

カチオン性ロジウム触媒を用いた付加環化反応による π 拡張電子不足アズレンの合成

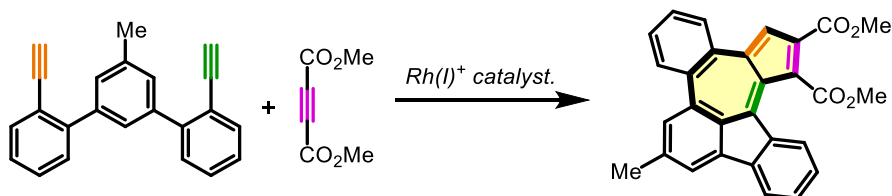
(東工大物質理工¹⁾) ○神谷 佳伸¹・折木 友裕¹・佐藤 悠¹・永島 佑貴¹・田中 健¹
 Synthesis of π -Extended Electron-Deficient Azulenes by Rhodium-Catalyzed Cycloaddition
 (¹*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○
 Yoshinobu Kamiya,¹・Tomohiro Oriki,¹・Yu Sato,¹・Yuki Nagashima,¹・Ken Tanaka,¹

Azulene, which has unique condensed five and seven-membered rings, is a structural isomer of naphthalene and a non-benzenoid π -conjugated compound. That has unique optoelectronic properties such as intramolecular polarization and absorption in a broad range of wavelengths. It is effective for π -extension and introduction of functional groups in modulating their properties, and we can expect adjustment of polarization, longer wavelengths of absorption, and introduction of chirality. However, the catalytic syntheses are limited due to the difficulty of constructing condensed five and seven-membered rings. The catalytic synthesis to construct five and seven-membered rings simultaneously has not been reported yet. Herein, we report the novel synthesis of π -extended electron-deficient azulene by cationic Rh(I)-catalyzed [2+2+1] cycloadditions of terminal teraryl-diynes and electron-deficient symmetrical internal alkynes at room temperature. We have achieved the synthesis of π -extended electron-deficient azulene in modulating yields.

Keywords: Alkynes, Azulenes, [2+2+1] Cycloaddition, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Rhodium

ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、5員環と7員環が縮環した構造をもつ非ベンゼノイド系 π 共役系化合物である。このアズレンは、分子内で分極することや幅広い波長領域で吸収をもつことなどの特異な性質を有している。その特性の変調には π 拡張や官能基導入が有効であり、分極の増減、吸収の長波長化、キラリティーの導入などが期待できる^{1,2)}。しかし、隣接した5員環と7員環を含むアズレン骨格の構築は極めて困難であり、5員環と7員環を同時に構築可能な触媒的環化反応による合成は未だ報告されていなかった。

本研究では、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた、室温での末端テラルリジインと電子不足対称内部アルキンとのアリール化を伴う[2+2+1]付加環化反応により、中程度の収率で π 拡張された電子不足アズレンの合成に成功した。



- 1) C. Duan, J. Zhang, J. Xiang, X. Yang, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201494.
- 2) S. Wang, M. Ting, L. Wu, L. Bian, L. Jiang, J. Liu, Z. B. Tang, Y. Liang, Z. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205658.