

Hantzsch チアゾール合成を用いるカリックスピロール類縁体のサイズ選択的合成

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

Size-selective Synthesis of Calixpyrrole Analogues Using Hantzsch Thiazole Synthesis
(¹Fac. Eng., Hokkaido Univ., ²Grad.Sch.Eng., Hokkaido Univ., ³WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)
○Takuma Nakabayashi,¹ Keita Watanabe,² Kotaro Shibata,² Yuki Ide,³ Yasuhide Inokuma^{2,3}

Thiazole-containing calix[3*n*]pyrrole analogues bearing *meso*-methylene bridges were newly designed and synthesized in a size selective fashion using Hantzsch thiazole synthesis.¹⁾ Condensation reaction of furan precursors **1** and **2** at various substrate concentrations resulted in the change of product size (*n*) selectivity. At 1.0 mM concentration, calix[1]furan[2]thiazole (**3**) was formed as a major product in 48% yield. In contrast, calix[2]furan[4]thiazole (**4**) became the main product (25% yield) at 25 mM concentration.

Keywords : Calixpyrrole; Size-selectivity; Hantzsch thiazole synthesis; Cyclization reaction

Calix[*n*]pyrrole 及びその類縁体はアニオン包接や金属錯化といった機能を示すホスト大環状化合物として注目されてきたが、異なるヘテロ芳香環の導入や環拡張類縁体のサイズ選択的合成は依然として課題がある。最近、当研究室ではフラン前駆体 **1** を用いる Hantzsch 合成によりチアゾールとフランを含む calix[3*n*]pyrrole 類縁体の合成を報告している¹⁾。本研究では、2つのチアゾール環をメチレン架橋した新規 calix[3*n*]pyrrole 類縁体を設計し、基質濃度によるサイズ選択的な合成を試みた。

α-ブロモケトン **1** とビスチオアミド **2** を基質として 0.50 mM から 100 mM までの濃度範囲で反応を行い、環サイズの選択性を評価した。NMR 収率による解析の結果、1.0 mM の条件下で calix[1]furan[2]thiazole (**3**) の生成が最大の 48% となり、0.5 mM では化合物 **3** の選択性は向上する一方で収率は減少した。反応濃度の上昇に伴い、**3** の二量環化体である calix[2]furan[4]thiazole (**4**) の収率は増加し、25 mM で 25% と最も多く生成した。さらに高濃度の 100 mM では、多量化反応が進行し、**4** の収率は 17% に留まった。各々の最適条件下で、**3** は 30%、**4** は 17% の単離収率で得られ、いずれも 100 mg スケールでの大量合成も達成した。

表 1. 化合物 **3**, **4** の NMR 収率

concentration (mM)	NMR yield (%)	
	3	4
0.50	42	1
1.0	48	7
2.5	40	12
25	8	25
100	2	17

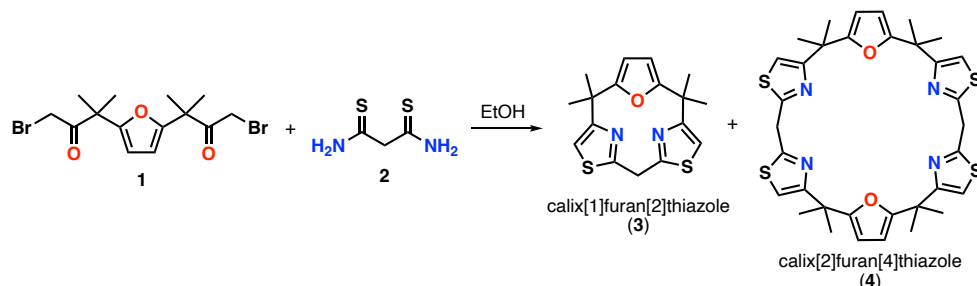


図 1. 化合物 **3**, **4** の合成経路

- 1) K. Watanabe, K. Shibata, T. Ichino, Y. Ide, T. Yoneda, S. Maeda, Y. Inokuma, *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, *11*, 3548–3554.