAc = 9/1);

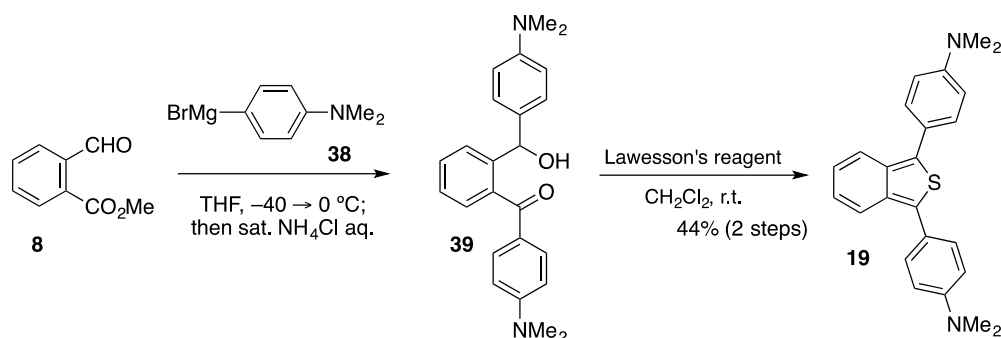
Mp 143–145 °C (hexane/EtOAc);

¹H NMR (*d*₆-acetone, 500 MHz) 3.02 (s, 12H), 6.88–6.93 (m, 6H), 7.78–7.84 (m, 6H);

¹³C NMR (*d*₆-acetone, 125 MHz) 40.4, 113.5, 120.9, 121.0, 121.2, 124.9, 126.2, 143.9, 150.3;

IR (ATR) 2886, 1606, 1509, 1441, 1351, 1168, 1061, 938, 809, 739 cm⁻¹;

HRMS (MALDI, TCNQ matrix) calcd for C₂₄H₂₄N₂O [M]⁺ 356.1883; found 356.1895.



To a solution of *o*-formyl benzoate 8 (164 mg, 1.00 mmol) in THF (5.0 mL) was added [*p*-(*N,N*-dimethylamino)phenyl]magnesium bromide 38 (0.89 M in THF, 3.7 mL, 3.3 mmol) at -40 °C. After gradual warming to 0 °C for 4 h, the reaction was quenched by an addition of H₂O. The products were extracted with EtOAc (×3), and the combined organic extracts were washed with brine. After concentration, the crude ketoalcohol 39 was dissolved in CH₂Cl₂ (5 mL). To this mixture was added Lawesson's reagent (121 mg, 0.300 mmol) at room temperature. After stirring for 1 h, the mixture was concentrated and the products were purified by silica-gel column chromatography (hexane/EtOAc = 95/5) to give isobenzothiophene 19 (165 mg, 44%) as an orange solid.

R_f 0.35 (hexane/EtOAc = 9/1);

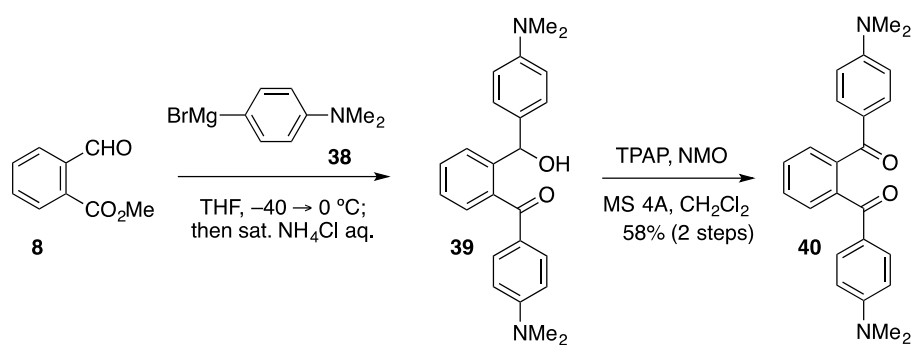
Mp 169–170 °C;

¹H NMR (*d*₆-acetone, 300 MHz) 3.02 (s, 12H), 6.90 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.03 (dd, 2H, *J* = 7.2, 3.0 Hz), 7.54 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.76 (dd, 2H, *J* = 7.2, 3.0 Hz);

¹³C NMR (*d*₆-acetone, 75 MHz) 40.5, 113.7, 122.1, 123.1, 124.3, 130.5, 134.0, 135.3, 151.1;

IR (ATR) 2888, 1600, 1523, 1493, 1441, 1340, 1205, 1167, 1063, 945, 813, 741 cm⁻¹;

HRMS (MALDI, TCNQ matrix) calcd for C₂₄H₂₄N₂S [M]⁺ 372.1655; found 372.1648.



To a solution of *o*-formyl benzoate **8** (82.0 mg, 0.500 mmol) in THF (2.0 mL) was added *p*-(*N,N*-dimethylamino)phenyl magnesium bromide **38** (1.50 M in THF, 1.0 mL, 1.5 mmol) at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. After gradual warming to $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 4 h, the reaction was quenched by an addition of H_2O . The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and the combined organic extracts were washed with brine. The solvents were removed under reduced pressure to give keto alcohol, which was used without further purification.

To a mixture of the crude ketoalcohol **39**, NMO (264 mg, 2.25 mmol), and MS 4A (250 mg) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) was added TPAP (18 mg, 0.051 mmol) at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. After stirring for 4 h at room temperature, the mixture was filtered through a Celite[®] pad. Concentration and purification by silica-gel column chromatography (hexane/acetone = 9/1 \rightarrow 7/3) to give diketone **40** (107 mg, 58%) as white solids.

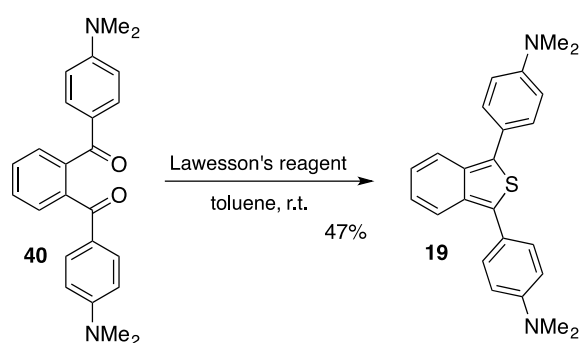
Mp $212.6\text{--}213.5\text{ }^{\circ}\text{C}$;

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 2.96 (s, 12H), 6.52 (d, 4H, $J = 8.5\text{ Hz}$), 7.47–7.55 (m, 4H), 7.62 (d, 4H, $J = 8.5\text{ Hz}$);

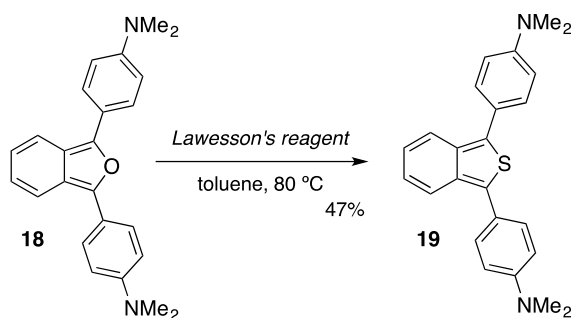
^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 39.8, 110.2, 125.0, 128.7, 129.0, 132.1, 140.5, 153.1, 194.7;

IR (ATR) 2911, 1642, 1581, 1541, 1439, 1377, 1317, 1283, 1191, 1146, 1071, 998, 930, 819, 784, 729 cm^{-1} ;

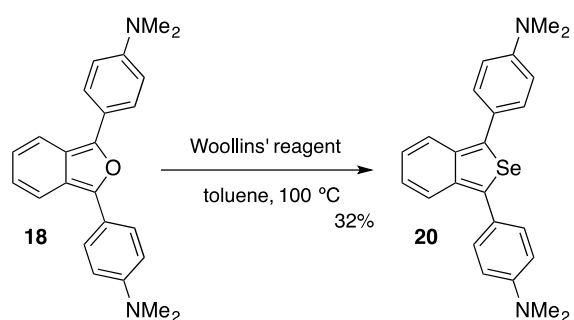
HRMS (ESI) m/z . calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{NaO}_2$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺ 395.1759; found 395.1730.



To a solution of diketone 40 (10.0 mg, 0.0268 mmol) in toluene (1.0 mL) was added Lawesson's reagent (5.8 mg, 0.0143 mmol) at room temperature. After stirring at 80 °C for 1 h, the product was purified by silica-gel column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give isobenzothiophene 19 (4.7 mg, 47%) as orange solids.



To a solution of isobenzofuran 18 (18.3 mg, 0.0513 mmol) in toluene (0.8 mL) was added Lawesson's reagent (7.5 mg, 0.0185 mmol) at room temperature. After stirring at 80 °C for 1 h, the product was purified by silica-gel column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give isobenzothiophene 19 (9.0 mg, 47%) as orange solids.



To a solution of isobenzofuran 18 (28.6 mg, 0.0802 mmol) in toluene (1.0 mL) was added Woollins' reagent (16.0 mg, 0.0300 mmol) at room temperature. After stirring for 4.5 h at 100 °C, the mixture was purified by silica gel column chromatography (hexane/EtOAc = 95/5→9/1) to give isobenzoselenophene 20 (10.7 mg, 32%) as orange solids.

R_f 0.31 (hexane/EtOAc = 9/1);

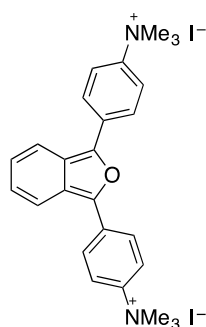
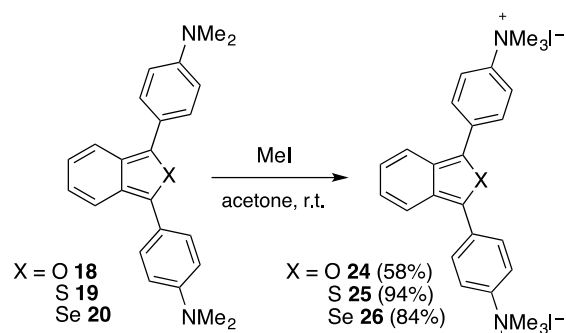
Mp 183–184 °C (EtOAc/hexane);

^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz) 3.02 (s, 12H), 6.84–6.87 (m, 6H), 7.50–7.63 (m, 6H);

^{13}C NMR CDCl₃, 125 MHz) 40.4, 110.3, 112.5, 121.8, 122.8, 130.3, 132.2, 149.6;

IR (ATR) 2922, 1734, 1646, 1591, 1523, 1490, 1439, 1371, 1320, 1290, 1235, 1194, 1147, 1057, 933, 817, 748 cm⁻¹;

HRMS (MALDI, TCNQ matrix) m/z calcd for C₂₄H₂₄N₂Se [M]⁺ 420.1100; found 420.1100.



To a solution of isobenzofuran **18** (45.4 mg, 0.127 mmol) in acetone (2.0 mL) was added MeI (80 μL , 1.28 mmol) at room temperature. After stirring for 72 h at this temperature, the products were filtrated and washed with ice-cold acetone to give ammonium iodide **24** (47.4 mg, 58%) as yellow solids.

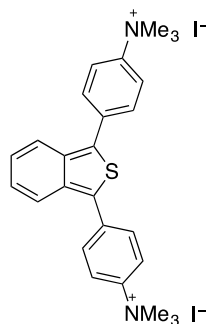
Mp 179 $^{\circ}\text{C}$ (dec);

^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz) 3.69 (s, 18H), 7.27 (dd, 2H, $J = 7.0, 2.5$ Hz), 8.08–8.13 (m, 6H), 8.28 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz);

^{13}C NMR (d_6 -DMSO, 125 MHz) 56.4, 119.9, 121.5, 122.8, 125.8, 127.0, 131.5, 142.4, 145.7;

IR (ATR) 3421, 3011, 1587, 1471, 1373, 1293, 1194, 1110, 935, 836, 742 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{OI}_2\text{N}_2\text{O}$ [$\text{M}-2\text{I}-\text{CH}_3$] $^+$ 371.2123; found 371.2115.



To a solution of isobenzothiophene **19** (36.7 mg, 0.0985 mmol) in acetone (2.0 mL) was added MeI (100 μL , 1.61 mmol) at room temperature. After stirring for 72 h at this

temperature, the products were filtrated and washed with ice-cold acetone to give ammonium iodide 25 (60.6 mg, 94%) as yellow solids.

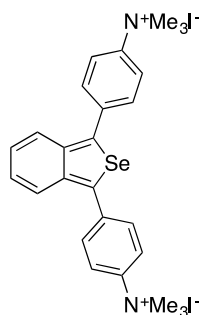
Mp 186 °C (dec);

^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz) 3.73 (s, 18H), 7.35 (dd, 2H, $J = 7.0, 2.5$ Hz), 7.90 (dd, 2H, $J = 7.0, 2.5$ Hz), 8.02 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz), 8.20 (d, 4H, $J = 8.8$ Hz);

^{13}C NMR (d_6 -DMSO, 125 MHz) 56.5, 120.6, 121.8, 125.8, 129.9, 132.2, 134.7, 135.3, 146.4;

IR (ATR) 3435, 3015, 1601, 1517, 1486, 1464, 1395, 1230, 1191, 1129, 928, 839, 744 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{OI}_2\text{N}_2\text{S}$ [$\text{M}-2\text{I}-\text{CH}_3$] $^+$ 387.1895; found 387.1898.



To a solution of isobenzoselenophene 20 (26.9 mg, 0.0641 mmol) in acetone (2.0 mL) was added MeI (120 μL , 1.92 mmol) at room temperature. After stirring for 72 h at this temperature, the products were filtrated and washed with ice-cold acetone to give ammonium iodide 26 (38.0 mg, 84%) as yellow solids.

Mp 176 °C (dec);

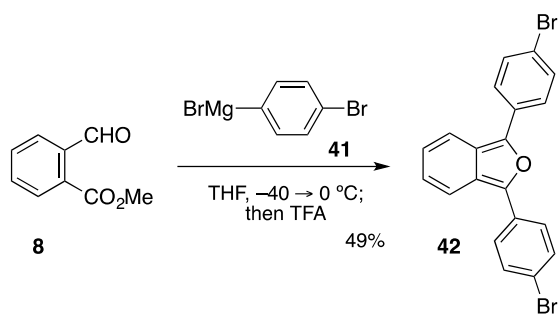
^1H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz) 3.68 (s, 18H), 7.16 (dd, 2H, $J = 7.0, 3.0$ Hz), 7.66 (dd, 2H, $J = 7.0, 3.0$ Hz), 7.90 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz), 8.13 (d, 4H, $J = 9.0$ Hz);

^{13}C NMR (d_6 -DMSO, 125 MHz) 56.4, 120.9, 121.6, 125.2, 130.3, 136.7, 137.5, 141.4, 146.3;

IR (ATR) 3427, 3015, 1599, 1485, 1464, 1411, 1395, 1338, 1287, 1233, 1190, 1129, 1013, 949, 927, 838, 817, 741, 724, 623 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Se}$ [$\text{M}-2\text{I}-\text{CH}_3$] $^+$ 435.1341; found 435.1327.

2. Synthesis of Potassium Carboxylate



To a mixture of magnesium (73.0 mg, 3.00 mmol) and 1,4-dibromobenzene (1.06 g, 4.49 mmol) in THF (6 mL) was added one crystal of iodine. The mixture was heated under reflux for 1 h. A solution of *o*-formate **8** (165 mg, 1.01 mmol) in THF (2.0 mL) was added at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. After gradual warming to room temperature, TFA (700 μL) was added and stirred at

room temperature for 1 h. The reaction was carefully quenched by an addition of NaHCO_3 sat. aq. The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and the combined organic extracts were washed with brine. After concentration, the products were triturated by Et₂O to give isobenzofuran 42 (146 mg, 49%) as brown solids.

R_f 0.61 (hexane/EtOAc = 8/2);

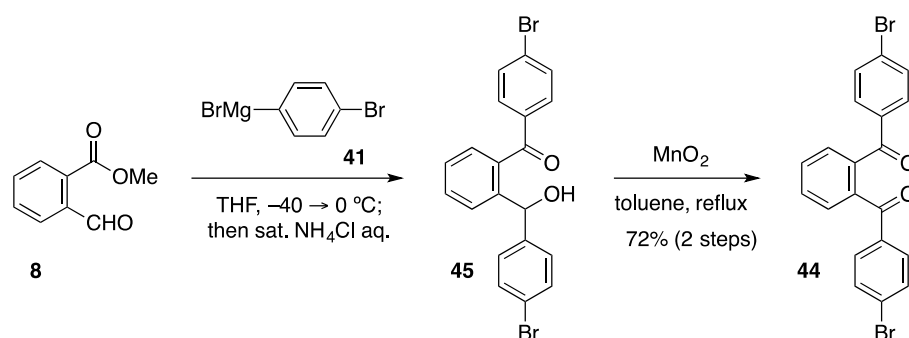
Mp 193–195 °C;

¹H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 7.05 (dd, 2H, $J_1 = 6.9$ Hz, $J_2 = 2.9$ Hz), 7.56–7.61 (m, 4H), 7.74–7.80 (m, 6H);

¹³C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 119.9, 120.8, 122.5, 125.7, 126.1, 130.3, 132.1, 143.1;

IR (ATR) 3047, 1584, 1539, 1486, 1438, 1404, 1291, 1207, 1070, 1004, 971, 940, 824, 814, 772, 742, 733, 705 cm^{-1} ;

HRMS (DART) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 428.9314; found 428.9311.



To a solution of *o*-formyl benzoate 8 (332 mg, 2.02 mmol) in THF (6.0 mL) was added *p*-bromophenyl magnesium bromide 41 (1.0 M in THF, 10.0 mL, 6.34 mmol) at -40 °C. After gradual warming to room temperature for 6 h, the reaction was quenched by an addition of H_2O . The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and the combined organic extracts were washed with brine. After concentration, the crude product was dissolved in toluene (5 mL) and then added MnO_2 (534 mg, 6.13 mmol) at room temperature. After stirring for 0.5 h at reflux, the mixture was filtrated through celite and concentrated, the crude products were purified by silica-gel column chromatography (hexane/EtOAc = 8/2) to give dibromodiketone 45 (643 mg, 72%) as a white solid.

R_f 0.41 (hexane/EtOAc = 8/2);

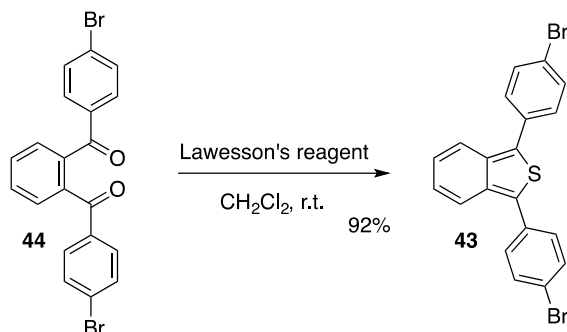
Mp 182–183 °C;

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 7.53–7.66 (m, 12H);

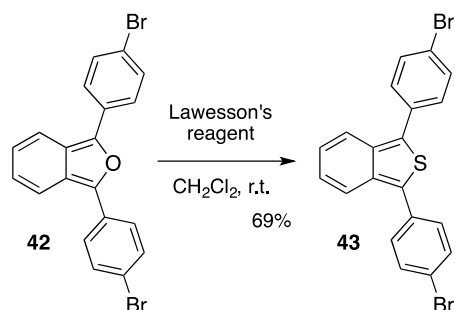
¹³C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) 128.4, 129.6, 130.6, 131.2, 131.7, 135.7, 139.5, 195.4;

IR (ATR) 3306, 3052, 1666, 1653, 1582, 1480, 1395, 1301, 1270, 1220, 1173, 1152, 1069, 1010, 933, 922, 842, 773, 736 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 466.9082; found 466.9060.



To a solution of diketone 44 (307 mg, 0.691 mmol) in toluene (3.0 mL) was added Lawesson's reagent (281 mg, 0.695 mmol) at room temperature. The mixture was heated under reflux for 1 h. The mixture was filtered through short-pad silica-gel column chromatography (CH_2Cl_2). After concentration, the products were triturated by Et_2O to give isobenzothiophene 43 (284 mg, 92%) as yellow solids.



To a solution of isobenzofuran 42 (25.5 mg, 0.0596 mmol) in CH_2Cl_2 (3.0 mL) was added Lawesson's reagent (121 mg, 0.300 mmol) at room temperature. After stirring for 24 h at this temperature, the mixture was concentrated. The products were purified by silica-gel column chromatography (hexane/ EtOAc = 9/1) to give isobenzothiophene 43 (18.4 mg, 69%) as yellow solids.

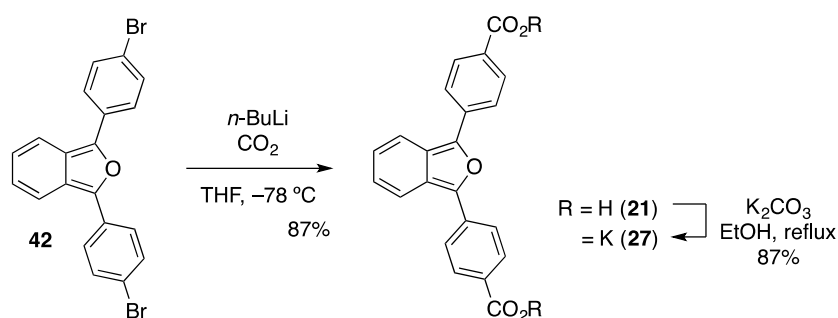
R_f 0.65 (hexane/ EtOAc = 8/2);

Mp 214–215 $^\circ\text{C}$;

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 7.12 (dd, 2H, $J_1 = 6.9$ Hz, $J_2 = 2.9$ Hz), 7.53–7.57 (m, 4H), 7.59–7.65 (m, 4H), 7.77 (dd, 2H, $J_1 = 6.9$ Hz, $J_2 = 2.9$ Hz);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 120.9, 121.7, 124.7, 130.6, 132.2, 133.0, 133.1, 135.4;

IR (ATR) 3051, 1507, 1478, 1394, 1195, 1069, 1006, 812, 737, 703 cm^{-1} ;
HRMS (DART) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 444.9085; found 444.9074.



To a solution of isobenzofuran 42 (1.00g, 2.34 mmol) in THF (15 mL) was added $n\text{-BuLi}$ (1.64 M in hexane, 3.1 mL, 5.08 mmol) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. After stirring for 10 min, the pieces of dry ice (2.13 g) were added at this temperature and the mixture was gradually warmed to $0\text{ }^\circ\text{C}$. After stirring for 20 h, the reaction was quenched by an addition of 2 M NaOH/EtOAc. The products were extracted with H_2O ($\times 3$), and the combined aqueous extracts were carefully acidified with 2 M HCl. The precipitates were collected by filtration to give dicarboxylic acid 21 (0.76 mg, 87%) as orange solids.

R_f 0.66 ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{AcOH} = 90/5/5$);

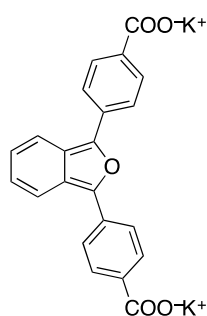
Mp $304\text{--}306\text{ }^\circ\text{C}$;

$^1\text{H NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$, 500 MHz) 7.24 (dd, 2H, $J_1 = 6.5\text{ Hz}$, $J_2 = 2.5\text{ Hz}$), 8.08 (d, 4H, $J = 8.5\text{ Hz}$), 8.11 (dd, 2H, $J_1 = 6.5\text{ Hz}$, $J_2 = 2.5\text{ Hz}$), 8.18 (d, 4H, $J = 8.5\text{ Hz}$);

$^{13}\text{C NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$, 125 MHz) 120.3, 123.2, 124.4, 126.9, 129.0, 130.3, 133.9, 143.4, 166.9;

IR (ATR) 3073, 2850, 2670, 2547, 1680, 1596, 1425, 1316, 1287, 1171, 850, 771 cm^{-1} ;

HRMS (DART) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_5$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 359.0919; found 359.0902.



To a solution of dicarboxylic acid 21 (50.3 mg, 0.140 mmol) in EtOH (3.0 mL) was added K_2CO_3 (40.5 mg, 0.293 mmol) at room temperature. The mixture was heated under

reflux for 1.5 h. The mixture was filtered then washed with acetone and chloroform to give potassium carboxylate **27** (52.6 mg, 87%) as red solids.

Mp 317 °C (dec);

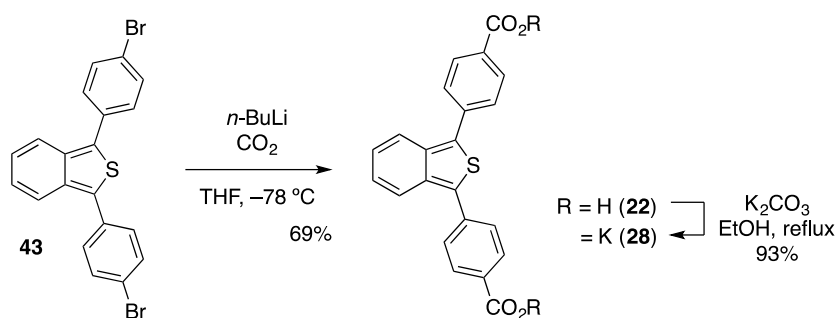
¹H NMR (D₂O, 500 MHz) 6.81 (dd, 2H, *J*₁ = 7.0 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz), 7.51 (dd, 2H, *J*₁ = 7.0 Hz, *J*₂ = 2.5 Hz), 7.58 (d, 4H, *J* = 8.5 Hz), 7.68 (d, 4H, *J* = 8.5 Hz);

¹³C NMR (D₂O, MeOH, 125 MHz); 120.6, 123.3, 124.4, 126.5, 130.1, 133.5, 134.4, 143.6, 175.7; 内部標準にメタノールを用いた。

¹³C NMR (D₂O, Acetone-*d*₆, 125 MHz); 120.3, 123.0, 124.1, 126.2, 129.9, 133.2, 134.2, 143.3, 175.3; 内部標準に Acetone-*d*₆を用いた。

IR (ATR) 3210, 2912, 2856, 1590, 1540, 1457, 1375, 1321, 1205, 1175, 1137, 1094, 998, 975, 858, 838, 785, 743 cm⁻¹;

HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₂₂H₁₂K₃O₅ [M+K]⁺ 472.9596; found 472.9589.



To a solution of isobenzofuran **43** (200 mg, 0.450 mmol) in THF (5.0 mL) was added *n*-BuLi (1.64 M in hexane, 0.6 mL, 0.99 mmol) at -78 °C. After stirring for 10 min, the pieces of dry ice (569 mg) were added at this temperature and the mixture was gradually warmed to 0 °C. After stirring for 4 h, the reaction was quenched by an addition of 2 M NaOH/EtOAc. The products were extracted with H₂O (×3), and the combined aqueous extracts were carefully acidified with 2 M HCl. The precipitates were collected by filtration to give dicarboxylic acid **22** (116 mg, 69%) as orange solids.

R_f 0.64 (CHCl₃/MeOH/AcOH = 90/5/5);

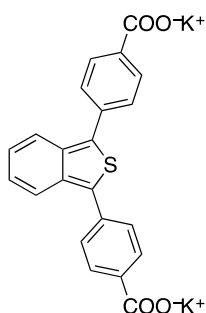
Mp 323–324 °C;

¹H NMR (*d*₆-DMSO, 500 MHz) 7.28 (dd, 2H, *J*₁ = 6.9 Hz, *J*₂ = 2.9 Hz), 7.87 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.93 (dd, 2H, *J*₁ = 6.9 Hz, *J*₂ = 2.9 Hz), 8.10 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz);

¹³C NMR (*d*₆-DMSO, 125 MHz) 1201.0, 125.7, 128.7, 129.8, 130.4, 133.5, 135.4, 137.4, 166.9;

IR (ATR) 3393, 2956, 2849, 2663, 2540, 1681, 1598, 1418, 1314, 1275, 1176, 1119, 1015, 928, 851, 803, 768, 741 cm⁻¹;

HRMS (DART) *m/z* calcd for C₂₂H₁₅O₄S [M+H]⁺ 375.0691; found 359.0671.



To a solution of dicarboxylic acid 22 (51.3 mg, 0.137 mmol) in EtOH (3.0 mL) was added K_2CO_3 (41.3 mg, 0.299 mmol) at room temperature. The mixture was heated under reflux for 1.5 h. The mixture was filtered then washed with acetone and chloroform to give potassium carboxylate 28 (57.3 mg, 93%) as red solids.

Mp >400 °C;

1H NMR (D_2O , 500 MHz) 7.10 (dd, 2H, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz), 7.65 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz), 7.80 (dd, 2H, $J_1 = 7.5$ Hz, $J_2 = 2.5$ Hz), 7.77 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz);

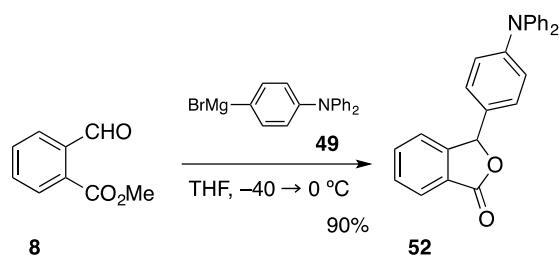
^{13}C NMR (D_2O , MeOH, 125 MHz); 121.5, 125.6, 129.0, 130.3, 134.4, 135.6, 135.7, 136.8, 175.6; 内部標準にメタノールを用いた

IR (ATR) 3363, 2921, 2853, 1587, 1539, 1391, 1297, 1180, 1103, 1013, 930, 861, 842, 785, 745, 725, 701 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $C_{22}H_{12}K_3O_4S$ $[M+K]^+$ 488.9367; found 488.9345.

3. Synthesis of *D*- π -*A* isobenzoheterole

Scheme 18. Preparation of lactone 52



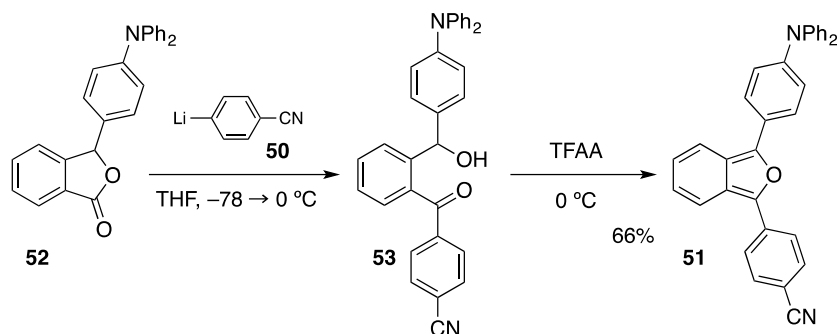
To a solution of 2-formylbenzoate **8** (2.47 g, 12.2 mmol) in THF (31 mL) was added 4-diphenylaminophenyl magnesium bromide (0.247 M in THF, 11.0 mL, 15.4 mmol) at $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 4 h, the reaction was quenched with 1 M HCl. The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by recrystallization (hexane/ CHCl_3) to give lactone **52** (5.12 g, 90.1%) as a white solid.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 6.36 (s, 1H), 7.00–7.10 (m, 10H), 7.23–7.27 (m, 4H), 7.38 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.56 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.67 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.96 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 82.8, 122.9, 123.0, 123.5, 124.8, 125.6, 126.0, 128.3, 129.2, 129.3, 129.4, 134.2, 147.3, 149.0, 149.6, 170.5;

IR (ATR) 3024, 1760, 1588, 1509, 1489, 1332, 1314, 1281, 1213, 1176, 1153, 1094, 1062, 1014, 958, 910, 837, 746 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 400.1313, found 400.1303.

Scheme 19. Preparation of isobenzofuran **51**



To a solution of 4-cyanophenyllithium **50** (1.00 M in THF, 10.0 mL, 2.47 mmol) was added lactone **52** (776 mg, 2.06 mmol) at $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 4 h, the reaction was quenched with excess TFAA. After further stirring for 10 min, the reaction was stopped by adding sat. aq. NaHCO_3 . The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give isobenzofuran **51** (627 mg, 66.0%) as red solids.

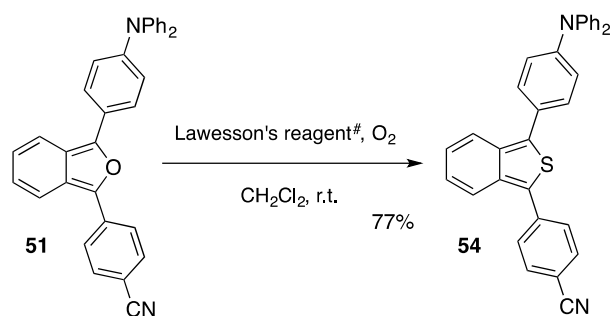
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 7.01–7.17 (m, 10H), 7.29–7.32 (m, 4H), 7.67 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.78–7.82 (m, 4H), 7.94 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 108.4, 119.3, 119.4, 120.9, 121.8, 123.0, 123.6, 123.8, 124.4, 124.9, 126.2, 126.9, 129.4, 132.6, 135.4, 140.6, 146.5, 147.2, 147.6;

IR (ATR) 3056, 3021, 2221, 1592, 1541, 1493, 1455, 1442, 1330, 1315, 1282, 1214, 1175, 1075, 1029, 999, 974, 942, 836, 756, 697 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M}]^+$ 462.1732, found 462.1714.

Scheme 20. Preparation of isobenzothiophene **54**



To a solution of **51** (135 mg, 0.291 mmol) in dichloromethane (4.0 mL) was added Lawesson's reagent (589 mg, 1.46 mmol) under O₂, the reaction was stirred for 7 h at room temperature. After concentration, the residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give isobenzothiophene **54** (108 mg, 77.3%) as red solids.

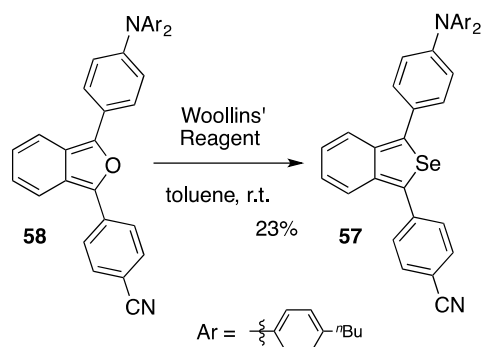
¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) 7.07–7.19 (m, 10H), 7.29–7.32 (m, 4H), 7.52 (d, 2H, *J* = 8.5 Hz), 7.74 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.79 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.82 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz), 7.86 (d, 1H, *J* = 8.5 Hz);

¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) 110.0, 119.0, 120.4, 121.8, 123.1, 123.5, 124.2, 124.9, 125.6, 127.0, 129.0, 129.4, 129.9, 132.8, 135.3, 137.6, 139.3, 147.3, 147.9;

IR (ATR) 3060, 3022, 2925, 2224, 1734, 1675, 1588, 1515, 1488, 1451, 1415, 1314, 1276, 1194, 1177, 1154, 1118, 1074, 1029, 1015, 930, 835, 750, 696 cm⁻¹;

HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₃₃H₂₂N₂S [M]⁺ 478.1504, found 478.1515.

Scheme 24. Preparation of isobenzoselenophene **57**



To a solution of **58** (52.4 mg, 0.0912 mmol) in toluene (2.0 mL) was added Woollins' reagent (48.9 mg, 0.0919 mmol), the reaction was stirred for 1 days. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give isobenzoselenophene **57** (13.4 mg, 23.1%) as red solids.

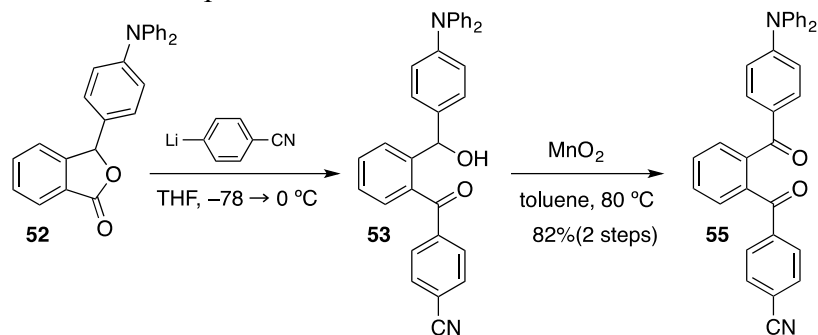
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.95 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz), 1.38 (sextet, 4H, *J* = 7.2 Hz), 1.56–1.65 (m, 4H), 2.59 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 6.93–7.12 (m, 12H), 7.41 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.62–7.72 (m, 6H);

¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) 14.0, 22.4, 33.6, 35.1, 110.0, 119.0, 120.8, 121.7, 122.3, 123.6, 125.1, 155.2, 128.0, 129.3, 129.6, 130.1, 132.6, 137.3, 138.29, 138.34, 141.3, 144.8, 147.5, 148.3;

IR (ATR) 3031, 2948, 2927, 2855, 2221, 1906, 1653, 1591, 1506, 1486, 1463, 1448, 1415, 1379, 1321, 1287, 1273, 1197, 1180, 1118, 1073, 1016, 961, 928, 901, 886, 832, 792, 747, 722 cm⁻¹;

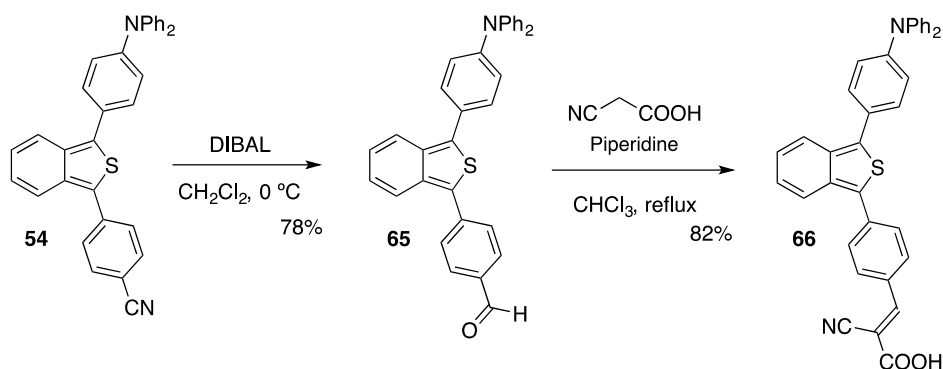
HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₄₁H₃₈N₂Se [M]⁺ 638.2204, found 638.2205.

Scheme 21. Preparation of idiketone 55



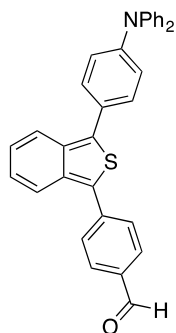
To a solution of 4-cyanophenyllithium (0.32 M in THF, 2.0 mL, 0.64 mmol) was added lactone 52 (210 mg, 0.530 mmol) in THF (5.0 mL) at $-78 \text{ }^\circ\text{C}$, and the reaction was stirring at room temperature for 5 h, the reaction was quenched with H_2O . The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. After concentration, the crude product was dissolved in toluene (4 mL) and then added MnO_2 (229 mg, 2.63 mmol) at room temperature. After stirring for 2 h at $150 \text{ }^\circ\text{C}$, the mixture was filtrated thought a Celite[®] pad and. Concentration and purification by silica-gel column chromatography (hexane/EtOAc = 7/3) to give diketone 22 (213 mg, 82.1%) as white solids. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 6.90 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.13–7.17 (m, 6H), 7.33 (t, 4H, $J = 8.1$ Hz), 7.52–7.68 (m, 8H), 7.81 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) 115.9, 118.0, 118.9, 125.0, 126.2, 128.7, 129.2, 129.6, 129.7, 129.9, 130.3, 130.5, 131.7, 132.1, 139.1, 140.3, 140.6, 146.1, 152.4; IR (ATR) 3062, 3035, 2925, 2855, 2230, 1668, 1649, 1580, 1554, 1506, 1489, 1451, 1425, 1404, 1335, 1310, 1276, 1188, 1150, 1099, 928, 850, 751 cm^{-1} ; HRMS (ESI) m/z *calcd* for $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 501.1579, found 501.1566.

Scheme 27. Preparation of isobenzothiophene 54

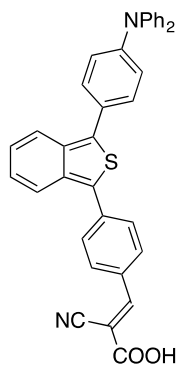


To a solution of 54 (771 mg, 1.61 mmol) in dichlorometane (6.0 mL) was added diisobutylaluminium hydride (1.0 M in THF, 1.9 mL, 1.9 mmol) at $0 \text{ }^\circ\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 1 h. The reaction was reaction was quenched with 2 M NaOH. After further stirring for 10 min, the products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give aldehyde 65 (604 mg, 77.9%) as red solids.

To a solution of aldehyde 24 (217 mg, 0.115 mmol) in CHCl_3 (3.0 mL) was added cyanoacetic acid (116 mg, 1.35 mmol), and piperidine (0.20 mL, 2.0 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred at reflux for 7 h. The residue was directly purified by silica-gel flash column chromatography (CHCl_3 only \rightarrow $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 95/5$) to give isobenzothiophene 66 (202 mg, 81.7%).

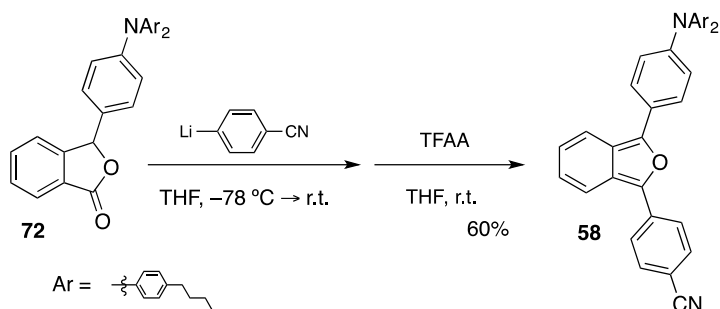


^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 7.06–7.19 (m, 10H), 7.30 (t, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.52 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.83–7.89 (m, 4H), 7.96 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 120.7, 121.7, 123.1, 123.5, 124.2, 124.9, 125.4, 127.2, 129.0, 129.4, 129.9, 130.5, 130.9, 134.6, 135.3, 136.0, 137.3, 140.8, 147.3, 147.8;
 IR (ATR) 3022, 2924, 2826, 2736, 1695, 1592, 1562, 1516, 1489, 1451, 1414, 1383, 1315, 1277, 1214, 1167, 1119, 1075, 1029, 1014, 929, 826, 751, 697 cm^{-1} ;
 HRMS (ESI) m/z *calcd* for $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{NOS}$ $[\text{M}]^+$ 481.1500, found 481.1500.



^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) 7.09–7.28 (m, 10H), 7.34–7.40 (m, 4H), 7.63 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 7.85 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 7.92 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.96 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 8.18 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 8.32 (s, 1H);
 ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$, 125 MHz) 117.4, 121.4, 121.9, 123.1, 124.3, 125.3, 126.3, 126.9, 129.2, 130.3, 130.4, 130.5, 131.2, 132.1, 135.2, 136.0, 136.8, 138.4, 147.2, 147.9, 163.9;
 IR (ATR) 3399, 3018, 2958, 2928, 2857, 2219, 1699, 1622, 1590, 1507, 1454, 1395, 1339, 1318, 1281, 1215, 1184, 1151, 1092, 1017, 933, 829, 799, 751 cm^{-1} ;
 HRMS (MALDI) m/z *calcd* for $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^+$ 548.1553, found 548.1565.

Preparation of isobenzofuran 58



To a solution of 4-cyanophenyllithium (1.00 M in THF, 2.0 mL, 0.534 mmol) was added lactone **72** (209 mg, 0.427 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 11 h, the reaction was quenched with excess TFAA. After further stirred for 10 min, the reaction was stopped by adding sat. aq. NaHCO_3 . The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 5/5) to give isobenzofuran **58** (146 mg, 60.0%) as red solid.

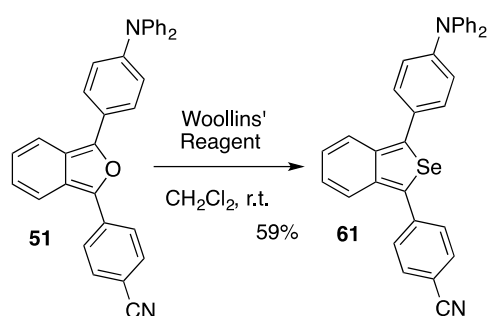
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 0.95 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.38 (sextet, 4H, $J = 7.5$ Hz), 1.61 (quintet, 4H, $J = 7.5$ Hz), 2.59 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 6.99–7.12 (m, 12H), 7.66 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.75–7.81 (m, 4H), 7.92 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 14.0, 22.4, 33.6, 35.1, 108.2, 119.4, 121.0, 121.5, 121.8, 123.4, 123.7, 124.5, 124.8, 125.1, 126.1, 126.9, 129.3, 132.6, 135.4, 138.4, 140.3, 144.7, 146.8, 148.1;

IR (ATR) 3019, 2957, 2929, 2858, 2222, 1598, 1541, 1501, 1455, 1442, 1321, 1284, 1214, 1174, 974, 833, 751 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{ONa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 597.2882, found 597.2877.

Preparation of isobenzothiophene **61**



To a solution of isobenzofuran **51** (164 mg, 0.355 mmol) in dichloromethane (10 mL) was added Woollins' reagent (90.4 mg, 0.170 mmol), the reaction was stirred at room temperature for 2 days. After concentration, the residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give isobenzoselenophene **61** (98.6 mg, 58.9%) as red solids.

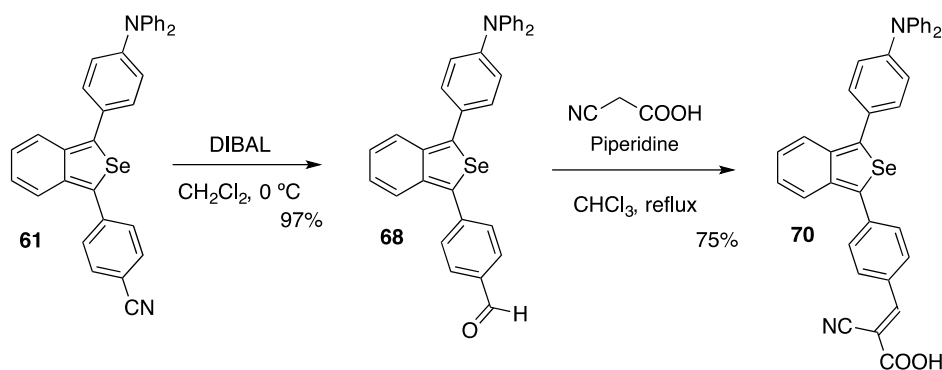
^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 6.97–7.00 (m, 1H), 7.02–7.05 (m, 1H), 7.08 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.14 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.17 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz), 7.30 (t, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.46 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.65 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.70–7.74 (m, 5H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 110.1, 119.0, 120.9, 122.3, 122.9, 123.5, 123.8, 124.9, 125.2, 129.0, 129.4, 129.7, 130.3, 132.7, 137.5, 138.3, 138.7, 141.2, 147.0, 147.3, 147.9;

IR (ATR) 3033, 2223, 1733, 1587, 1515, 1486, 1451, 1416, 1331, 1273, 1220, 1175, 1113, 1073, 1032, 928, 890, 832, 772, 721 cm^{-1} ;

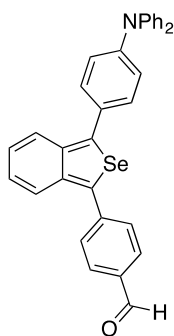
HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Se}$ $[\text{M}]^+$ 526.0951, found 526.0937.

Scheme 28. Preparation of isobenzothiophene **54**

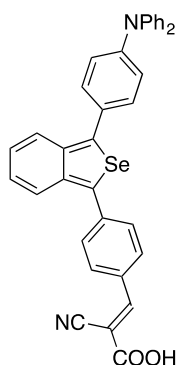


To a solution of 61 (431 mg, 0.955 mmol) in dichlorometane (6.0 mL) was added diisobutylaluminium hydride (1.0 M in THF, 1.1 mL, 1.1 mmol) at $0\text{ }^\circ\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 10 min. The reaction was quenched with 2 M NaOH. After further stirred for 10 min, the products were extracted with CH_2Cl_2 (x3), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give aldehyde 68 (421 mg, 97.1%) as red solids.

To a solution of aldehyde 68 (216 mg, 0.409 mmol) in CHCl_3 (3.0 mL) was added cyanoacetic acid (102 mg, 1.19 mmol) and piperidine (0.2 mL, 2.0 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred at $90\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (CHCl_3 only \rightarrow $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 95/5$) to give isobenzoselenophene 70 (183 mg, 74.8%) as red solids.

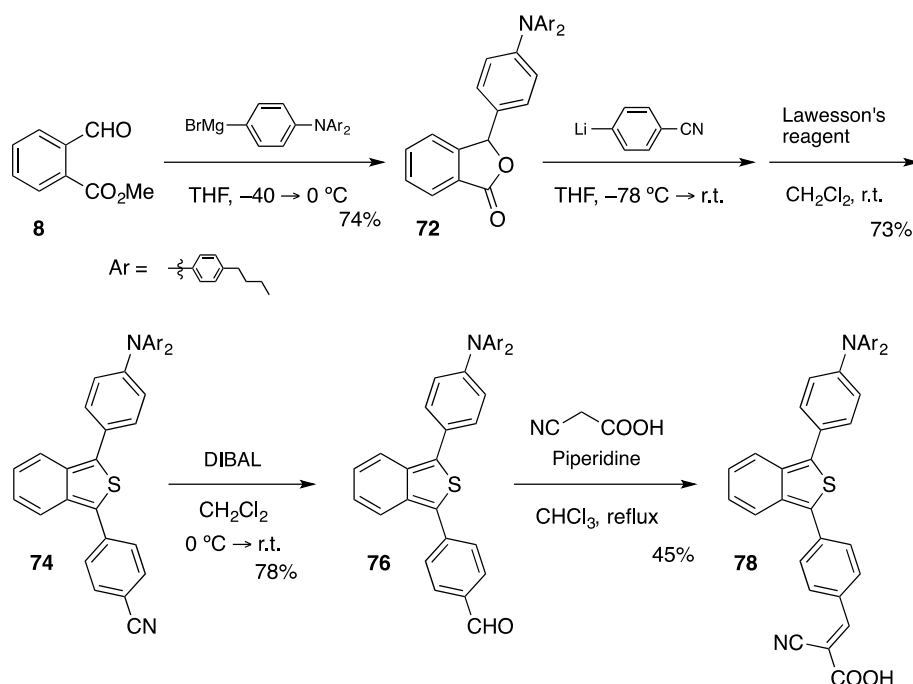


^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 6.97–7.00 (m, 1H), 7.03–7.06 (m, 1H), 7.08 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.15 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.18 (d, 4H, $J = 8.5$ Hz), 7.31 (t, 4H, $J = 7.5$ Hz), 7.47 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.72 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 7.78 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.96 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 121.2, 122.2, 123.0, 123.5, 123.8, 124.9, 125.0, 129.3, 129.4, 129.7, 130.3, 130.4, 134.7, 137.6, 138.3, 139.8, 142.8, 146.8, 147.3, 147.8, 191.5;
 IR (ATR, cm^{-1}) 3059, 3033, 2814, 2732, 1691, 1586, 1513, 1485, 1449, 1410, 1383, 1332, 1316, 1277, 1211, 1168, 1116, 1075, 1028, 1003, 927, 895, 825, 749, 731, 721, 694;
 HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{NOSe}$ $[\text{M}]^+$ 529.0947, found 529.0928.



^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) 7.06–7.15 (m, 10H), 7.34–7.40 (m, 4H), 7.56 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 7.69 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.76–7.85 (m, 3H), 8.15 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 8.29 (s, 1H); IR (ATR) 3485, 2924, 2222, 1582, 1513, 1487, 1391, 1314, 1272, 1180, 1117, 935, 822, 790, 748 cm^{-1} ; HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$ $[\text{M}]^+$ 596.1006, found 596.0999.

Scheme 28. Preparation of isobenzothiophene 78



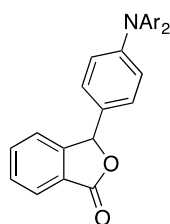
To a solution of 2-formylbenzoate **8** (1.51 g, 9.20 mmol) in THF (30 mL) was added di(4-dibutylphenyl) aminophenyl magnesium bromide (1.0 M in THF, 10 mL, 10 mmol) at -40 $^{\circ}\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 11 h, the reaction was quenched with 1 M HCl. The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1 \rightarrow 8/2) to give lactone **72** (3.31 g, 73.6%) as white solids.

To a solution of 4-cyanophenyllithium (1.00 M in THF, 3.0 mL, 0.616 mmol) was added lactone **72** (262 mg, 0.536 mmol) at -78 $^{\circ}\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 12 h, the reaction was quenched with H_2O . The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4). After the solvents were removed under reduced pressure to give the crude product. To a solution of crude product (316 mg) in CH_2Cl_2 (3 mL) was added Lawesson's reagent (65.0 mg, 0.161 mmol), the reaction was stirring for 30 min.

The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/CH₂Cl₂ = 8/2) to give isobenzothiophene 74 (232 mg, 73.3%) as red solids.

To a solution of isobenzothiophene 74 (52.6 mg, 0.089 mmol) in CH₂Cl₂ (3.0 mL) was added diisobutylaluminium hydride (1.0 M in THF, 0.10 mL, 0.10 mmol) at 0 °C, and the reaction was stirred at room temperature for 10 min. The reaction was quenched with 2 M NaOH. After further stirring for 10 min, the products were extracted with EtOAc (×3), and brine, dried (Na₂SO₄), and concentrated in vacuo. The residue was PTLC (hexane/CH₂Cl₂ = 9/1) to give aldehyde 76 (41.2 mg, 78.0%) as red solids.

To a solution of aldehyde 76 (51.1 mg, 0.0879 mmol) in CHCl₃ (3.0 mL) was added cyanoacetic acid (27.1 mg, 0.319 mmol), and piperidine (0.2 mL, 2.0 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred at reflux for 6 h. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (CHCl₃ only → CHCl₃/MeOH = 95/5) to give isobenzothiophene 78 (26.1 mg, 44.8%) as red solids.



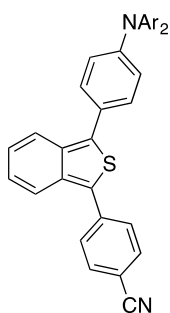
lactone 72

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) 0.93 (t, 6H, *J* = 7.5 Hz), 1.36 (sextet, 4H, *J* = 7.5 Hz), 1.55–1.61 (m, 4H), 2.56 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 6.34 (s, 1H), 6.95–7.07 (m, 12H), 7.37 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.54 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.65 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.94 (d, 1H, *J* = 7.5 Hz);

¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) 13.9, 22.4, 33.6, 35.0, 82.9, 121.6, 123.0, 124.9, 125.5, 126.0, 128.0, 128.2, 129.2, 134.1, 138.2, 144.8, 149.4, 149.6, 170.5;

IR (ATR) 3027, 2955, 2928, 2857, 2251, 1765, 1603, 1506, 1465, 1319, 1281, 1210, 1177, 1115, 1098, 1060, 1014, 959, 910, 830, 744, 733 cm⁻¹;

HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₃₄H₃₅NO₂Na [M+Na]⁺ 512.2565, found 512.2547.



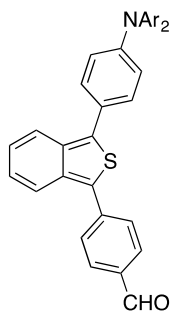
isobenzothiophene 76

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.95 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz), 1.38 (sextet, 4H, *J* = 7.2 Hz), 1.61 (quintet, 4H, *J* = 7.2 Hz), 2.60 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 7.08–7.20 (m, 12H), 7.59 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.73–7.87 (m, 6H);

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 14.0, 22.4, 33.6, 35.0, 109.8, 118.9, 120.3, 121.9, 124.0, 125.0, 125.5, 125.9, 128.8, 129.3, 129.5, 129.7, 132.6, 135.1, 135.9, 137.9, 138.3, 139.2, 144.8, 148.3;

IR (ATR) 3020, 2959, 2933, 2858, 2226, 1600, 1490, 1454, 1417, 1381, 1321, 1284, 1215, 1179, 908, 834, 751, 734, 671 cm⁻¹;

HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₄₁H₃₈N₂SNa [M+Na]⁺ 613.2653, found 613.2630.



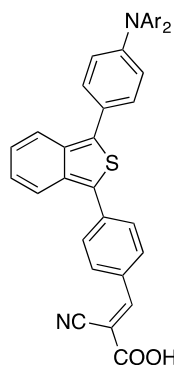
isobenzothiophene 78

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.95 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz), 1.38 (sextet, 4H, $J = 7.2$ Hz), 1.61 (quintet, 4H, $J = 7.2$ Hz), 2.60 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz), 7.08–7.19 (m, 12H), 7.51 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.85–7.91 (m, 4H), 7.98 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 10.05 (s, 1H);

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 14.0, 22.4, 33.6, 35.1, 120.6, 121.8, 1219, 124.0, 125.0, 125.3, 126.1, 128.8, 129.3, 129.7, 130.4, 131.1, 134.4, 135.2, 136.0, 137.7, 138.2, 140.8, 144.9, 148.2, 191.4;

IR (ATR) 3028, 2955, 2927, 2856, 2734, 1899, 1697, 1595, 1561, 1506, 1451, 1415, 1381, 1320, 1283, 1213, 1181, 1167, 1117, 1016, 930, 827, 751 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{NOS}$ $[\text{M}]^+$ 593.2752, found 593.2762.

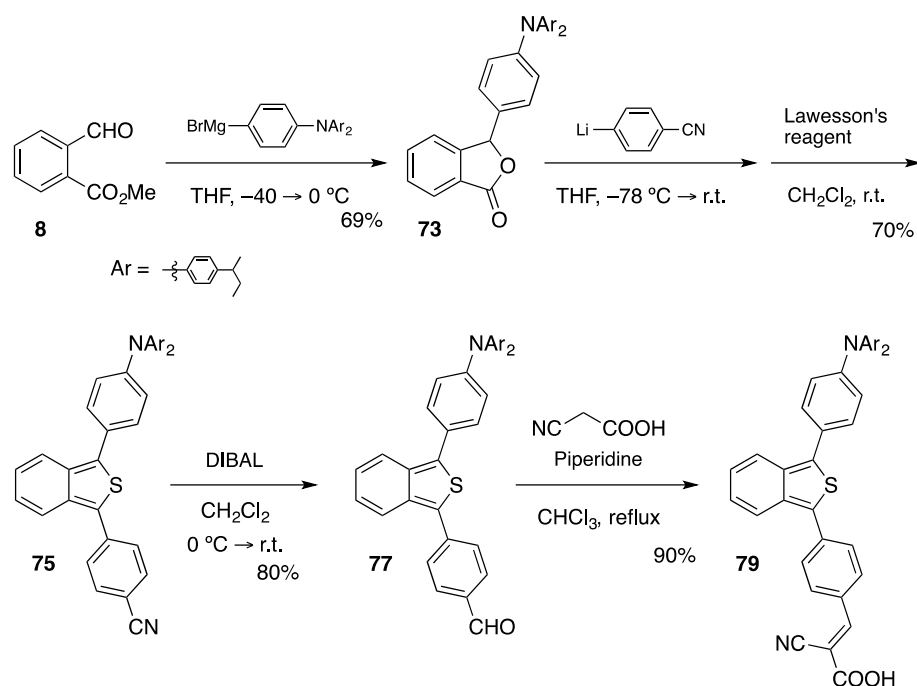


isobenzothiophene 78

IR (ATR) 3416, 3018, 2958, 2928, 2857, 2219, 1699, 1622, 1590, 1507, 1454, 1395, 1339, 1318, 1281, 1215, 1184, 1151, 1092, 1017, 933, 829, 799, 751 cm^{-1} ;

HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}]^+$ 660.2810, found 660.2839.

Scheme 28. Preparation of *isobenzothiophene 79*



To a solution of 2-formylbenzoate **8** (1.61 g, 9.81 mmol) in THF (32 mL) was added 4-s-butyl4-diphenylaminophenyl magnesium bromide (1.00 M in THF, 20.0 mL, 10.3 mmol) at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 4 h, the reaction was quenched with 1 M HCl. The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 8/2) to give lactone **73** (3.28 g, 68.5%) as a white solid.

To a solution of 4-cyanophenyllithium (1.00 M in THF, 13.0 mL, 3.67 mmol) was added **73** (1.50 g, 3.06 mmol) at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 4 h, the reaction was quenched with H_2O . The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4). After the solvents were removed under reduced pressure to give the crude product. To a solution of crude product (2.31 g) in dichloromethane (10 mL) was added Lawesson's reagent (616 mg, 1.52 mmol), the reaction was stirred for 10 min. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/ CH_2Cl_2 = 5/5) to give isobenzothiophene **75** (1.26g, 69.6%) as red solids.

To a solution of isobenzothiophene **75** (1.26g, 2.13 mmol) in CH_2Cl_2 (7.0 mL) was added diisobutylaluminium hydride (1.0 M in THF, 2.5 mL, 2.5 mmol) at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the reaction was stirred at room temperature for 1 h. The reaction was quenched with 2 M NaOH. After further stirred for 10 min, the products were extracted with CH_2Cl_2 ($\times 3$), and brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 5/5) to give aldehyde **77** (1.01 g, 80.2%) as red solids.

To a solution of aldehyde **77** (596 mg, 1.01 mmol) in CHCl_3 (3.0 mL) was added cyanoacetic acid (259 mg, 3.01 mmol), and piperidine (0.2 mL, 2.0 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred at reflux for 6 h. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (CHCl_3 only \rightarrow $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ = 95/5) to give isobenzoselenophene **79** (592mg, 89.6%).

lactone 73

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 0.83 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz), 1.22 (d, 6H, $J = 7.0$ Hz), 1.57 (quintet, 4H, $J = 7.0$ Hz), 2.55 (sextet, 2H, $J = 7.0$ Hz), 6.35 (s, 1H), 6.95–7.07 (m, 12H), 7.37 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.54 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.65 (t, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.94 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 12.2, 21.7, 31.2, 40.0, 82.9, 121.7, 123.0, 124.9, 125.5, 126.1, 137.8, 128.0, 128.2, 129.2, 134.1, 143.0, 144.9, 149.4, 149.6, 170.5;
IR (ATR) 3027, 2959, 2927, 2871, 1763, 1602, 1506, 1464, 1376, 1316, 1281, 1211, 1178, 1096, 1060, 1013, 996, 957, 829, 748, 705 cm^{-1} ;
HRMS (ESI) m/z *calcd* for $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 512.2565, found 512.2545.

isobenzothiophene 75

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 0.86 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz), 1.25 (d, 6H, $J = 7.0$ Hz), 1.57–1.63 (m, 4H), 2.58 (sextet, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.08–7.17 (m, 12H), 7.49 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.73 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.77 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.81 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 7.86 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 12.3, 21.7, 31.2, 41.1, 109.9, 119.0, 120.3, 121.85, 121.90, 124.0, 125.0, 125.5, 125.9, 127.9, 129.0, 129.6, 129.8, 132.7, 135.1, 136.0, 138.0, 139.4, 143.1, 144.9, 148.4;
IR (ATR, cm^{-1}) 2958, 2923, 2871, 2220, 1596, 1506, 1489, 1450, 1412, 1378, 1339, 1318, 1272, 1199, 1173, 1110, 1061, 1014, 957, 929, 826, 789, 744, 721;
HRMS (ESI) m/z *calcd* for $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}$ $[\text{M}]^+$ 590.2756, found 590.2738.

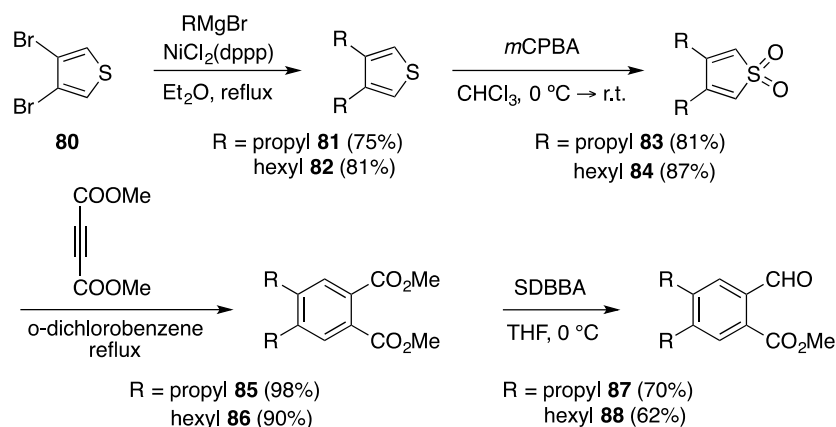
isobenzothiophene 77

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 0.87 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.25 (d, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.55–1.64 (m, 4H), 2.58 (sextet, 2H, $J = 7.5$ Hz), 7.08–7.17 (m, 12H), 7.50 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.84–7.89 (m, 4H), 7.96 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 10.03 (s, 1H);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) 12.3, 21.7, 31.2, 41.1, 120.7, 121.8, 121.9, 124.0, 125.0, 125.4, 126.1, 127.9, 128.9, 129.7, 130.4, 134.5, 135.2, 136.0, 137.8, 140.9, 143.0, 144.9, 148.3, 191.5;
IR (ATR) 3029, 2958, 2925, 2871, 1695, 1593, 1562, 1505, 1450, 1413, 1378, 1317, 1280, 1211, 1181, 1166, 1109, 1065, 1011, 957, 929, 823, 745, 719 cm^{-1} ;
HRMS (ESI) m/z *calcd* for $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{NOS}$ $[\text{M}]^+$ 593.2752, found 593.2762.

isobenzothiophene 79

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) 0.80 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz), 1.20 (d, 6H, $J = 7.2$ Hz), 1.52–1.59 (m, 4H), 2.58 (sextet, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.00–7.24 (m, 12H), 7.58 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 7.82–7.87 (m, 3H), 7.93 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 8.09 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz), 8.13 (s, 1H);
IR (ATR) 3430, 3028, 2958, 2925, 2871, 2220, 1620, 1587, 1506, 1450, 1389, 1374, 1315, 1275, 1182, 1119, 1013, 930, 827, 788, 745 cm^{-1} ;

Scheme 30. Preparation of 2-formylbenzoate 87, 88



Synthesis of 2-formylbenzoate 87:

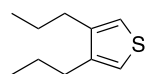
To a solution of 3,4-dibromothiophene **80** (15.1 g, 62.2 mmol) in Et₂O (205 mL) was added NiCl₂(dppp) (1.70 g, 3.13 mmol), and *n*-propyl magnesium bromide (1.88 M in Et₂O, 100 mL, 188 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred at reflux for 2 h, the reaction was quenched with 2M HCl. The products were extracted with EtOAc (×3), sat. aq. NaHCO₃, brine, dried (Na₂SO₄), and concentrated in vacuo. The residue was vacuum distillation (1.5 mmHg, 65-69°C) to give alkylthiophene **81** (7.82 g, 75%).

To a solution of alkylthiophene **81** (7.80 g, 46.4 mmol) in chloroform (155 mL) was added 70% mCPBA (27.0 g, 109 mmol) at 0 °C, and the reaction mixture was stirred at room temperature 1 day, and the reaction was quenched with sat. aq. NaHCO₃. The products were extracted with CHCl₃ (×3), 10% Na₂S₂O₃ aq. (×2), brine, dried (Na₂SO₄), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (CHCl₃ only) to give dioxide **83** (7.55 g, 81%).

To a solution of dioxide **83** (7.54 g, 37.7 mmol) in *o*-dichlorobenzene (125 mL) was added acetylenediester (11.0 mL, 89.8 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was heated to reflux and stirred for 5.5 h, and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/acetone = 9/1) to give diester **85** (10.3 g, 98%).

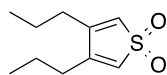
SDBBA was prepared by the following method. To a solution of sodium *tert*-butoxide (1.13 g, 11.5 mmol) in THF (11 mL) was added DIBAL (1.0 M in hexane, 11.5 mL, 11.5 mmol) at 0 °C, and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 1 h.

To a solution of **85** (2.00 g, 7.19 mmol) in THF (24 mL) was added SDBBA (18 mL) at 0 °C, and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 1 h, the reaction was quenched with 1M HCl. The products were extracted with EtOAc (×3), and brine, dried (Na₂SO₄), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 9/1) to give 2-formylbenzoate **87** (1.25 g, 70%).



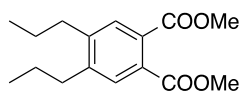
alkylthiophene **81**

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 0.99 (t, 6H, $J = 7.2$ Hz), 1.65 (sext., 4H, $J = 7.2$ Hz), 2.49 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz), 6.89 (s, 2H);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) 14.1, 22.8, 30.9, 119.9, 141.9;
IR (ATR) 2957, 2929, 2871, 1456, 1378, 1336, 1279, 1261, 1179, 1109, 1064, 962, 899, 869, 779 cm^{-1} ;



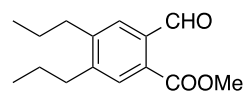
dioxide 83

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 1.03 (t, 6H, $J = 7.6$ Hz), 1.60 (sext., 4H, $J = 6.2$ Hz), 2.29 (t, 4H, $J = 6.5$ Hz), 6.25 (s, 2H);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) 13.7, 20.3, 29.9, 124.8, 147.3;
IR (ATR, cm^{-1}) 3087, 3074, 2957, 2931, 2874, 1752, 1631, 1561, 1463, 1423, 1378, 1279, 1239, 1176, 1088, 911, 876, 791, 712;
HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_1\text{H}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 201.0949, found 201.0934.



diester 85

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) 1.01 (t, 6H, $J = 7.6$ Hz), 1.62 (sext., 4H, $J = 7.6$ Hz), 2.63 (t, 4H, $J = 7.6$ Hz), 3.89 (s, 6H), 7.50 (s, 2H);
IR (ATR, cm^{-1}) 3439, 2957, 2933, 2871, 1725, 1609, 1560, 1456, 1434, 1395, 1379, 1295, 1276, 1265, 1217, 1191, 1133, 1089, 1046, 1022, 973, 916, 834, 791, 768, 747;
HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 301.1416, found 301.1407.



diester 87

Synthesis of 2-formylbenzoate 88:

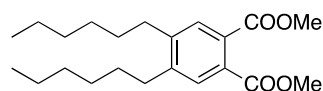
To a solution of 3,4-dibromothiophene 80 (20.0 g, 82.7 mmol) in Et_2O (140 mL) was added $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (1.34 g, 2.47 mmol), and *n*-propyl magnesium bromide (2.00 M in Et_2O , 104 mL, 208 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was stirred at reflux for 3.5 h, the reaction was quenched with 2M HCl. The products were extracted with EtOAc ($\times 3$), sat. aq. NaHCO_3 , brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was vacuum distillation (3.0 mmHg, 97-127 $^\circ\text{C}$) to give alkylthiopene 82 (8.43 g, 81%).

To a solution of diarylthiopene 82 (8.43 g, 33.4 mmol) in chloroform (110 mL) was added 70% mCPBA (18.9 g, 76.8 mmol) at 0 $^\circ\text{C}$, and the reaction mixture was stirred at room temperature 12 h, and the reaction was quenched with sat. aq. NaHCO_3 . The products were extracted with CHCl_3 ($\times 3$), 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aq., brine, dried (Na_2SO_4), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (CHCl_3 only) to give dioxide 84 (8.24 g, 87%).

To a solution of dioxide 84 (2.04 g, 7.17 mmol) in *o*-dichlorobenzene (25 mL) was added acetylenediester (2.0 ml, 16.3 mmol) at room temperature, and the reaction mixture was heated to reflux and stirred for 5 h, and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (CH_2H_2 only) to give diester 86 (2.33 g, 90%).

SDBBA was prepared by the following method. To a solution of sodium *tert*-butoxide (1.36 g, 14.2 mmol) in THF (14 mL) was added DIBAL (1.0 M in hexane, 14.0 ml, 14.0 mmol) at 0 °C, and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 1 h.

To a solution of 86 (2.54 g, 7.01 mmol) in THF (20 mL) was added SDBBA (20 ml) at 0 °C, and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 1 h, the reaction was quenched with 2 M HCl. The products were extracted with EtOAc (×3), and brine, dried (Na₂SO₄), and concentrated in vacuo. The residue was purified by silica-gel flash column chromatography (hexane/EtOAc = 95/5) to give 2-formylbenzoate 88 (1.45 g, 62%).



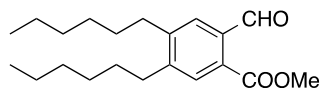
diester 86

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 0.89 (t, 6H, *J* = 6.9 Hz), 1.26-1.42 (m, 12H), 1.52-1.62 (m, 4H), 2.63 (t, 4H, *J* = 7.9 Hz), 3.89 (s, 6H), 7.49 (s, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) 14.0, 22.6, 29.3, 30.8, 31.6, 32.5, 52.4, 129.2, 129.7, 144.3, 168.4;

IR (ATR, cm⁻¹) 2952, 2926, 2856, 1727, 1609, 1560, 1457, 1434, 1378, 1293, 1214, 1191, 1133, 1037, 973, 912, 791, 771;

HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₂₂H₃₄O₄Na [M+Na]⁺ 385.2355, found 385.2348.



2-formylbenzoate 88

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) 0.87-0.91 (m, 6H), 1.25-1.45 (m, 12H), 1.55-1.65 (m, 4H), 2.68 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 3.96 (s, 3H), 7.74 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 10.60 (s, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) 14.0, 22.5, 29.3, 30.7, 30.8, 31.6, 32.6, 32.8, 52.5, 129.1, 129.4, 131.3, 134.6, 145.8, 146.7, 167.0, 192.3;

IR (ATR, cm⁻¹) 2954, 2925, 2856, 1772, 1719, 1688, 1601, 1559, 1458, 1435, 1378, 1275, 1223, 1192, 1137, 1054, 915, 853, 785, 725;

HRMS (ESI) *m/z* calcd for C₂₁H₃₂O₃Na [M+Na]⁺ 355.2249, found 355.2232.

論文目録

- 1, H. Tozawa, K. Kitamura, T. Hamura, “Water-soluble 1,3-Diarylisobenzoheterols: Syntheses and Characterization”, *Chem. Lett. Manuscript in preparation*
- 2, H. Tozawa, K. Adachi, Y. Ashida, T. Kakuda, T. Hamura, “Synthesis of π -conjugated molecules via three fold cycloadditions of isobenzofuran trimer”, *Manuscript in preparation*