

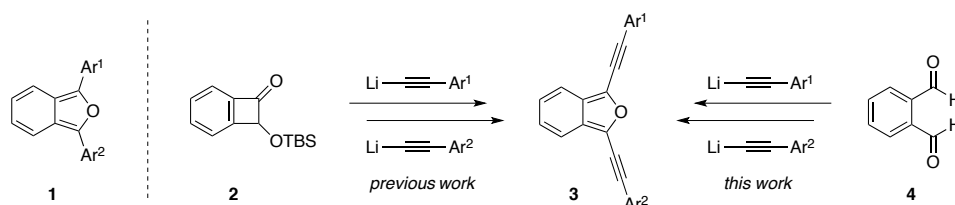
π 拡張型イソベンゾフランの

効率的な合成法の開発とその応用

関西学院大学院理工学研究科

化学専攻 羽村研究室 工藤涼司

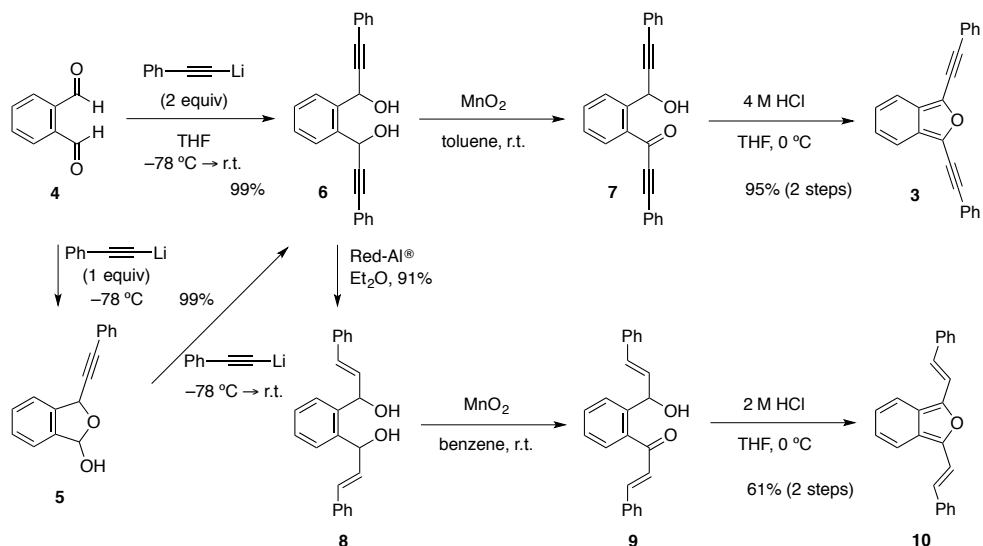
イソベンゾフランは生理活性天然物や機能性材料の合成ブロックとして古くから利用されている芳香族化合物である。この分子はナフタレンと等電子構造にありながらキノイド構造が強調された構造的特徴により、潜在的に高い反応性を示す。これに関連して、先に当研究室では *o*-ホルミル安息香酸メチルに対するアリール金属種の二重求核付加によってジアリールイソベンゾフラン **1** がワンポットで合成できることを明らかにしている。しかし、この手法はアセチリドの求核性が低いために π 電子拡張型のジアルキニルイソベンゾフラン **3** の合成には適用できなかった。これに対して、最近我々は四員環のひずみに由来する高い反応性を示すベンゾシクロブテノンを出発物質として、これの酸化的開裂をうまく利用することにより 1,3-ジアルキニルイソベンゾフラン **3** の合成を達成した。しかし、この合成法では出発物質の入手に多段階を要するため、イソベンゾフランの量的供給が難しかった。このような背景の下、本修士研究では π 電子拡張型のイソベンゾフランの効率的合成法を開発するとともに、これを合成ブロックとする新規ポリアセン類の合成を目指して検討を行った。



1. 1,3-ジアルキニルイソベンゾフランの効率的合成法の開発

入手容易な *o*-フタルアルデヒド (**4**) を原料とする新規合成ルートの開拓を検討した。すなわち、アルデヒド **4** に対して二倍モル量のアルキニルリチウムを作用させると、アセチリドの付加が段階的に進行し、ジオール **6** が得られた。次に、これに MnO₂ を作用させて2つの水酸基の一方を選択的に酸化し、ケトアルコール **7** へ誘導した後、酸性条件での環化・芳香族化によってジアルキニルイソベンゾフラン **3** を収率良く合成することができた。この合成法では、さまざまなアルキニルリチウムを用いて、脂肪族置換基やヘテロ環を有する新規誘導体の合成が可能であった。また、アルデヒド **4** に対する求核付加が段階的であることを活かして、非対称型のイソベンゾフランを簡便に合成することができた。さらに、プロパルギルアルコール **6** のヒドロアルミニウム化を鍵として、新規 π 電子拡張型のジアルケニルイソベンゾフラン **10** の合成にも成功した。

このようにして合成可能になった各種イソベンゾフランの紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、 π 電子拡張型分子はジアリールイソベンゾフラン **1** に比べて長波長シフトし、中でも、ジアルケニル型分子 **10** は大きく長波長シフトすることが分かった。



2. イソナフトフランを用いた置換ペンタセンおよび置換ヘキサセンの合成

次に、新たに開発したイソベンゾフラン合成法を基盤として置換ペンタセンおよび置換ヘキサセンの合成を試みた。まず、上述の方法を用いて π 共役系が拡張されたイソナフトフラン **13** の合成を試みたが、生成物が不安定であるために単離には至らなかった。そこで、酸性条件下、反応系内で **13** を発生させ、これをアントラキノン **12** で捕捉することにより、環付加体 **14** を得ることができた。次に、これを塩基性条件で芳香族化した後、キノン **15** へのアセチリドの付加と得られるジオールの還元的な芳香族化により、置換ヘキサセン **16** を合成することができた。また、同様の手法により置換ペンタセン **17** の合成にも成功した。なお、この化合物はその半減期測定からこれまでに報告のあるペンタセンの中でも極めて安定性に優れていることが明らかになった。

