

## 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

(高知大院総合<sup>1</sup>・高知大理<sup>2</sup>) ○飛鷹 絢子<sup>1</sup>・佐々木 義章<sup>1</sup>・高橋 大空<sup>2</sup>・有澤 佐織<sup>2</sup>・谷 涼太<sup>2</sup>・金野 大助<sup>1</sup>

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

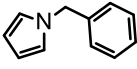
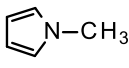
We have investigated tricyanovinylolation reaction of simple pyrrole and its derivatives experimentally and theoretically. Our experimental results showed that reactivities and selectivities of this reaction were significantly affected by substituents on the nitrogen atom and solvent species.

**Keywords :** Pyrrole; Regioselectivity; Reaction Mechanism; Solvent Effect; Electrophilic Aromatic Substitution

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、2位または3位がトリシアノビニル化され、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<sup>1</sup>。本研究では様々な *N*-置換ピロールのトリシアノビニル化における反応速度の変化や配向性を実験により検証し、量子化学計算を用いて反応機構を明らかにすることを目的とした。

実験の結果、かさ高い置換基が導入されると、3位置換体が優位に生成した。また、本反応では、H<sub>2</sub>Oが反応に関与していることが実験と理論計算によって明らかになった。反応が進行しなかった条件下について、反応系にH<sub>2</sub>Oを添加すると反応の進行が促進された。さらに、基質に*N*-メチルピロールを用いた場合、H<sub>2</sub>O添加によって配向性が逆転した。

### N-置換ピロールのTCNEによるトリシアノビニル化<sup>a</sup>

substrate	time	temp.	addition	Ratio <sup>b</sup>		
				substrate	2 位置換体	3 位置換体
	24 h	reflux	-	100	0	0
	24 h	reflux	H <sub>2</sub> O (7%)	0	0	100
	6 h	r.t.	-	0	74	26
	6 h	r.t.	H <sub>2</sub> O (0.2%)	4	20	76

<sup>a</sup> Chloroform was used as the solvent. <sup>b</sup> Determined by integration ratio of <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

[1] Vladislav N. Drichkov, Lyubov' N. Sobenina, Tamara I. Vakul' skaya, Igor' A, Ushacov, Al'bina I. Mikhaleva, Boris A. Trofimov, *Synthesis*, **2008**, 16, 2631-2635