

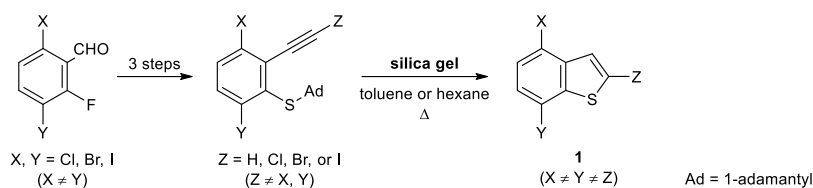


マルチハロベンゾ[b]チオフェンを用いたビベンゾチオフェン分子足場の合成研究

Synthetic investigation of bibenzothiophene molecular scaffolds using multihalo-benzo[b]thiophenes

三上 進一、豊田 耕三 (東北大院理)

【序】2,4,7-位に異なるハロゲン置換基を有する2,4,7-トリハロベンゾ[b]チオフェンは、クロスカップリング反応における反応性の違いを利用することで、位置選択的な置換基導入が可能なビルディングブロックであり、平面擬T字型構造を有する。当研究室ではこれまでに、対応する*o*-フルオロベンズアルデヒドを出発物質とし、硫黄源として1-アダマンタンチオールを用いた、安価で効率的な合成法を開発してきた (Scheme 1) ¹⁾。

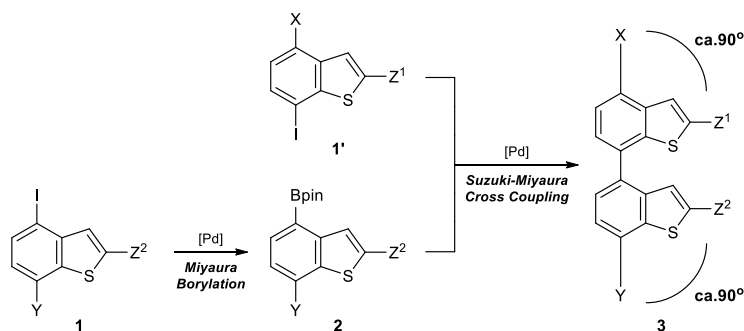


Scheme 1.

2分子のマルチハロベンゾ[b]チオフェンを4位および7位で連結したビベンゾチオフェンは、Scheme 2のようにX···Y軸に対してほぼ直交した2本の結合軸を有するため、新奇なビルディングブロックとしての利用が期待される。今回、4位あるいは7位で連結したビベンゾチオフェン類の合成について検討し、非対称な4,7'-ビベンゾチオフェン3の合成など、興味深い結果を得たので報告する。

【結果】7-ブロモ-4-ヨードベンゾ[b]チオフェン1 (Y = Br) に対して、基質適応範囲が広く穏やかな条件で進行する宮浦ホウ素化反応を検討したところ、一般的な反応条件では目的のホウ素化体2は全く得られなかった。種々検討の結果、特定の塩基を用いることで、ヨウ素選択的なホウ素化が良好な変換率で進行することを見出した。

続いて、得られたホウ素化体2に対して1' (X = Br) との鈴木-宮浦クロスカップリング反応を行うことにより、4,7'-ビベンゾチオフェン3を合成した。さらに、種々の置換基を持つ基質に対して本合成スキームを用いることによって、X, Y, Zが異なる3の合成・単離が可能なことを確かめた。化合物3は新たな分子足場としての利用が期待される。より詳細なデータは当日発表する。



Scheme 2.

<参考文献>

1) S. Mikami, H. Tanaka, H. Kishi, S. Yoshida, K. Toyota, *Heterocycles*, **2018**, 96, 1529.

発表者紹介

氏名 三上 進一 (みかみ しんいち)
 所属 東北大学大学院 理学研究科 化学専攻
 学年 博士後期課程 3年
 研究室 学際基盤化学研究室

