

機能性材料構築を指向した 4,5-ジブロモアゾール類の 2 位選択的 C-H 結合直接アリール化を利用する多置換アゾール類の合成

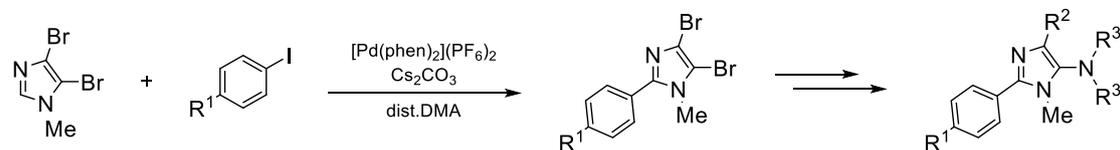
(岐阜大工) ○飯沼 遥奈・片山 沙磨・芝原 文利・村井 利昭

Synthesis of Multi-functional Azoles via 2-Selective Direct C-H Bond Arylation of 4,5-Dibromoazoles towards Development of Functional Materials (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Haruna Inuma, Shoma Katayama, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Multi-functional azoles are well-found in such as florescent and organosemiconducting materials. Recently, we developed $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ -catalyzed selective direct C-H bond arylation of 4,5-dibromoimidazoles. With this reaction, a variety of multi-functional imidazole can be selectively derived with combination of conventional coupling reactions and the direct C-H bond arylation.¹ Herein we investigated synthesis of a variety of multi-functional azoles, in particular, 5-aminoimidazoles. Initially, we obtained several 2-arylated 4,5-dibromoimidazoles according to the previous report, and then, the compounds subjected to Pd-catalyzed amination reactions to give 5-aminoimidazoles. Remained bromine at 4-position could be functionalized by conventional manner. Photophysical properties of the obtained 5-aminoimidazoles are measured, and the behaviors are compared with our previously synthesized 5-aminothiazoles.

Keywords : azoles; functionalization; imidazoles

多置換アゾール類は蛍光発光材料、有機半導体などへの応用が期待されている化合物群である。最近われわれは、 $[\text{Pd}(\text{phen})_2](\text{PF}_6)_2$ 触媒による 4,5-ジブロモイミダゾールの 2 位炭素-水素結合の選択的 direct アリール化反応を達成している。この反応を利用すれば、従来型カップリング反応との排他的な反応により選択的逐次官能基導入を経る自在な多置換イミダゾール合成手法達成が期待できる¹。そこで本研究では、4,5-ジブロモアゾール類の 2 位炭素-水素結合の選択的 direct アリール化を基盤とする、種々の化合物合成、特に 5-アミノイミダゾールの合成に取り組んだ。既報により 2 位炭素-水素結合選択的にアリール化したジブロモイミダゾールは引き続き Pd 触媒によるアミノ化反応で 5 位選択的にアミノ基が導入できた。最後に 4 位に残った臭素部位を種々の反応で官能基化した。得られた生成物の吸収発光特性を測定し、われわれがこれまで合成してきた一連の 5-アミノチアゾールと挙動を比較した。



1) T. Yamauchi, F. Shibahara, T. Murai, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7185.