

ピリジン骨格を持つターピロールの環化による大環状共役系の構築

(埼玉大学¹・埼玉科学分析支援センター²) ○平 啓吾¹・藤原 隆司²・石丸 雄大¹
 Synthesis of macrocyclic compounds by cyclization of terpyrrole bearing pyridine substitution
 (¹Saitama University, ²Saitama University, Comprehensive Analysis Center for Science)
 ○Keigo Taira¹, Takashi Fujihara², Yoshihiro Ishimaru¹

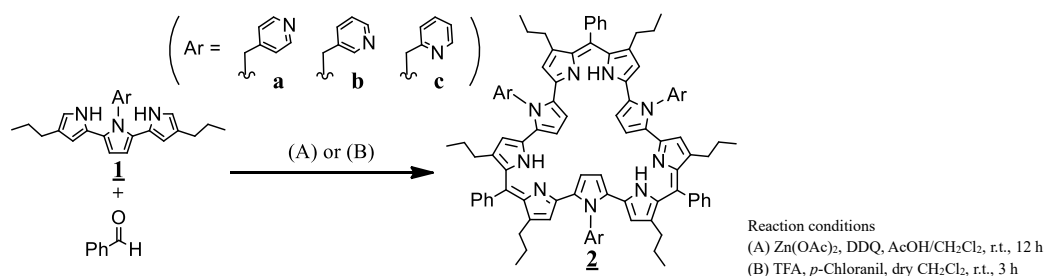
Expanded porphyrins with multifunctionality have been actively synthesized in recent years. For example, amethyrin, which was reported by Sessler et al., is an expanded porphyrin comprising two molecules of terpyrrole and aldehyde cyclized together, and its aromaticity and complex-formation ability have been reported. However, this synthetic method cannot be used to produce larger expanded porphyrins. In this study, we aim to control the reactivity with steric hindrance by introducing a bulky substituent on the nitrogen at the center of the terpyrrole to obtain larger expanded porphyrins. In addition, our goal is to synthesize and analyze cage-like compounds through metal coordination by using the pyridine subunit as a bulky substituent.

The starting material, a terpyrrole with bulky substituents, was obtained by the reaction of 1,4-bis(3,5-bis(ethoxycarbonyl)-4-propyl-2-pyrrolyl)-1,4-butanedione with three types of picolylamines; the yields were 28 % (**1a**), 45 % (**1b**), and 43 % (**1c**). Subsequent cyclization with benzaldehyde afforded [3+3] cyclized compounds; three of these molecules were condensed from **1a**, **b**, and **c** with yields of 0.6, 0.2, and 1.1 %, respectively. In this paper, the structures of the obtained [3+3] cyclized compounds are reported 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。例えば Sessler 等が報告しているアメシリンは、ターピロールとアルデヒドが 2 分子ずつ環化した環拡張ポルフィリンであり、その芳香族性や錯形成能が報告されている¹⁾。一方、さらに大きな環拡張ポルフィリンの合成方法としては有用でない。そこで本研究では、ターピロールの中心の窒素に嵩高い置換基を導入することで立体障害による反応性を制御し、より大きな環化体を得ること、また嵩高い置換基としてピリジン骨格を用いることで、金属配位によるケージ状化合物の合成と解析を行うことを目的とする。

出発原料である嵩高い置換基を持つターピロールは、1,4-ビス(3,5-ビス(エトキシカルボニル)-4-プロピル-2-ピロリル)-1,4-ブタンジオンと 3 種類のピコリルアミンの反応によって各々 28 % (**1a**)、45 % (**1b**)、43 % (**1c**) の収率で得た。次にベンズアルデヒドとの環化を行い、**1a**、**b**、**c** から 3 分子縮合した [3+3] 環化体が各々 0.6、0.2、1.1 % の収率で得られることが分かった。発表では、得られた [3+3] 環化体の構造についてその詳細を報告する。



Scheme 1 Synthesis of expanded porphyrin **2a**, **b** and **c**

1) J. L. Sessler, Steven J. Weghorn, Yoshio Hiseada, and Vincent Lynch, *Chem. Eur. J.*, **1995**, 1, 56-67