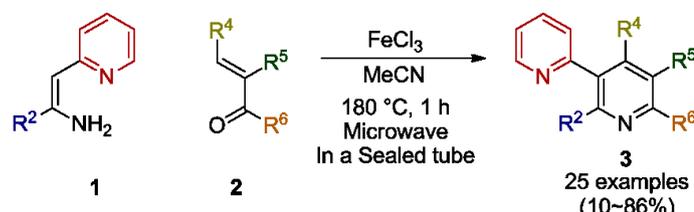


複数個のアリール基を有するピリジン誘導体はその特長的な物性から、様々な機能性材料として、あるいはその合成中間体として利用されている。その合成法についても盛んに研究がなされているものの、環化付加反応やカップリング反応を利用した多段階反応を要するものが多く、収率や基質汎用性に制限が残されている。従って、ピリジン環に置換基を自在に導入する方法の開発は重要な課題の一つである。一方、本研究室では塩化鉄(III)存在下、電子密度の偏りを有するエナミノエステルとエノン **2** を縮合することにより多置換ニコチン酸エステルを合成することに成功している¹⁾。そこで、この手法をピリジル基が置換したエナミン **1** に応用したところ、同様の縮合反応が進行しマルチアリール化ピリジン **3** が得られることを明らかにした (Table)。

本反応はエナミンの求核性の低下に伴って若干の収率低下が見られたが、大きな影響を受けることなく対応するピリジンを与えた

(Entries 1–3)。一方で、エノン **2** の置換基の違いは反応性に大きな影響を及ぼした。エノンのβ位の置換基 (R⁴) には電子求引基を導入することが効果的であり (Entries 4–6)、α位の置換基 (R⁵) が、嵩高くなるに従って反応性が低下することを明らかにした (Entries 7–9)。また、ベンゾイル基の置換基 (R⁴) は *p*-置換フェニル基と *o*-置換フェニル基で収率に大きな違いが生じたことから、エノンの溶解性も本反応に影響を及ぼしていることが示唆される (Entries 7, 10, 11)。次に、ペントアリールピリジンの合成を検討したところ、原料合成を含めたわずか3段階で合成することにも成功した (Entries 9 and 12)。

Table. Condensation of **1** and **2** leading to pyridine derivatives **3**



Entry	R ²	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Yield/%
1	H	Ph	H	Me	84
2	Cl	Ph	H	Me	71
3	Me	Ph	H	Me	86
4	Me	4-MeOC ₆ H ₄	H	4-MeC ₆ H ₄	56
5	Me	4-FC ₆ H ₄	H	4-MeC ₆ H ₄	67
6	Me	4-NCC ₆ H ₄	H	4-MeC ₆ H ₄	76
7	Me	4-ClC ₆ H ₄	H	Ph	72
8	Me	4-ClC ₆ H ₄	Me	Ph	62
9	Me	4-ClC ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄	Ph	26
10	Me	4-ClC ₆ H ₄	H	4-MeOC ₆ H ₄	39
11	Me	4-ClC ₆ H ₄	H	2-MeOC ₆ H ₄	61
12	Me	4-ClC ₆ H ₄	4-O ₂ NC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	10

本手法の応用として、金属が配位可能な新規二核形成配位子 **3L** を設計・合成した。実際に、**3L** は白金と錯体を形成し、X線結晶構造解析及び ESI-MSの結果から、その構造を2核3量体錯体であると決定した (Figure)。

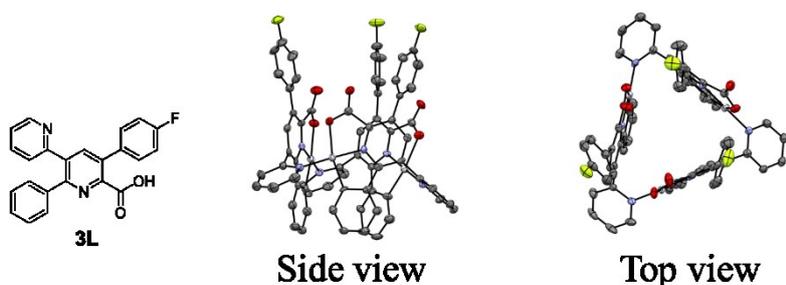


Figure. Molecular structure of **3L** and X-ray crystallographic structure of trimer

1) *Chem. Commun.*, 2017, 53, 2390–2393.