

ロジウム触媒を用いたテラル架橋ジインとアルキンとの交差 [2+2+2]付加環化反応によるジベンゾ／ジナフト[2.2]メタパラシ クロファンの合成

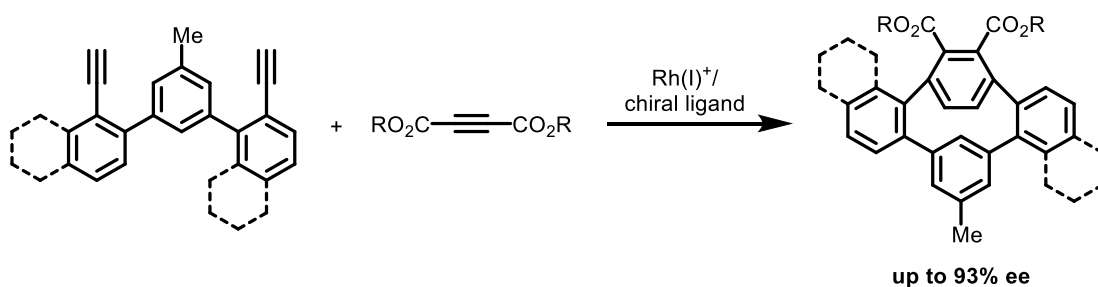
(東工大物質理工¹)○折木 友裕¹・鈴木 峻介¹・永島 佑貴¹・田中 健¹

Synthesis of Dibenzo- and Dinaphtho[2.2]metaparacyclophane by Rhodium-Catalyzed Cross-[2+2+2] Cycloaddition of Teraryl-Linked Diynes with Alkynes (¹*Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Tomohiro Oriki,¹ Shunsuke Suzuki,¹ Yuki Nagashima,¹ Ken Tanaka¹

We previously reported the cationic rhodium(I)-complex-catalyzed highly chemo- and regioselective intermolecular cross-cyclotrimerization of terminal alkynes with electron-deficient internal alkynes, and we have successfully synthesized various π -conjugated molecules by using this reaction. In this research, we investigated the rhodium-catalyzed cross-[2+2+2] cycloaddition of 1,3-teraryl-linked diynes with alkynes. As a result, we found that this reaction can be applied to the syntheses of substituted dibenzo[2.2]metaparacyclophanes and succeeded in the synthesis of unsymmetric dinaphtho[2.2]metaparacyclophanes with high enantioselectivity.

Keywords : Cycloaddition; Rhodium; Cyclophanes; π -Conjugated Molecules; Diynes

当研究室では以前、カチオン性ロジウム(I)錯体触媒を用いた末端アルキンと電子不足内部アルキンとの高い化学・位置選択的な分子間環化三量化反応を報告しており、この反応を用いて様々な π 共役系分子の合成に成功している。本研究では、ロジウム触媒を用いた1,3-テラル架橋ジインとアルキンとの交差[2+2+2]付加環化反応の検討を行った。その結果、本反応が置換ジベンゾ[2.2]メタパラシクロファンの合成に応用できることを見出し、非対称ジナフト[2.2]メタパラシクロファンを高エナンチオ選択的に合成することに成功した。



- 1) a) Tanaka, K.; Shirasaka, K. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4697. b) Tanaka, K.; Toyoda, K.; Wada, A.; Shirasaka, K.; Hirano, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1145.
- 2) Miyauchi, Y.; Johmoto, K.; Yasuda, N.; Uekusa, H.; Fujii, S.; Kiguchi, M.; Ito, H.; Itami, K.; Tanaka, K. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 18900.