

ヒドロキシピラゾールとアルキンの分子間環化反応によるピラノピラゾールの合成

(日大生産工) ○橋本 星奈・市川 隼人

Synthesis of Pyranopyrazoles by Intermolecular Cyclization of Hydroxypyrazoles and Alkynes
(College of Industrial Technology, Nihon University) ○Seina Hashimoto, Hayato Ichikawa

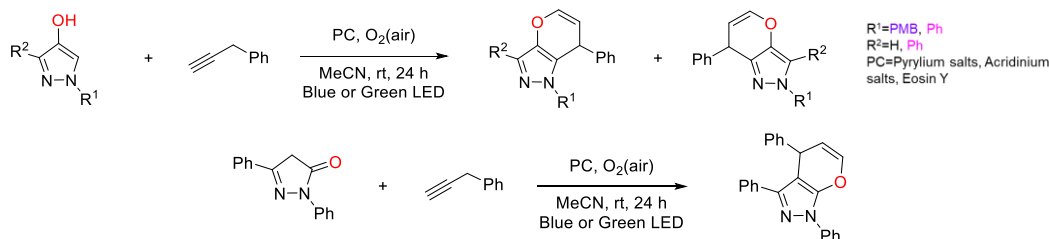
Pyrazole derivatives are widely used as pharmaceuticals and agrochemicals, but there are few examples of the synthesis of pyranopyrazoles with oxygen fused at the 4-position of a pyrazole. Conventional gold-catalyzed methods are expensive and have a significant environmental impact, highlighting the need for cost-effective and eco-friendly alternatives. Recently, a synthesis of pyranopyrazole was reported that uses pyrazoles with a hydroxy group at the 5-position, alkynes, and photocatalysis under green LED irradiation. In this study, we aim to efficiently synthesize pyranopyrazoles by inducing intermolecular cyclization reactions under visible light using pyrazoles with oxygen at the 4- or 5-position, alkynes, and photocatalysts. This approach leads to the development of novel synthetic methods applicable to pharmaceuticals and agrochemicals. After several substrates were obtained and the pyrazoles and 3-phenylpropyne were reacted under blue or green LED irradiation.

Keywords : Pyrazole; Metal-Free; Photoredox catalysis

ピラゾール誘導体は医薬品や農薬として数多く合成されているが、4 位に酸素が縮合したピラノピラゾール誘導体の合成例は少ない。従来は金触媒を用いる方法が採用されているが、高価で環境負荷が大きく原料の合成に多段階を要するため、安価で環境に優しい代替法が必要である。近年、5 位に酸素を有するピラゾールにアルキンと光触媒を用い、緑色の LED 照射でピラノピラゾールを合成する方法が報告された¹⁾。

本研究では 4 位または 5 位に酸素を有するピラゾールを基質とし、アルキンと光触媒を用いて可視光照射により環化反応を引き起こすことで、ピラノピラゾール誘導体の効率的な合成を試みる。この手法により、新規化合物の合成手法が確立され、今後の医薬品・農薬開発に応用できる可能性がある。

現在、4 位または 5 位に酸素を有し、様々な置換基の付いたピラゾールを基質とし、アルキンと光触媒を用いて青または緑色の LED を照射することによりピラノピラゾールの合成を検討している。



- 1) Mishra, M.; Singh, P.; Nainwal, P.; Tivari, S.; Srivastave, V. *Tetrahedron Lett.* **2023**, 129, 154749.