嵩高い置換基を有する 2,5-ビスチエニルピロールを用いた環状化 合物の合成

(埼大院理工) ○金子 圭輔・大塚 光貴・藤原 隆司・石丸 雄大 Syntheses and properties of macrocyclic compounds using bulky 2,5-bisthienylpyrrole (¹Graduate School of Engineering, Saitama University, ²Research Management Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science and Engineering, Saitama University) ○Keisuke Kaneko, Koki Otsuka, Fujihara Takashi, Yoshihiro Ishimaru

In this study, new macrocyclic compounds were synthesized based on 2,5-bisthienylpyrrole by the McMurry condensation reaction. The key compound $\underline{6}$ was synthesized from succinic acid by five steps. Macrocyclic compounds $\underline{7a}$ and $\underline{7b}$ were synthesized by the condensation reaction using the McMurry method. The detail of the molecular structures of obtained new large macrocyclic compounds will be discussed. Compounds $\underline{7a}$ and $\underline{7b}$ were detected by mass spectrometry.

Keywords : 2,5-bisthienylpyrrole; cyclic compound; aromaticity

環拡張ポルフィリンは大きく柔軟な π 共役系を有し、柔軟な構造をとることができるため、その物性に興味がもたれている。先行研究では、ビスチエニルピロールを McMurry 縮合することによって、エチル基で架橋されたポルフィセン型の二量体が合成できることを明らかにしてきた。本研究では、更に三量体が生成していることを見出したので、以下に報告する。出発原料であるコハク酸 $\underline{1}$ から 3 段階の合成を経て、化合物 $\underline{4}$ を合成した。ホルミル化の反応性を考慮して、ピロール β 位のブロモ化を行い、化合物 $\underline{5}$ を収率 80 %で得た。その後、Vilsmeier-Haack 反応によるホルミル化により、化合物 $\underline{6}$ を 26 %で得た。ビスホルミル体を亜鉛粉末存在下、塩化チタン(IV)を用いた McMurry 縮合反応を行い、精製を行ったところ 2 つの化合物を得た。得られた化合物を質量分析したところ、 $C_{42}H_{26}Br_4N_2S_4$ (calc. = 1006.5, found = 1005.8) の二量体と、 $C_{63}H_{39}Br_6N_3S_6$ (calc. = 1509.8, found = 1510.6) の三量体が生成していることを確認することができた。更に、得られた化合物の詳細を明らかにする予定である。

$$\begin{array}{c} \text{OOH} & \begin{array}{c} \text{SOCl}_2 \\ \text{Pyridine} \\ \end{array} \\ \text{OH} & \begin{array}{c} \text{SOCl}_2 \\ \text{Pyridine} \\ \end{array} \\ \text{3 h, 80 °C} & \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \end{array} \\ \text{2} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl}_2 \\ \text{1 h, 40 °C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{3} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{SOCl}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{benzylamine, PTSA} \\ \text{toluene} \\ \text{24 h, 130 °C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{4} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{NBS} \\ \text{THF/AcOH} \\ \text{24 h, r.t.} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{POCl}_3, \text{ dry DMF} \\ \text{dry DCE} \\ \text{24 h, 60 °C} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{SOCl}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{NBS} \\ \text{NS} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{Pyridine} \\ \text{SBN} \\ \text$$

Scheme 1 Synthetic routes of large macrocyclic compounds