

2014年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 朝比奈健太 (理工学研究科羽村季之研究室)
 研究課題 ベンゾシクロブテノンの酸化的開裂による
 ジアルキニルイソベンゾフランの合成
 研究期間 2014年4月1日～2015年3月31日
 研究成果概要

芳香環を含む π 共役系分子は、有機太陽電池・ELをはじめ、有機フォトンクス・エレクトロニクス材料などの構成要素として、機能性材料開発研究における代表的な化合物の一つである。このような π 共役系分子は、側鎖の官能基やその構造によって独自の物性や機能を発現する。10 π 平面性分子であるイソベンゾフランは、その独特な π 共役構造に由来する特徴的な反応性や物性を示し、新たな機能性物質創製への応用が期待されている。しかし、高い反応性を示すイソベンゾフランは、その合成が難しく、様々な置換基の導入を可能にする合成法の開発が望まれる。これに関連して当研究室では、オルトホルミル安息香酸エステル **I** への二重求核付加反応を利用してジアリールイソベンゾフラン **III** がワンポットで合成できることを報告している(Fig. 1)¹⁾。この合成法では、2種類のアリール金属種を順次作用させることにより、非対称型のジアリールイソベンゾフランを簡便に合成できる。一方、求核種としてアルキニルリチウムやビニルリチウムを用いた場合、望みの求核付加反応は進行しなかった。

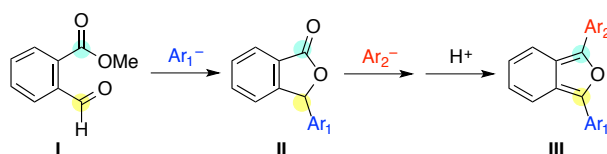


Fig. 1 ジアリールイソベンゾフランのワンポット合成法

そこで本研究では、我々はアルキニル基の導入が可能なイソベンゾフランの新たな合成法として、ベンゾシクロブテノン **IV** への選択的な求核付加と酸化的開裂を鍵とするジアルキニルイソベンゾフランの合成法を検討した(Fig. 2)。すなわち、ベンゾシクロブテノン **IV** に対して、アルキニルリチウムを求核付加させた後、ベンゾシクロブテノール **V** の酸化的な開裂によって、ケト・アルデヒド **VI** が得られると考えた。このケト・アルデヒド **VI** のアルデヒドに対して、選択的な求核付加が進行すれば、酸性で処理することによって、環化・脱水により芳香族化が進行し、ジアルキニルイソベンゾフラン **VII** が得られると考えた。

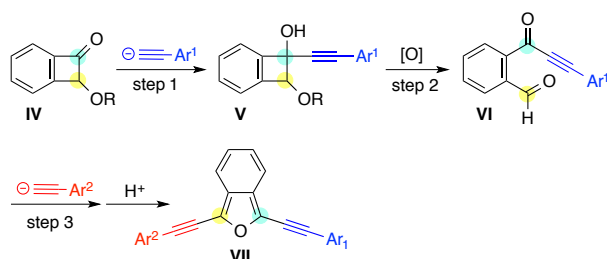


Fig. 2 ジアルキニルイソベンゾフランの合成計画

ケト・アルデヒドの合成を Fig. 3 に示す。まず、ベンゾシクロブテノン **1** への求核付加は、(フェニルエチニル) リチウムを -78°C で作用させたところ、反応は首尾よく進行し立体選択的に **2a** を 91% の収率で得た。**2a** の立体化学については、**2a** の還元により得られる **3a** の NOE 測定によって明らかにした。このベンゾシクロブテノールを二酸化マンガンを酸化を行ったところ、四員環の酸化的開裂が進行し、対応するケト・アルデヒド **4a** が収率 95% で得られた。さらにヨードベンゼンジアセタートを酸化剤として用いたところ、90% の収率で **4a** が得られた。フッ素原子、およびメトキシ基を有するフェニルアセチレンを求核種として用いたところ、同様に **4b** および **4c** を得ることができた。

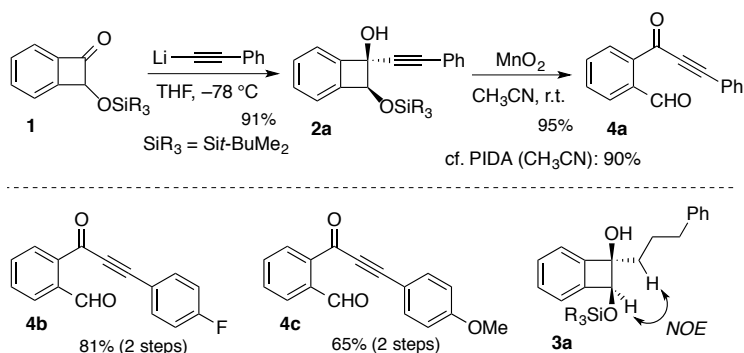
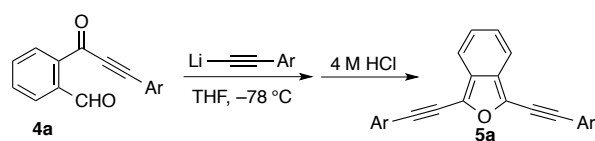


Fig. 3 ケト・アルデヒド **4** の合成

次に、この合成したケト・アルデヒド **4a** のアルデヒドに対して、選択的に求核付加を進行させることが出来れば、それを酸性条件下で処理することで、ジアルキニルイソベンゾフランが合成出来ると考えた。結果を Table 1 に示す。著者は、別途調整したアルキニルリチウムをケト・アルデヒド **4a** の THF 溶液中へ基質が完全に消費されるまで滴下した。求核付加は、期待した通りアルデヒドへの選択的な求核付加が速やかに進行した。さらにこの反応溶液中に塩酸を加えたところ、環化・脱水が進行し目的としたジアルキニルイソベンゾフラン **5a** を収率 68% で得た。また、塩酸の代わりに TFA をもちいたところ、中程度の収率で **5a** が得られた (Entry 2)。同様の条件で、フッ素原子およびメトキシ基を有するフェニルアセチレンを求核剤として用いた反応を行ったところ、こちらの反応も首尾よく進行し、対象型のジアルキニルイソベンゾフランがそれぞれ得られた。さらに、著者は非対称型のジアルキニルイソベンゾフランの合成にも試みたところ、すべての実験において、アルデヒドへの選択的な求核付加と、塩酸による芳香族化が進行し、40-70% の収率で対応する非対称型のイソベンゾフランを得ることが出来た (Table 2)。最後に著者は、求核剤に 1,4-ジエチニルベンゼンを用いることにより、ジアルキニルイソベンゾフランダイマーの合成を試みたところ、こちらも首尾よく反応が進行し、ジアルキニルイソベンゾフラン二量体 **8** を合成することが出来た (Fig. 4)。

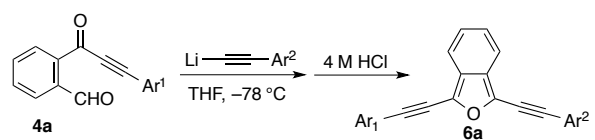
Table 1. 対象型ジアルキニルイソベンゾフランの合成



Entry	Ar	Product	Yield (%)
1		5a	68
2 ^a		5a	41
3		5b	59
4		5c	68

^aTFA was used as an acid.

Table 2. 非対称型ジアルキニルイソベンゾフランの合成



Entry	Ar ¹	Ar ²	Product	Yield (%)
1			6a	70
2			6b	52
3			6c	53
4			6d	59
5 ^a			6e	43
6			6f	66
7			6g	62
8 ^a			6h	50

^aAc₂O was used for dehydration.

本研究では、これまでに合成例の無いジアルキニルイソベンゾフランについて、ベンゾシクロブテノンを経由する方法により合成することが出来た。また本研究の成果は、*Organic & Biomolecular Chemistry*, 2014, **12**, 9773-9776 で報告を行っている。

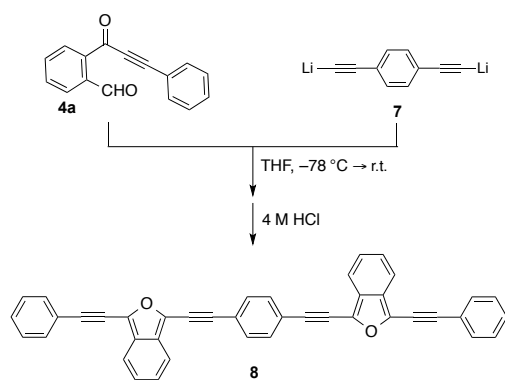


Fig. 4 ジアルキニルイソベンゾフランの合成