

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18350091  
 研究課題名 (和文) ピリリウム塩の活用を鍵とするポリアセン骨格構築法の開発  
 研究課題名 (英文) New Synthetic Method of Polyacene Frameworks using Pyrylium Salt as a Key Intermediate  
 研究代表者  
 浅尾 直樹 (ASAO NAOKI)  
 東北大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号：60241519

研究成果の概要：金触媒を用いることにより、オルトアルキニル (オキソ) ベンゼン化合物とベンザイン前駆体から、一挙に9位にケトン官能基を有するアントラセン化合物を構築する手法を見出した。また、塩化銅を用いることにより、オルトアルキニル (オキソ) ベンゼン化合物とアセチレン化合物とから、 $\alpha$ 位にクロロ基が導入されたナフタレン化合物を一挙に構築できることを見出した。本手法を用いることにより、テトラセン骨格の簡便な合成ルートの開発に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2007年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2008年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・ポリアセン・芳香環形成反応・ルイス酸触媒

#### 1. 研究開始当初の背景

次世代の機能性材料のひとつとして、ペンタセンをはじめとするポリアセン化合物が有力な有機電子材料となることが知られていた。しかし一般にポリアセン化合物は有機溶媒への溶解度が低く、光・電子物性や溶解性・加工性などの物理的諸性質を化学修飾によって制御することは困難であった。そのため、骨格上に電子吸引性基や供与性基をはじめとする様々な置換基を位置選択的に導入できる多置換ポリアセン化合物の精密合成を可能にする新たな合成ルートの開発が強く望まれていた。

#### 2. 研究の目的

報告者はこれまでに、アセチレン化合物をはじめとする様々な  $2\pi$ 系化合物が、オルトアルキニル (オキソ) ベンゼン化合物と金触媒存在下で [4+2]型の環化付加反応を起こし、一挙に芳香環化合物を構築できることを見出している。本反応は極めて高い配向性を伴って進行するため、多置換芳香族化合物の位置選択的合成法として有効である。そこで本課題研究では、この独自に開発した芳香環形成反応を利用することにより、多置換ポリアセン化合物の効率的な合成法の開発を目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

報告者が開発した芳香環形成反応をベースに、ポリアセン化合物の新規合成ルートの開発について検討する。本反応は、ルイス酸触媒として金触媒を用いて反応を行うと、オルトアルキニル (オキソ) ベンゼン化合物とアセチレン化合物とから、 $\alpha$ 位にケトン官能基を有するナフタレン化合物を構築することができる。これは、オルトアルキニル (オキソ) ベンゼン化合物が金触媒によって活性化され、反応系内でピリリウム型中間体となり、これに対しアセチレン化合物が[4+2]型の環化付加反応を起こし進行していると考えられる。また興味深いことに、アセチレン化合物の代わりに $\alpha$ -水素を有するアルデヒドやケトン化合物を用いても同様に反応が進行するが、これは反応系内でこれらカルボニル化合物がエノールに互変異性化することにより反応が進行していることを示している。同時にこの結果は、ピリリウム型中間体が極めて高い親電子性を有していることを示すものである。そこで本課題研究では、基質やルイス酸を様々に変化させることにより、このピリリウム型中間体の特性を明らかにし、その性質を利用してポリアセン合成に適した芳香環形成反応を開発し、多置換ポリアセン化合物の簡便な合成ルートを開発する。

### 4. 研究成果

(1) ベンザイン前駆体である2-カルボキシベンゼンジアゾニウム塩とオルトアルキニル (オキソ) ベンゼン化合物を、金触媒存在下で反応させたところ、9位にケトン官能基を有する種々のアントラセン誘導体を高収率で構築することに成功した。本反応は系内でベンザインとピリリウム中間体が生成し、それらが[4+2]型の環化付加反応を起こして進行したと考えられる。これにより、様々な置換基を有するアントラセン化合物の効率的な構築が可能となった。

(2) アセチレン化合物とオルトアルキニル (オキソ) ベンゼン化合物を、塩化銅存在下で反応させたところ、 $\alpha$ 位にクロロ基が導入されたナフタレン化合物を一挙に構築することに成功した。この結果は、塩化銅がルイス酸としてだけではなく、クロライドソースとしても働くことを示している。本反応は極めて高い位置選択性を伴って進行するため、多置換ナフタレン化合物の合成法として有用である。また基質一般性が高く、種々のアセチレン化合物と反応することができ、収率も極めて高い。そこで、本反応を活用したポリアセン合成について検討した。その結果、3-アルキニル-2-ナフトアルデヒド化合物とヨードエンイン化合物とから、塩化銅を用いることによって一挙に1-クロロ-3-ヨードアントラセン誘導体を中程度の収

率で得ることに成功した。続いて菌頭カップリングによってヨード基をアルキニル基に変換し、続いて金触媒と処理したところ、電子環化反応によって5-クロロテトラセン誘導体を簡便にかつ収率よく得ることに成功した。本反応は多置換テトラセン化合物の精密合成法として有用である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Aikawa, H.; Tago, S.; Umetsu, K.; Haginiwa, N.; Asao, N. Gold-catalyzed substitution reaction with *ortho*-alkynylbenzoic acid alkyl esters as an efficient alkylating agent, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1774-1784, 査読有.
- ② Umetsu, K.; Asao, N. Gold-catalyzed transesterification of *ortho*-alkynylbenzoic acid esters: a novel protecting group for alcohols and phenols, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 7046-7049, 査読有.
- ③ Asao, N.; Yudha, S. S.; Nogami, T.; Yamamoto, Y. Silver-catalyzed synthesis of 1,2-dihydroisoquinolines through direct addition of carbon pronucleophiles to *ortho*-alkynyl aldimines, *Heterocycles*, **2008**, *76*, 471-483, 査読有.
- ④ Umetsu, K.; Asao, N. An efficient method for construction of tetrahydroisoquinoline skeleton via double cyclization process using *ortho*-vinylbenzaldehydes and amino alcohols: Application to the synthesis of (S)-cryptostyline II, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 2722-2725, 査読有.
- ⑤ Iso, K. Yudha S., S.; Asao, N. Preparation of 1,2-Dihydroxyisoquinolines by Three Component Reaction under Catalyst-Free Conditions, *Synthesis* **2008**, 820-822, 査読有.
- ⑥ Sato, K.; Menggenbater; Kubota, T.; Asao, N. AuCl-catalyzed reaction of *ortho*-alkynyl(oxo)benzene with benzenediazonium 2-carboxylate as a synthetic method of anthracene, triptycene, and phthalazine derivatives, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 787-796, 査読有.
- ⑦ Iso, K.; Yudha S., S.; Menggenbater; Asao, N. A facile synthesis of 1,2-dihydroisoquinolines by three-component reaction, *Heterocycles*, **2007**, *74*, 649-660, 査読有.
- ⑧ Asao, N.; Aikawa, H.; Tago, S.; Umetsu, K. Gold-Catalyzed Etherification and Friedel-Crafts Alkylation using *ortho*-Alkynylbenzoic Acid Alkyl Ester as

- an Efficient Alkylating Agent, *Org. Lett.* **2007**, 9, 4299-4302, 査読有.
- ⑨ Asao, N.; Sato, K. Gold-Catalyzed Benzannulation, *J. Syn. Org. Chem. Jpn.* **2007**, 65, 897-904, 査読無.
- ⑩ Asao, N.; Sato, K. AuCl-Catalyzed [4+2] Benzannulation between *ortho*-Alkynyl(oxo)benzene and Benzyne, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5361-5363, 査読有.
- ⑪ Asao, N.; Iso, K. Yudha S., S. An Environmentally Friendly Synthetic Method of 1,2-Dihydroisoquinoline Frameworks via Three Component Reaction using *ortho*-Alkynylbenzaldehydes, Primary Amines, and Pronucleophiles, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4149-4151, 査読有.
- ⑫ Asao, N. Gold- and Copper-Catalyzed [4+2] Benzannulations between Enynal or Enynone Units and  $2\pi$ -Systems, *Synlett*, **2006**, 1645-1656, 査読有.
- ⑬ Asao, N.; Aikawa, H. Lewis Acid-Catalyzed [4+2] Benzannulation between Enynal Units and Enols or Enol Ethers: Novel Synthetic Tools for Poly-substituted Aromatic Compounds including Indole and Benzofuran Derivatives, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5249-5253, 査読有.
- [学会発表] (計 18 件)
- ① 久保田俊彦、浅尾直樹、金触媒を用いた新規環拡大反応の開発、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27-30 日、日本大学 (船橋)
- ② 梅津和照、浅尾直樹、金触媒を用いたアルコールの新規脱水反応の開発、日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27-30 日、日本大学 (船橋)
- ③ Asao, N. Development of new organic transformations with gold catalysts, Joint Research Seminar of Tohoku University and University of York, 2009 年 1 月 20 日, Sendai (Japan) (Invited Lecture).
- ④ 浅尾直樹、均一系金触媒を用いた高効率分子変換プロセスの開発、平成 20 年度化学系学協会東北大会、2008 年 10 月 11-13 日、八戸工業大学 (八戸) (招待講演)
- ⑤ Asao, N.; Aikawa, H.; Kaneko, T. Gold-catalyzed  $\alpha$ -alkylation of silyl enol ethers, 23rd International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC2008), 2008 年 7 月 13-18 日, Rennes (France).
- ⑥ Aikawa, H.; Asao, N. Novel Nucleophilic Substitution Reaction Based on the Gold-Catalyzed Formation of Leaving Group, 17th International Conference on Organic Synthesis (ICOS 17), 2008 年 6 月 22-27 日, Daejeon (Korea).
- ⑦ 相川春夫、浅尾直樹、炭素親和性ルイス酸触媒によるシリルエノールエーテルのアルキル化反応の開発、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26-30 日、立教大学 (池袋)
- ⑧ 梅津和照、浅尾直樹、金触媒による加溶媒分解を機軸とする新規保護基の開発、日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26-30 日、立教大学 (池袋)
- ⑨ Asao, N. Gold-Catalyzed Etherification of Alcohols with 2-Alkynylbenzoic Acid Alkyl Esters, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2007, 2007 年 12 月 17 日, Singapore (Invited Lecture).
- ⑩ Asao, N.; Aikawa, H.; Tago, S. Gold-Catalyzed Etherification and Friedel-Crafts Alkylation Using *ortho*-Alkynylbenzoic Acid Esters, 第 54 回有機金属化学討論会、2007 年 10 月 27-28 日、広島大学 (広島)
- ⑪ Asao, N. Gold-Catalyzed Etherification by Nucleophilic Substitution of *ortho*-Alkynylbenzoic Acid Esters with Alcohols, 14<sup>th</sup> IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis, 2007 年 8 月 5 日, Nara (Japan).
- ⑫ 相川春夫、浅尾直樹、金触媒を用いた脱離基形成による新規求核置換反応の開発、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25-28 日、関西大学 (大阪)
- ⑬ 佐藤健一郎、久保田俊彦、浅尾直樹、金触媒によるジアゾニウム化合物を用いた新規環化反応の開発、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25-28 日、関西大学 (大阪)
- ⑭ 磯健太郎、Yudha, S. S.、梅津和照、浅尾直樹、三成分連結反応による 1,2-ジヒドロイソキノリン骨格の自己形成、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25-28 日、関西大学 (大阪)
- ⑮ 梅津和照、浅尾直樹、ドミノ型分子内閉環反応によるテトラヒドロイソキノリン骨格の新規不斉合成法の開発、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25-28 日、関西大学 (大阪)
- ⑯ 磯貝幸枝、田子咲恵、Yudha, S. S.、浅尾直樹、パラジウム触媒による分子内イミノエン反応の開発、日本化学会第 87 春季年会、2007 年 3 月 25-28 日、関西大学 (大阪)
- ⑰ Yudha, S. S.; Asao, N.; Yamamoto, Y. New Synthetic Methods for 1,2-Dihydroisoquinolines and Tetrahydroisoquinolines Derivatives Utilizing Silver and Rhodium Catalysts, 7th

Tetrahedron Symposium, 2006 年 5 月 25-26 日, Kyoto (Japan).

- ⑱ Sato, K.; Asao, N.; Yamamoto, Y. Synthesis of Angucyclinone Antibiotic via Gold-Catalyzed Intramolecular [4+2] Benzannulation, 7th Tetrahedron Symposium, 2006 年 5 月 25-26 日, Kyoto (Japan).

[その他]

招待講演

- ① Asao, N. Development of New Organic Transformations with Gold Catalysts, 2008 年 11 月 18 日, Paris (France).
- ② Asao, N. Development of New Organic Transformations with Gold Catalysts, 2008 年 11 月 12 日, Nantes (France).
- ③ Asao, N. Development of New Organic Transformations with Gold Catalysts, 2008 年 11 月 11 日, Rennes (France).
- ④ Asao, N. Development of New Organic Transformations with Coinage Metal Catalysts, 2008 年 7 月 11 日, Rouen (France).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅尾 直樹 (ASAO NAOKI)

東北大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：60241519