

ロジウム触媒を用いた 1,3,5-位置選択的[2+2+2]付加環化反応によるアリールエーテルケージの合成

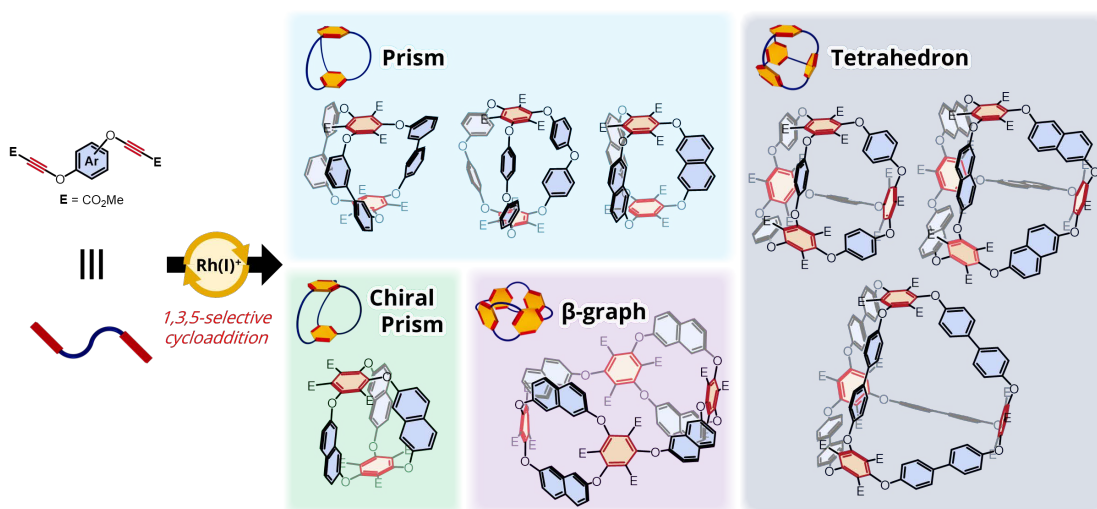
(東工大物質理工¹・東工大理²) ○佐藤 悠¹・阿部倉 優人²・永島 佑貴¹・折木 友裕¹・植草 秀裕²・田中 健¹

Synthesis of Aryl Ether Cages through Rhodium-Catalyzed 1,3,5-Selective Cyclotrimerization (¹*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*, ²*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Yu Sato,¹ Masato Abekura,² Yuki Nagashima,¹ Tomohiro Oriki,¹ Hidehiro Uekusa,² Ken Tanaka¹

Covalent organic cages have attracted much attention in material sciences. For example, various sp^3 atom-bridged prismatic arene cages possessing rigid isolated internal vacancies have been synthesized. However, the synthesis of a tetrahedral cage has been difficult due to twice as much bond formation as prismatic ones and has been quite limited.¹ Here we report the cationic Rh(I)-catalyzed highly 1,3,5-selective [2+2+2] cycloaddition of internal alkynes and its application to the prismatic and tetrahedral aryl ether cage synthesis.

Keywords : molecular cage; cyclotrimerization; [2+2+2] cycloaddition; alkyne; Rhodium

共有結合ケージは分子包接/認識や多孔性有機結晶への応用が期待されている。アレーンユニットを sp^3 原子で架橋することで、剛直性や内部空孔の孤立を保ちつつ比較的簡便な合成が可能となり、さまざまな三角柱型ケージが合成されてきた。一方、四面体型ケージの合成は2倍の結合形成を要することから難しく、動的 S_NAr 反応による合成に限られている¹。本研究では、カチオン性 Rh(I)触媒を用いた内部アルキンの高収率な 1,3,5-選択的 [2+2+2] 付加環化反応を開発し、それを利用した三角柱型や四面体型を含む様々なサイズ・形状のアリールエーテルケージを合成した。



1) T. Santos, D. S. Rivero, Y. Pérez-Pérez, E. Martín-Encinas, J. Pasán, A. H. Daranas, R. Carrillo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18783–18791.