

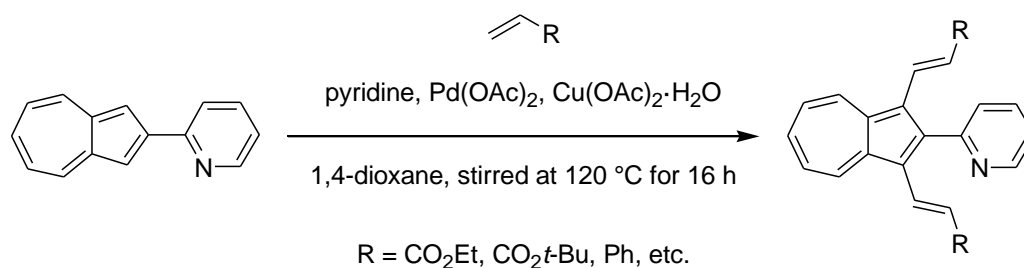


ヘテロ芳香環を配向基としたアズレン環の
1,3 位選択的 Pd 触媒 C-H ビニル化反応
**Pd-catalyzed Selective C-H Activation Vinylation of Azulenes at the
1,3-positions by Utilizing Heteroaromatics as a Directing group**

伊藤 雄大、伊丹 脩人、長澤 拓也、川上 淳、伊東 俊司
(弘前大院理)

アズレン(C₁₀H₈)は代表的な非ベンゼン系芳香族化合物である。アズレンは五員環が負に、七員環が正に荷電する分極構造の寄与を有し(双極子モーメント= 1.08 D)、小さな HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップを持つことから、一般的なベンゼン系芳香族化合物とは大きく異なる光物性や酸化還元特性を示すことが期待される。近年、アズレンの C-H 活性化反応を用いた合成手法の開拓も進み、これまで合成が困難な誘導体の高効率な合成手法が見出されるようになった。このような合成手法の発展に伴い、アズレン環が各種の π 共役系に組み込まれた誘導体の合成など、特異な電気化学的性質の発現などへの応用展開にも期待が持たれるようになってきた。当研究室においても、2-(2-ピリジル)基を配向基とすることでアズレン環の高効率な 1,3 位選択的 C-H アリール化反応を見出している。本研究においては、アズレン環の π 共役系への組み込みを目的として高効率な C-H ビニル化反応の開拓を行った。

高効率な 1,3 位選択的 C-H アリール化反応が見出された 2-(2-ピリジル)アズレンを出発物質として、フェニル基置換アセチレンを用いた C-H ビニル化反応から検討を進めたが、アセチレン誘導体は良好な反応性を示さなかった。基質をビニル化合物に変更し、酸化剤として Cu(OAc)₂·H₂O を添加したところ、期待される 1,3 位選択的 C-H ビニル化反応が進行することが明らかになった。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一置換体の合成にも成功した。一方、無置換アズレンとの反応では原料回収があり、収率も低いことから本反応における 2-(2-ピリジル)基による配向基効果が示唆される結果となった。本発表においては、種々の置換ビニレンを用いた合成の反応条件の検討結果の詳細と共に、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 selective vinylation of 2-(2-pyridyl)azulene

<参考文献>

- 1) S. J. Han, H. T. Kim, J. M. Joo, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 689–698.

発表者紹介

氏名 伊藤 雄大 (いとう ゆうだい)
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

