

光環化反応を経由した π 共役拡張ビスクロピロール及びその多量体の合成

(宇都宮大院工) ○小林伸太郎・六本木誠・伊藤智志

Synthesis of π -conjugated bicyclopyrroles and its oligomers via photocyclization (*Graduate School of Utsunomiya*) ○Shintaro Kobayashi, Makoto Roppongi, Satoshi Ito

We have been synthesized π -conjugated pyrrole oligomers. However, further extension of the π -conjugation at 5- and 6-positions of bicyclopyrrole is difficult to achieve by conventional methods. We report here synthesizing highly π -conjugated bicyclopyrroles **4**, **5** via Suzuki coupling and photocyclization of (*Z*)-stilbene unit.

Keywords : Organic Chemistry, Photocyclization, Pyrrole

多環式芳香族複素環化合物は興味深い機能を持つことから、この種の新規化合物の開発は重要である。従来、 π 共役拡張ピロールの合成は、その化学的安定性や溶媒に対する難溶性のため、困難であった¹⁾。当研究室では5,6位に(*Z*)-スチルベン構造を有するビスクロピロールに着目し、光環化反応を経由することで、フェナントレン環を縮環させることに成功している。本研究では、5,6位に導入した2つのナフチル基を光環化反応させることで、さらに π 共役が拡張したビスクロピロールの合成を行った。

まず、5,6-ジブロモビスクロピロール **1a**²⁾と α ,5,6-トリブロモビスクロピロール **1b**を合成した。ビスクロピロール **1**と1-ナフタレンボロン酸、2-ナフタレンボロン酸をそれぞれ鈴木カップリングさせることで、ビスクロピロール **2**, **3**を得た。これらにUV (260~350 nm)を照射し光環化反応を行うことで、高度に π 共役が拡張したビスクロピロール誘導体 **4**, **5**の合成に成功した (**Scheme**)。

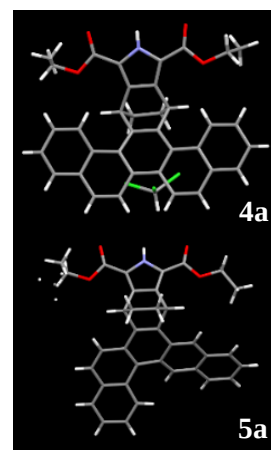
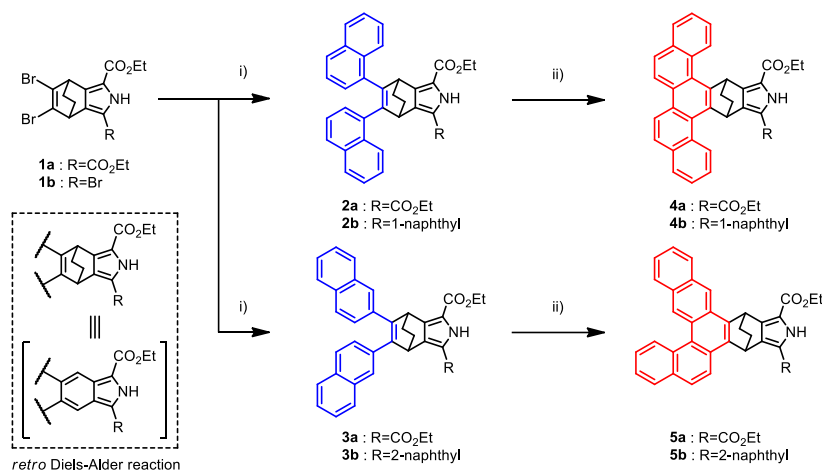


Figure. X-ray crystallographic analysis of **4a** and **5a**

1) Yutaro Ishii, Satoshi Ito, Yuki Saito, Daiki Uno, Toru Oba, *Tetrahedron*, **2015**, 71, 8892-8898.

2) S. Ito, M. Tobata, M. Asakura, Y. Shinozaki, Y. Iwabe, L. Sakamoto, S. Ito, M. Roppongi, T. Oba, *Tetrahedron Letters*, **2017**, 58, 4141-4144.