

チアゾール環形成による calix[3]pyrrole 類縁体の直接環化合成とその金属錯化

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○渡辺敬太¹・稲葉佑哉¹・米田友貴¹・井手雄紀²・猪熊泰英^{1,2}

Direct Macrocyclization to Calix[3]pyrrole Analogues via Thiazole Ring Formation and Its Metal Complexation (¹Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ²WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

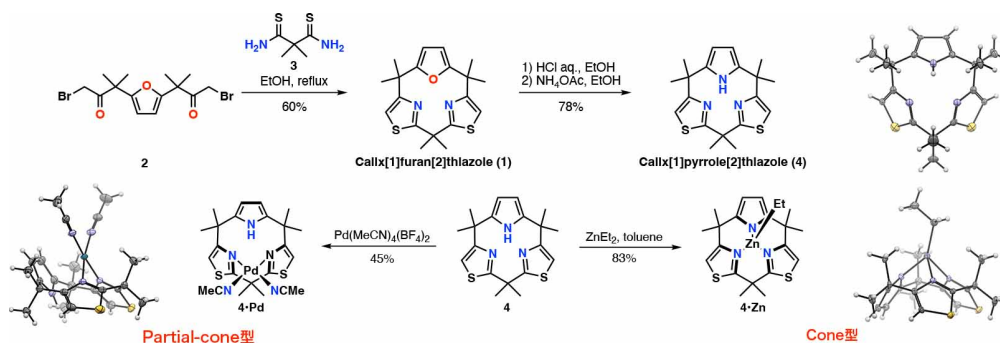
○Keita Watanabe,¹ Yuya Inaba,¹ Tomoki Yoneda,¹ Yuki Ide,² Yasuhide Inokuma^{1,2}

While calix[3]pyrrole was first synthesized by our group using a cyclic hexaketone precursor, the multi-step, low yield approach still requires facile macrocyclization protocol to its analogues.¹⁾ In this work, we report the synthesis of a calix[3]pyrrole analog with a thiazole moiety via direct synthesis from the precursor of an α -bromoketone and a thioamide dimer. The thiazole moiety allowed us the metal complexation. The conformation of Calix[3]pyrrole was controlled by the introduction of metal ion and its catalytic activity was demonstrated.

Keywords : Calix[3]pyrrole; Thiazole; Transition metal complex; Conformation controlling

ピロールとカルボニル化合物の酸縮合反応ではピロール 4 つの大環状化合物が選択的に得られる。最近、当研究室では鎖状ポリケトンの環化反応を含む多段階の反応による Calix[3]pyrrole の合成を報告した¹⁾。Calix[3]pyrrole はその収率の低さから応用の幅が狭められており、簡便な合成法の開発が求められている。本研究では、チアゾール環形成を利用した直接環化反応によって Calix[1]furan[2]thiazole (**1**)を高効率で合成することを試みた。

Calix[1]furan[2]thiazole (**1**)は鎖状のプロモケトン前駆体 (**2**)とチオアミド (**3**)を混合することで、収率 60%で得られた。**1** は酸性条件下においても環開裂を起こさず、塩酸存在下においてはフラン環のみが定量的に 1,4-ジケトン部位へ変換され、続く Paal-Knorr ピロール合成反応によって Calix[1]pyrrole[2]thiazole (**4**)を二段階収率 78%で得た。化合物 **4** はチアゾール部位による二座配位が期待されることから、各種金属錯体の生成を試みた。X 線単結晶構造解析から、Pd(II)錯体は配位に使われているチアゾール 2 つと逆方向をピロールが向いた partial-cone 型の配座をとることがわかった。ピロール窒素を配位点として利用した Zn(II)錯体については cone 型の配座を取り、錯形成によって二種の配座を制御できることがわかった。さらに、Zn(II)錯体は高い安定性を保持しており、ラクチドの開環重合に対する触媒活性を示すことが確認された。



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