

ヘテロ原子置換による calix[3]pyrrole 類縁体の合成

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²)○柿林 佑¹・稲葉 佑哉¹・井手 雄紀²・
米田 友貴¹・猪熊 泰英^{1,2}

Syntheses of Calix[3]pyrrole Analogues by Hetero-atom Substitution

(¹Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ²WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

○Yu Kakibayashi,¹ Yuya Inaba,¹ Yuki Ide,² Tomoki Yoneda,¹ Yasuhide Inokuma^{1,2}

Calix[3]pyrrole composed of three pyrroles has a distorted ring structure, and we have reported ring expansion reaction proceeds immediately under acidic conditions. In this study, we prepared calix[3]pyrrole analogues with hetero-atoms in the ring structure (**Figure 1**), and evaluated their ring distortion and reactivity to expansion reactions. Cyclic compound **2** containing two furan rings reacted with Lawesson's reagent in toluene solution, giving two ketone moieties converted to thiophene, calix[2]furan[1]thiophene **3** in 71% yield (**Figure 2**). As a result of examining the reactivity under acidic conditions with a drop of TFA into a dichloromethane solution of cyclic compound **3**, the ring cleavage reaction was confirmed to be in progress after 3 hours.

Keywords : Calix[3]pyrrole analogues; Crystal structure; Ring strain; Furan; Thiophene

4つのピロールで構成されるポルフィリンは生合成過程において酵素反応などの多段階反応により得られるが、3つの環で構成される環状化合物が全く得られない理由については明らかにされていなかった。当研究室では鎖状の脂肪族ケトン化合物から3つのピロール環で構成された calix[3]pyrrole **1** の合成を報告しており、歪んだ環構造に起因して酸性条件下で即座に環拡大反応が進行することを報告している¹⁾。本研究では環状化合物 **1** のピロール部位をフランやチオフェンのようなヘテロ原子置換された類縁体の合成を試み (**Figure 1**)、環構造歪みや環拡大の反応性評価を行った。

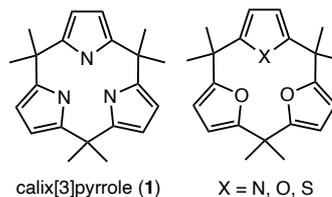


Figure 1. calix[3]pyrrole 類縁体構造

直鎖状化合物のヘキサケトンから合成された環状化合物 **2** と Lawesson's 試薬をトルエン溶液中で反応させることで、2ヶ所のケトン部位がチオフェンへと変換された calix[2]furan[1]thiophene **3** が収率 71% で得られた (**Figure 2**)。環状化合物 **3** の結晶構造からチオフェン環では、大きな構造歪みを有していることが明らかとなった。環状化合物 **3** のジクロロメタン溶液中へ TFA を滴下した酸性条件下での反応性を検討した結果、3時間経過後には環開裂反応が進行していることを確認した。

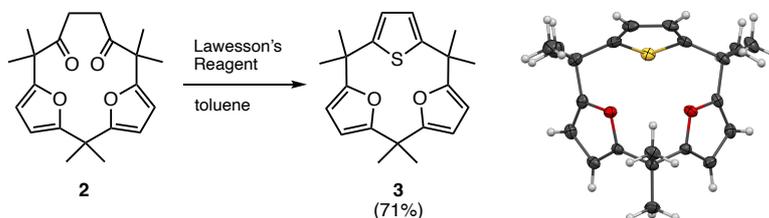


Figure 2. calix[2]furan[1]thiophen **3** の合成および結晶構造

1) Y. Inaba, Y. Nomata, Y. Ide, J. Pirillo, T. Yoneda, A. Osuka, J. L. Sessler, Y. Inokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 12355–12360.