

アズレンのペリ位にキノキサリンを縮環した π 共役化合物の合成と物性

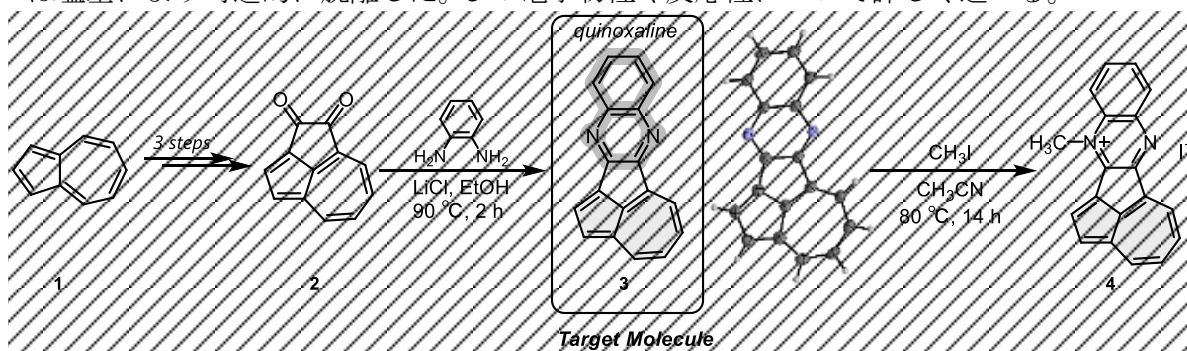
(阪大院工) 小田 智大・○大西 結衣菜・小西 彬仁・安田 誠

Synthesis and properties of azulene with quinoxaline fusion at the *peri*-position (*Graduate School of Engineering, Osaka University*), Tomohiro Oda, ○Yuina Onishi, Akihito Konishi, Makoto Yasuda

π -Extension of azulene at its *peri*-positions will give the dramatic change of its optoelectronic properties. However, there are only few examples of their syntheses and their detailed properties remain unexplored. In this study, we focus on azulene-based π -conjugated system with a five-membered ring fusion at the *peri*-position. We synthesized an indeno-fused azulene with a quinoxaline moiety **3** from diketone **2** as a stable green solid. Although its bond lengths and aromaticity are not much different from those of azulene itself, the longest absorption wavelength changes shifted to lower-energy region than that of azulene. The compound **3** reacted with CH_3I to produce methyl pyridinium species **4** regioselectively.

Keywords : Azulene, Quinoxaline, π -Extension, Non-alternant Hydrocarbon, Indeno-annulation

アズレンに対する π 拡張体は古くから関心がもたれ、広く研究されている¹。特に、ペリ位における縮環はアズレンそのものの性質を大きく変化させると予想されるにも関わらず、報告例は限られる²。本研究ではアズレンのペリ位に五員環を縮環した系に着目し、その性質と構造の相関の解明を目的に **3** を設計した。**3** はアズレンから 4 段階で合成し、安定な緑色の固体として単離できた。X 線結晶構造解析から、**3** の構造はアズレンとキノキサリンの組み合わせで表現されることが判明した。しかし、**3** の最長吸収波長は 810 nm 付近であり、アズレンそのものと比較して大きく長波長シフトしたことから、ペリ位での π 拡張の効果が見られた。また **3** は CH_3I と反応し、位置選択的に窒素上がメチル化されたカチオン種 **4** が生成した。**3** は酸を滴下することで、**4** と類似した吸収スペクトルを示すモノプロトン化体が生成し、このプロトンは塩基により可逆的に脱離した。**3** の電子物性や反応性について詳しく述べる。



- 1) a) A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2021**, 51, 195.
b) A. Konishi, K. Horii, M. Yasuda, *J. Phys. Org. Chem.* **2023**, 36, e4495.
- 2) K. Hafner, K. Meinhardt, W. Richarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, 13, 204.