

カップリング反応による金属鑄型多量化を用いた大環状化法の開発

(東大院理¹・日本電子株式会社²) ○宮地 景¹・梁 承民¹・松野 太輔¹・武藤 仁美²・笹川 拓明²・池本 晃喜¹・磯部 寛之¹

Development of Metal-Templated Oligomeric Macrocyclization via Coupling (¹*Department of Chemistry, The University of Tokyo*, ²*JEOL Resonance Inc.*) ○Akira Miyachi,¹ Seungmin Yang,¹ Taisuke Matsuno,¹ Hitomi Muto,² Hiroaki Sasakawa,² Koki Ikemoto,¹ Hiroyuki Isobe¹

We developed a method for the synthesis of metal-doped aromatic macrocycles, which was named metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling (MOMC). Dihalogenated pyridine **1** was thus subjected to Yamamoto coupling by using an excess amount of a Ni(cod)₂ to selectively give a cyclic oligopyridyl comprising five pyridine rings with NiCl₂ located at the center (NiCl₂•COPy-5) in 53% yield via MOMC. The MOMC method was concise enough for a scale-up synthesis, enabling the preparation of 1.77 g of NiCl₂•COPy-5 in one batch (57% yield). Single-crystal X-ray diffraction analysis of NiCl₂•COPy-5 revealed a rare pentagonal bipyramidal coordination geometry around the Ni(II) center. The Ni(II)-center was found paramagnetic, which gave rise to an aromatic ¹H resonance at ~40 ppm in a NMR spectrum.

Keywords : Metal-templated oligomeric macrocyclization; Coupling; Paramagnetic

カップリング反応による金属鑄型多量化を用いた大環状化法 (MOMC)を金属ドーブ型芳香族大環状分子の合成法として開発した (Figure 1)¹. ジクロロピリジン **1** を過剰量の Ni 錯体存在下での山本カップリングに付すと, ピリジン 5 量体の中央に NiCl₂ をもつ大環状分子 (NiCl₂•COPy-5) が選択的に収率 53%で得られた. この MOMC 法は容易にスケールアップが可能であり, 1 バッチで 1.77 g の NiCl₂•COPy-5 が合成可能となった (収率 57%). 単結晶 X 線構造解析により, Ni(II)周辺の配位構造が比較的珍しい五方両錐形構造であることが明らかとなった. Ni(II)は常磁性であるために, 芳香族 ¹H の信号が ¹H NMR スペクトルにおいて 40 ppm 付近に現れた.

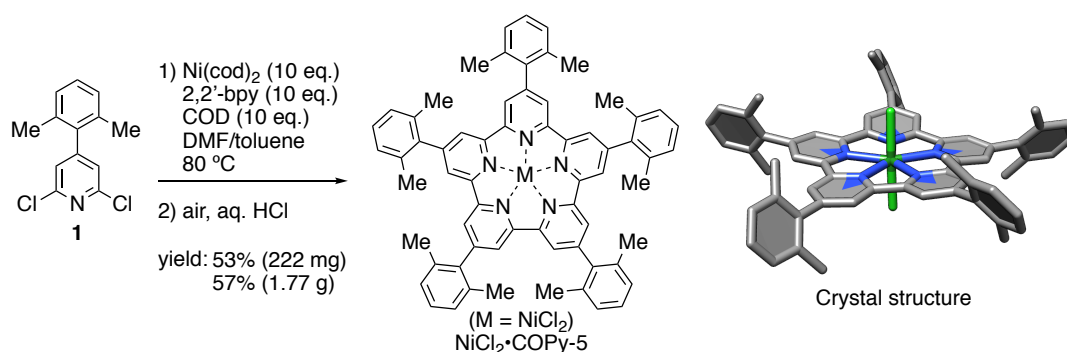


Figure 1. Metal-templated oligomeric macrocyclization via coupling (MOMC)

1) S. Yang, A. Miyachi, T. Matsuno, H. Muto, H. Sasakawa, K. Ikemoto, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15017-15021.