

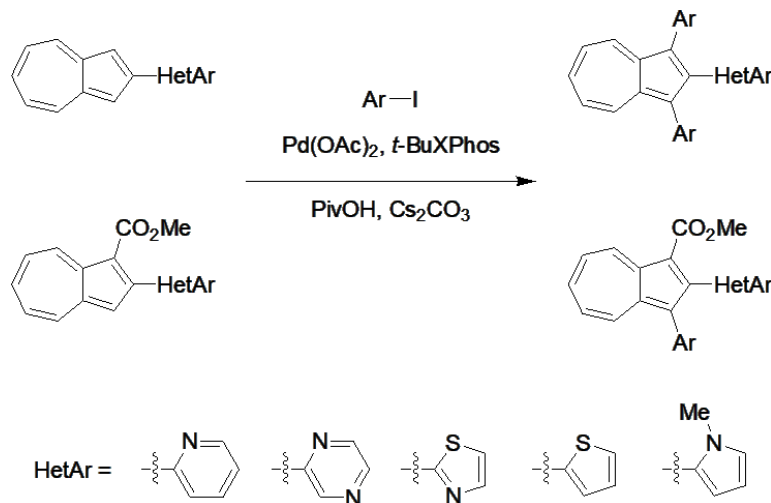


ヘテロ芳香環を配向基としたアズレン環の 1,3 位選択的 Pd 触媒 C-H アリール化反応 Pd-catalyzed Selective C-H Activation Arylation of Azulenes at the 1,3-Positions by Utilizing Heteroaromatics as a Directing group

長澤 拓也¹、小笠原 由紘¹、庄子 卓²、川上 淳¹、伊東 俊司¹
(¹弘前大院理、²信州大院理)

アズレン(C₁₀H₈)は炭化水素でありながら高い分極構造の寄与を持ち、美しい青色を呈することが知られている。小さな HOMO-LUMO ギャップに起因したユニークな光物性、酸化還元挙動を示すことから、有機半導体などに代表される機能性材料への応用が期待されている。このような機能性の発現には、 π 共役系にアズレン環を組み込むことが重要な課題となるが、アズレン類の効率的なアリール化反応についてはごく限られた方法が知られるのみで、より高効率な反応開発が求められている。C-H 活性化反応は C-H 結合を直接 C-C 結合に変換可能な反応であり、コストや合成プロセスの削減という観点では理想的な反応である。2016 年には無置換アズレンの C-H アリール化反応が報告されたものの、反応効率ならびに選択性面では改善の余地が残っている。当研究室においてもアズレン類の効率的なアリール化反応の開拓を目指して研究を進めてきた。今回、ヘテロ芳香環が C-H 活性化反応における良好な配向基となることを見出した。

2-(2-ヘテロアリール)アズレン類を出発物質として Pd 触媒条件下で C-H アリール化反応を検討した (Scheme 1)。配向基として 2-ピリジル、2-ピラジニル、2-チアゾリル基を用いたとき、高効率で 1,3 位アリール化体を与えた。例えば、2-(2-ピリジル)アズレンとヨードベンゼンとの反応は、89%の収率で進行した。一方、2-チエニル基や *N*-メチル-2-ピロリル基では C-H アリール化反応の効率的な活性化を示さなかった。この結果から、結合するヘテロ環の p*K*_a 値に反応効率は大きく依存することなく、シッフ塩基様の構造を持ちパラジウムに対して配位力を持つ配向基がアズレン類の C-H アリール化反応の活性化に重要であることが示唆された。また、メトキシカルボニル基を保護基とすることで選択的な 1 置換体の合成にも成功した。さらに、アリールジヨウ化物との反応では、2 つのアズレン環が共役系で結ばれたアリールアズレン 2 量体を得ることができた。本発表においては、アズレン類の Pd 触媒による 1,3 位選択的 C-H アリール化における 2 位ヘテロ芳香環の配向基効果と共に、得られた新規化合物の各種測定結果についても合わせて報告する。



Scheme 1. Pd-catalyzed arylation of 2-(2-heteroaryl)azulenes

<参考文献>

1) M. Murai, M. Yanagawa, M. Nakamura, K. Takai, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 629-635.

発表者紹介

氏名 長澤 拓也 (ながさわ たくや)
所属 弘前大学大学院 理工学研究科
理工学専攻 物質創成化学コース
学年 修士1年
研究室 伊東研究室

