

## ピリジン部位を導入したターピロールの環化による大環状共役系の構築

(埼玉大院理工<sup>1</sup>・埼玉大科学分析支援センター<sup>2</sup>) ○平 啓吾<sup>1</sup>・藤原 隆司<sup>2</sup>・石丸 雄大<sup>1</sup>

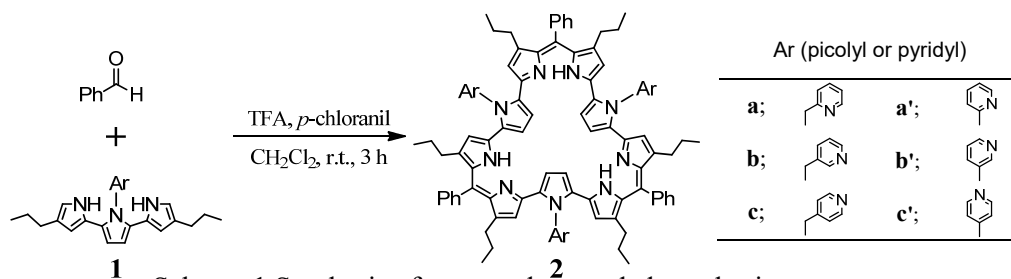
Construction of a conjugated macrocyclic system by cyclization of terpyrrole bearing a pyridine moiety (<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*, <sup>2</sup>*Research and Development Bureau, Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University*)  
○Keigo Taira<sup>1</sup>, Takashi Fujihara<sup>2</sup>, Yoshihiro Ishimaru<sup>1</sup>

Several multifunctional expanded porphyrins have been synthesized in recent years. For example, Sessler synthesized amethyrin, which comprises two molecules of terpyrrole and aldehyde, and reported its antiaromaticity. However, to date, large expanded porphyrins have not yet been reported. In this study, we controlled the reactivity of terpyrrole with steric hindrance by introducing a bulky substituent to the nitrogen atom at the center of the molecule to obtain larger expanded porphyrins. Terpyrroles with bulky substituents were obtained by the reaction of 1,4-diketone with picolylamines or aminopyridines. Cyclization with benzaldehyde in the presence of trifluoroacetic acid clearly occurred. Finally, the structures of the obtained [3+3] cyclized compounds were discussed in detail.

**Keywords :** Porphyrinoid; Antiaromaticity; Steric hindrance

様々な機能を有する環拡張ポルフィリンは近年盛んに合成されている。アメシリンは、ターピロールとアルデヒドが 2 分子ずつ環化した[2+2]環化体であり、反芳香族性を持つことが報告されているが、[3+3]環化体などさらに大きな環化体は合成されていない<sup>1)</sup>。本研究では、ターピロールの中心に嵩高い置換基を導入することで立体障害により[2+2]環化体の生成を抑制し、より大きな環化体を得ることを目的とする。

出発原料である嵩高い置換基を持つターピロールは、対応する 1,4-ジケトンとピコリルアミンまたはアミノピリジンの Paal-Knorr 反応によって合成した。次に、TFA 存在下でベンズアルデヒドとの環化を行い、各々のターピロールから 3 分子縮合した [3+3]環化体が合成できることを明らかにした。得られた[3+3]環化体は、<sup>1</sup>H NMR、X 線結晶構造解析によって反芳香族性を持つことを見出したのでその詳細を報告する。



Scheme 1 Synthesis of proposed expanded porphyrins

1) J. L. Sessler, S. J. Weghorn, Y. Hiseada, V. Lynch, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 56-67