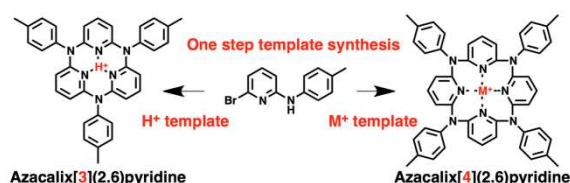


アザカリックス[n]ピリジン($n = 3, 4$)のテンプレート合成

ピリジン環を窒素架橋した環状化合物であるアザカリックス[n]ピリジン誘導体は、近年、有機強塩基触媒や亜鉛イオンに対する発光センサなどへの応用展開が研究されています。よって、目的とする環サイズのアザカリックス[n]ピリジン誘導体を効率よく合成することができれば、さらに様々な誘導体の設計・合成に役立ちます。我々は、ピリジンの塩基性と配位性を利用する事で、同じ出発原料からアザカリックス[n]ピリジン誘導体の環化 3 量体と環化 4 量体を一段階で効率よく作り分けることができる合成手法を見出しました。



2-アミノ-6-ブロモピリジン誘導体を出発原料としたウルマン反応では、環化 3 量体のプロトン付加体が収率良く得られます。これは、反応中間体の塩基性が高く、ウルマン反応で副生する臭化水素のプロトンが系中で反応中間体にトラップされ、テンプレートとして働く事に起因します。一方、ハロゲン化ニッケル(II)をテンプレート剤として添加した場合には、環化 3 量体の生成が抑えられ、環化 4 量体が優先的に生成します。これは、Ni(II)イオンが環化 4 量体形成のためのテンプレートとして働くためです。また、合成に使われたテンプレートイオンは、簡単な後処理で容易に取り除くことができます。

目的とする環状化合物の簡便な合成方法が見出されたことで、今後、アザカリックス[n]ピリジン誘導体の機能化に関する研究の更なる進展が期待されます。