

## *N*-置換ピロールのトリシアノビニル化反応における位置選択性

(高知大農林海洋科学<sup>1</sup>・高知大院総合<sup>2</sup>) ○飛鷹 絢子<sup>1</sup>・佐々木 義章<sup>2</sup>・高橋 大空<sup>1</sup>・有澤 佐織<sup>1</sup>・谷 涼太<sup>1</sup>・金野 大助<sup>1,2</sup>

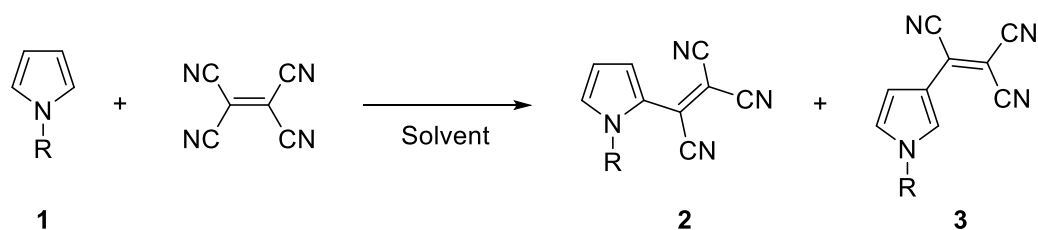
Regioselectivity in the Tricyanovinylolation of *N*-Substituted Pyrroles (<sup>1</sup>*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*) ○Ayako Hidaka,<sup>1</sup> Yoshiaki Sasaki,<sup>2</sup> Sora Takahashi,<sup>1</sup> Saori Arisawa,<sup>1</sup> Ryota Tani,<sup>1</sup> Daisuke Kaneno<sup>1,2</sup>

We have investigated tricyanovinylolation reaction of simple pyrrole and its derivatives experimentally and theoretically. Our experimental results showed that reactivities and selectivities of this reaction were significantly affected by substituents on the nitrogen atom and solvent species.

**Keywords :** Pyrrole; Regioselectivity; Reaction Mechanism; Solvent Effect; Molecular Orbital Calculation

電子求引性基を有する複素環式芳香族化合物は、分子内にドナー・アクセプター両部位を有することから有機発光材料としての有用性が高く、その合成法開発が盛んに研究されている。芳香族ヘテロ環化合物であるピロールは、テトラシアノエチレン (TCNE) によって容易に求電子置換反応を起こして、ドナー・アクセプター両部位を有するトリシアノビニル体を生成することが知られているが<sup>1)</sup>、生成物であるトリシアノビニル体は2位付加体 **2** と3位付加体 **3** の混合物であり (Scheme 1)、その生成比は窒素上の置換基や反応に用いた溶媒種によって大きく変化する。本研究では、窒素上の置換や溶媒種の違いによる配向性や反応機構について、実験及び量子化学計算を用いて明らかにすることを目的とした。

実験の結果、*N*上の置換基がフェニル基の場合では反応速度は溶媒によって大きく変化し、クロロホルム、ジクロロメタン中では反応はほとんど進行しなかった一方で、アセトンや THF 中では室温でも反応が進行し、2位置換体が優先して生成することが示された。



R = H, CH<sub>3</sub>, Ph, etc.

**Scheme 1** *N*-置換ピロールの TCNE によるトリシアノビニル化

1) V. N. Drichkov, L. N. Sobenina, T. I. Vakul'skaya, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, B. A. Trofimov, *Synthesis*, **2008**, 16, 2631.