

タングステン触媒を用いたアゾベンゼンと二種のアルキンの三成分カップリング反応による多置換ピロール誘導体の合成

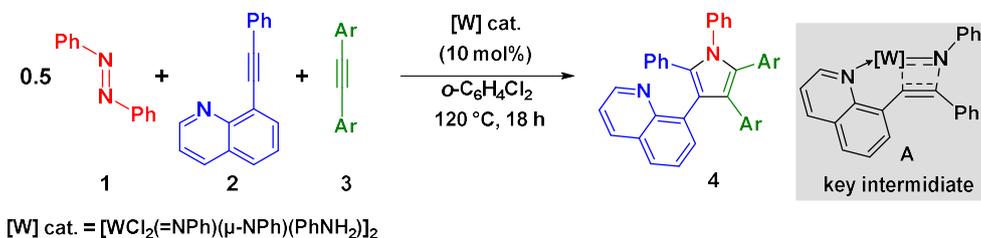
(阪大院基礎工¹・阪大院工²) ○笠原 汰央¹・秋山 拓弥¹・草本 哲郎¹・劔 隼人²
 Synthesis of Multi-substituted Pyrrole Derivatives via Three-Component Coupling Reaction of Azobenzene and Two Different Alkynes Catalyzed by Tungsten Complexes (¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University)

○Tao Kasahara¹, Takuya Akiyama¹, Tetsuro Kusamoto¹, Hayato Tsurugi²

Multi-substituted pyrrole derivatives are synthetically valuable heteroaromatic compounds in terms of their versatility as building blocks of pharmaceuticals, natural products, functional materials, and dyes. Herein, we report on the synthesis of multi-substituted pyrrole derivatives *via* the selective three-component coupling reaction between azobenzene, alkyne with quinoline moiety, and dialkyl- or diarylacetylenes catalyzed by tungsten complexes. DFT calculation revealed that the interaction between the quinoline, which is bound to one of the alkyne substrates, and the tungsten center induced lowering the transition state energy for the selective quinolylalkyne incorporation over dialkyl- and diarylacetylene in the initial metathesis step. The imido tungsten complexes with a η^2 -alkyne ligand derived from **2** and other *ortho*-substituted alkynes were also synthesized to verify their reactivity.

Keywords: Tungsten complex; Pyrrole; Alkyne; Azobenzene; DFT study

多置換ピロール誘導体は医薬品や生理活性化合物、染料として幅広く用いられている有用な有機化合物であり、それらを選択的かつ短工程で合成する新手法の開発が盛んに研究されている。われわれは、2分子のアルキンと窒素源として作用するアゾベンゼンを一つの反応で連結してピロール環を構築する環化カップリング反応に着目し、高活性を示す前周期遷移金属触媒の開発を行ってきた¹。今回、触媒量のタングステン錯体の存在下、アゾベンゼン (**1**)、キノリン環の8位にアルキニル基を有するアルキン **2**、ジアリールアセチレン **3** の三成分を基質とする交差カップリング反応が進行し、位置選択的にピロール **4** が得られることを見出した。また、触媒活性種として生じるビス(イミド)タングステン錯体に対して種々のアルキンが[2+2]環化付加を起こす際の活性化エネルギーを計算化学的手法により明らかにし、本反応が交差選択的、かつ位置選択的に進行する要因がキノリン環のタングステン中心に対する配位による遷移状態 **A** の形成にあることを見出した。アルキン **2** を配位子とするイミドタングステン錯体を合成し、その反応性についても検討したので発表する。



- (a) Tsurugi, H.; Tonks, I. A.; Mashima, K. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4194. (b) Tsurugi, H.; Akiyama, T.; Frye, C. W.; Kakiuchi, Y.; Mashima, K.; Tonks, I. A. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 3037.