

学位論文の要約

題目 Development of Novel π -Conjugated Compounds Based on Tripyrrin
(トリピリンを基盤とした新規 π 共役化合物の創出)

氏名 梅谷 将隆

第1章 緒論

ヘテロ原子が導入されたポルフィリンはヘテロポルフィリンと呼ばれ、導入によってその光学的、電子的、磁氣的性質を多様に変化させられることが知られている。ヘテロポルフィリンの合成には芳香族求核置換反応がよく用いられ、近年では2つのピロールからなるジピリンを前駆体として用いることで様々な 5,15-ジヘテロポルフィリンの合成が報告されている。しかしながら、より対称性の低いヘテロポルフィリンの合成は非常に限られている。そこで申請者は3つのピロールからなる鎖状共役化合物であるトリピリンに着目し、 α 位にブロモ基を導入したトリピリンを前駆体として用いることで従来手法では合成し得なかったヘテロポルフィリンや二重らせん構造を形成する分子の合成およびその基礎物性の解明に取り組んだ。

第2章 α,α' -ジアニリノトリピリンの自己二量化による共役二重らせんの形成

トリピランから NBS によるブロモ化と DDQ による酸化によって α,α' -ジブロモトリピリンを合成することに成功した。この化合物はアニリンやその誘導体などの求核剤に対し高い反応性を持つことがわかった。

トリピリンにアニリンを導入した α,α' -ジアニリノトリピリンは結晶構造中において二量化し、二重らせん構造を形成することが分かった。この二重らせん構造の形成には分子間および分子内の水素結合が関与していた。また、結晶化させる溶媒を変えることによって二重らせん構造を持たない単量体の構造も得られた。溶液中においてこの化合物は単量体と二量体の平衡状態にあり、溶媒効果や濃度効果が確認された。これらの測定結果から会合定数は重クロロホルム中、室温で $2.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ であるとわかった。また温度効果を測定し、熱力学的パラメータを算出することで二量化は重クロロホルム中においてエンタルピー駆動で進行することが確認された。アニリンユニットに置換基を導入した化合物も合成し、会合定数の置換基効果も検討した。

第3章 5,20-ジヘテロヘキサフィリンの金属テンプレートフリー合成と芳香族性スイッチング

α,α' -ジブロモトリピリンと硫化ナトリウムの求核置換反応によって5位と20位の炭素原子が硫黄原子によって置換された5,20-ジチアヘキサフィリンを、 α 位にアミノ基を持つトリピリンの二量化反応によって5位と20位の炭素原子が窒素原子によって置換された5,20-ジアザ[28]ヘキサフィリンを合成した。このジチアヘキサフィリンは非芳香族性を示したが、ジアザ[28]ヘキサフィリンは弱い 28π 反芳香族性を示すことが明らかになった。また、ジアザ[28]ヘキサフィリンは二酸化鉛によって酸化することによって 26π 芳香族性を示すジアザ[26]ヘキサフィリンに変換できることを見いだした。このジアザ[26]ヘキサフィリンはジアザ[28]ヘキサフィリンへと可逆に還元できることもわかった。

第4章 S_NAr 反応によるアザベンジポルフィリンの合成

α,α' -ジブロモトリピリンに対し m -および p -フェニレンジアミンを作用させることによってジアザ- m -ベンジポルフィリンおよびジアザ- p -ベンジポルフィリンの合成にも成功した。また、 α -アニリノ- α' -ブロモトリピリンに対し、炭酸カリウムを作用させることで、分子内で環化したアザベンジコロールが生成することを見いだした。ジアザベンジポルフィリンはメゾ位にアミン型窒素を持ち、二酸化鉛によってイミン型窒素へと酸化できることがわかった。ジアザ- m -ベンジポルフィリンは酸化前、酸化後のどちらの化合物も非芳香族性であったが、ジアザ- p -ベンジポルフィリンは酸化することによって非芳香族性から 18π 芳香族性へと変化することを見いだした。

第5章 α,α' -ジブロモトリピリンの求核置換反応による5,10-ジアザポルフィリンの合成および水素化反応による5,10-ジアザクロリンの合成

α,α' -ジブロモトリピリンに対し、ジイミノピロール誘導体を作用させることによって β 位にベンゾ縮環構造やスルファニル基を持つ5,10-ジアザポルフィリンを合成できることを見いだした。スルファニル基を持つジアザポルフィリンに還元的脱保護反応を行い、 β 位が無置換の5,10-ジアザポルフィリンを合成した。この反応ではそれぞれ異なる位置の β 位が過剰に還元された5,10-ジアザクロリンが2種類得られた。合成したジアザポルフィリンおよびジアザクロリンは 18π 芳香族性を示すことがわかった。また、ジアザクロリンの芳香族性はジアザポルフィリンに比べて弱まっていることもわかった。ポルフィリンのフリーベース体は環内部のプロトンの互変異性に由来して2つの構造を持つが、溶液中では通常平均化された化学種として観測される。一方、今回合成した5,10-ジアザポルフィリンは溶液中においてその2つの互変異性体が別々の化学種として観測された。