アズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の合成と性質

(日大工¹・信州大院総合理工²・弘前大院理工³) ○庄子 卓¹・笹原 二千花²・関口 龍太³・伊東 俊司³

Synthesis and Properties of Azuleno[1,2-c]pyran-1-ones (¹ College of Engineering, Nihon University, ²Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ³Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University) ○Taku Shoji,¹ Nichika Sasahara,² Ryuta Sekiguchi,³ Shunji Ito³

Pyrones and their aromatic ring-fused derivatives have attracted considerable attention due to their biological activities and potential as advanced organic materials. However, effective synthesis of pyrone-fused azulene derivatives has not been reported. Recently, we have reported an efficient method for the preparation of pyrone-fused azulenes, i.e., azuleno[1,2-c]pyran-1-ones, by Brønsted acid-mediated intramolecular cyclization of 2-(arylethynyl)azulenes. The optical properties of azuleno[1,2-c]pyran-1-ones were investigated to found that azuleno[1,2-c]pyran-1-ones show remarkable spectral changes and fluorescence under acidic conditions, although they do not exhibit luminescence in neutral medium. We have developed a new synthetic method for azuleno[1,2-c]pyran-1-ones having aryl groups at the both 3- and 8-positions, as well as their optical properties.

Keywords: Azulene; Pyrone; Intramolecular cyclization; Cross-coupling; Fluorescence

ピロンやその芳香環縮合誘導体は、その多様な生物活性や先端有機材料の基礎骨格としての可能性から、大きな注目を集めている。しかしながら、アズレン環にピロンが縮環した誘導体の効率的合成法は報告されていなかった。近年、我々は Brønsted 酸をもちいた2-(アリールエチニル)アズレン類の分子内環化反応によるピロン縮環アズレン類、すなわちアズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の効率的な合成法を報告した。さらにアズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の光学的性質を検討したところ、中性溶液中では発光を示さないにもかかわらず、酸性条件下では顕著なスペクトルの変化と発光を示すことを明らかにした。1

アズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の3位および8位にアリール基を有するアズレノ[1,2-c]ピラン-1-オン類の合成法を新たに開発し、それらの光学特性について検討した結果、興味ある知見が得られたため報告する。

Scheme. Synthesis of 3,8-Diarylazuleno[1,2-c]pyran-1-ones.

¹ T. Shoji, N. Sasahara, A. Hamasaki, S. Mori, T. Okujima, R. Sekiguchi, S. Ito, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 15739–15749.