

多様性指向合成をめざした含窒素複素環の直接官能基化法の開発

(岐阜大工) ○飯沼 遥奈・宮本 直暉・芝原 文利・村井 利昭

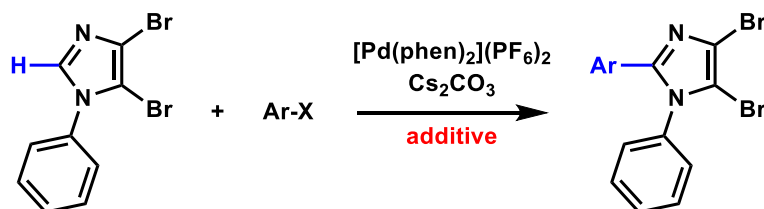
Development of Diversity-oriented Direct Functionalization Methods for Synthesis of N-Heterocyclic Compounds (Faculty of Engineering, Gifu University) ○Haruna Inuma, Naoki Miyamoto, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Multi-substituted azoles are important skeletons in such as bioactive substances and functional materials. Major synthetic method for these compounds is the condensation-cyclization of precursors. In this case, incorporations of the functional groups are needed in early-stage of synthesis. Recently, late-stage functionalization methods attracted attention to achieve diversity-oriented derivatization of the compounds. In this study, we investigate sequential functionalization methods for 4,5-dibromoimidazoles to develop diverse fluorescent compounds that C-H bond selective direct arylation of the dibromoimidazole. We confirmed the remarkable additive effect in direct C-H bond arylation under our previously developed catalytic system, and the reaction of *N*-phenyl dibromoimidazole gave the desired imidazole in high yield when stoichiometric amount of lithium chloride was added. Subsequent conventional cross-coupling reactions gave a variety of fluorescent compounds. In this presentation, photophysical properties of the obtained compounds will also be presented.

Keywords : Direct functionalization; C-H bond activate; Additive effect

多置換アゾール類は生理活性物質、機能性材料など幅広い分野において重要な骨格である。これらの合成法は、あらかじめ官能基が組み込まれた化合物前駆体を環化させる手法が主流であったが、最近では、多様性志向合成を意識した、合成の後期段階で官能基を導入手法が注目されている。本研究では特に、蛍光発光性化合物を指向した多置換イミダゾール合成のための 4,5-ジブロモイミダゾールをプラットフォームにする逐次官能基化法を検討している。

例えば、*N*-フェニルジブロモイミダゾールとハロゲン化アリールとの反応は、*N*-メチルジブロモイミダゾールとは対照的に全く進行しなかったが¹、添加剤として塩化リチウムを加えた場合、目的のイミダゾールが得られ、さらに反応時間を延ばすと、収率は著しく向上した。引き続く、臭素部位での種々のクロスカップリング反応により多様な多置換イミダゾールが得られた。得られた化合物の光物性についても報告する。



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