

## ニトロソビシクロピロールを用いた $\pi$ 共役拡張非対称 azaBODIPY 類の合成

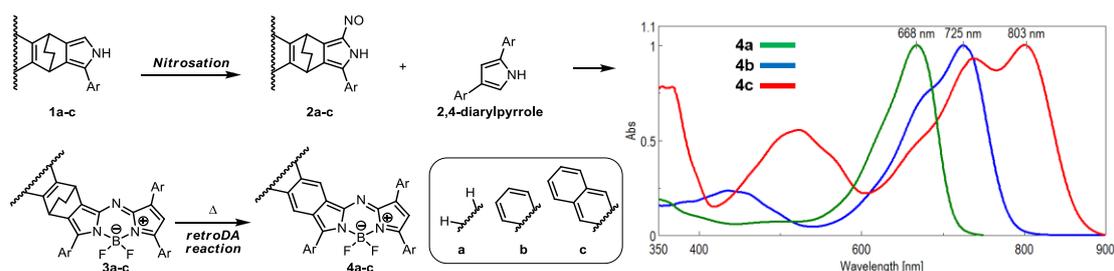
(宇大院工) ○森 涼太・小林 亨至・朝倉 峰成・六本木 誠・伊藤 智志

Synthesis of  $\pi$ -extended asymmetric azaBODIPYs using nitroso bicycloprrrole (*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University*) ○Ryota Mori, Yukinori Kobayashi, Minenari Asakura, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

The  $\pi$ -extended azaBODIPYs have absorption in the near infrared region and is expected to be applied to photosensitive substances in PDT. [1] On the other hand, synthetic approach of  $\pi$ -extended azaBODIPYs is limited in established methods. We report new synthetic method for  $\pi$ -extended asymmetric azaBODIPYs via nitrosation of bicycloprrrole derivative. [2] UV-vis spectra of  $\pi$ -extended azaBODIPY **4a-c** revealed bathochromic shift due to  $\pi$ -extension.

**Keywords** : Nitrosation; azaBODIPY; retro Diels-Alder reaction; Near-IR

$\pi$  共役拡張 azaBODIPY は、近赤外領域に吸収を有する機能性色素であり、がん治療に用いられる PDT の光感受性物質などへ応用が期待されている。[1] その一方、合成法が限られていることが課題とされている。そこで、ビシクロピロール誘導体のニトロソ化、別途調製した 2,4 ジアリールピロールとの azaBODIPY 形成、加熱による retro Diels-Alder 反応を経由する、新たな  $\pi$  共役拡張非対称 azaBODIPY の合成法を見出した (**Scheme**)。[2] 本合成法により、左右に異なる置換基が導入でき、 $\pi$  共役拡張 azaBODIPY の光学特性のコントロールが可能となる。得られた azaBODIPY **4a-c** の紫外可視吸収スペクトルを比較すると、 $\pi$  共役拡張に伴い極大吸収波長の長波長シフトが観測された。(**Figure**)



**Scheme.** Synthesis of azaBODIPYs **4a-c**.

**Figure.** UV-vis spectra of azaBODIPYs **4a-c**.

[1] Michael J. Hall, Shane O. McDonnell, John Killoran, Donal F. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5571-5578

[2] Y. Kawamata, S. Ito, M. Furuya, K. Takahashi, K. Namai, S. Hashimoto, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Lett.*, **2019**, *60*, 707-712