

チアゾール環と窒素架橋を有するカリックス[3]ピロール類縁体の合成

(北大工¹・北大院工²・北大 WPI-ICReDD³) ○柴田昂太郎¹・渡辺敬太²・米田友貴²・井手雄紀³・猪熊泰英^{2,3}

Synthesis of Calix[3]pyrrole Derivatives Bearing Thiazole Rings and Aza-bridges
(¹Fac. Eng., Hokkaido Univ., ²Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ³WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.) ○Kotaro Shibata,¹ Keita Watanabe,² Tomoki Yoneda,² Yuki Ide,³ Yasuhide Inokuma^{2,3}

Direct macrocyclization synthesis of thiazole-containing calix[3]pyrrole derivatives **2** and **3** were evaluated based on the macrocyclic strain energy. While **2** was less strained by 2.5 kcal/mol than calix[3]pyrrole (**1**), **3** was unexpectedly more strained than **1**. In fact, **2** was obtained in 60% yield by Hantzsch thiazole synthesis, while **3** was obtained in only 1% yield. **Keywords** : Calix[3]pyrrole; Sandmeyer reaction; Halogenation; Thiazole; Cyclization

Calix[3]pyrrole (**1**)は歪みの大きな環縮小ポルフィリン類縁体として注目を集めている。しかし、その大きな環歪みから、ピロールを原料とした直接環化による合成は達成されていない。本研究では、この環状化合物の歪みの要因となっている内部NHの数を低減したチアゾール置換型類縁体を設計し、計算化学によって歪みエネルギーを見積もることで、実現可能な合成ルートを割り出す試みを行った。

内部にNH部位を持たないチアゾール環2つとフラン環を有する Calix[3]pyrrole 類縁体 **2** および **3** に関して構造最適化と歪みエネルギーの計算を行ったところ、化合物 **2** は **1** に比べて 2.5 kcal/mol の歪みエネルギーの低減が見られた。一方、立体障害がより少ないと考えられる化合物 **3** は、歪みが 2.4 kcal/mol 増大していることが分かった。実際に Hantzsch チアゾール環形成反応を用いて α -ブロモケトンと対応するチオアミドから合成反応を行ってみたところ、化合物 **2** は直接環化反応が進行し 60% の収率で得られたのに対し、化合物 **3** は僅か 1% ほどしか得られず、チアゾール多量体が主に生成した。化合物 **3** を単離し、単結晶構造解析を行ってみたところ、2つのチアゾール環が sp^2 窒素原子を介して共平面化し歪みが増大したコンフォメーションが確認された。このことから、calix[3]pyrrole 類縁体の環化反応において、計算化学による歪みエネルギーの見積もりが収率の予測に大きく役立つことが分かった。

