



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis and Properties of Calix[3]pyrrole and Its Derivatives [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	稲葉, 佑哉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15872号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/92121">https://hdl.handle.net/2115/92121</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	INABA_Yuya_abstract.pdf, 論文内容の要旨



# 学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 稲葉 佑哉

## 学位論文題名

Synthesis and Properties of Calix[3]pyrrole and Its Derivatives  
(Calix[3]pyrrole とその類縁体の合成および物性)

Calix[3]pyrrole とは、3つのピロールが  $sp^3$  炭素によって架橋された環状構造を有する分子である。このような、複数のピロールが環状に架橋された構造を持つオリゴピロールマクロサイクルはそのさまざまな性質により広く研究が行われている。例えば、複数のピロールが  $sp^2$  炭素によって架橋された構造を持つポルフィリンや環拡張ポルフィリンと呼ばれる分子群は、その環全体に広がった  $\pi$  共役系により色素や光増感材、光電子材料としての利用が研究されている。また、 $sp^3$  炭素で架橋された calix[n]pyrrole はピロールの配位能を利用した超分子ホスト材料として広く利用されている。

オリゴピロールマクロサイクルの多くは、ピロールとカルボニル化合物の酸縮合反応を利用して合成されている。この酸縮合反応ではしばしば、ピロール4つからなる環が選択的に得られることが知られており、縮合条件次第ではピロール5つ以上の環も得られることも報告されている。一方で、ピロール3つからなる環はこの縮合反応では痕跡すらも見つかっておらず、その理由は明らかになっていなかった。Calix[3]pyrrole の合成はこの理由の解明の一助となることが期待されるほか、他の環サイズの類縁体にはない独自の性質を見いだすことも期待される。そこで本研究では、新たなアプローチで calix[3]pyrrole を合成することにより、従来の合成法ではピロール3つの環が得られなかった理由を解明し、また calix[3]pyrrole の物性を調べることでその化学を展開することを目指した。

本論文では、環状オリゴケトンの前駆体とした calix[3]pyrrole やその類縁体の合成およびその物性について、全6章で論じている。

第1章では、オリゴピロールマクロサイクルの合成や物性についての研究背景を記述している。

第2章では calix[3]pyrrole の合成を行い、その構造的特徴および反応性について調べた。従来の酸縮合条件とは全く異なる合成戦略として Paal-Knorr ピロール合成に着目し、環状オリゴケトン前駆体とした合成戦略によって calix[3]pyrrole の合成に挑んだ。実際に、鎖状ヘキサケトン環を環状ヘキサケトンへと誘導し、Paal-Knorr ピロール合成を行うことで calix[3]pyrrole の合成を達成した。得られた calix[3]pyrrole は環サイズの大きな類縁体と比較して非常に大きな環ひずみを有しており、このひずみによって酸性条件下において迅速な環拡大反応を引き起こして2倍サイズの環、calix[6]pyrrole へと変換されることが分かった。このひずみに由来した環拡大反応が、トリピロール環が酸縮合反応では得られていなかった理由の一つであることを解明した。

第3章以降では、calix[3]pyrrole の類縁体を合成し、それらの物性について検討している。

第3章では、calix[3]pyrrole に見られた環拡大反応の適用範囲や反応機構について検討した。Calix[3]pyrrole の合成法と同様に Paal-Knorr 合成を利用することでフランを組み込んだ calix[3]pyrrole の類縁体を合成したが、これらの環ひずみはピロールの数の減少に応じて小さくなることが分かった。また、その環拡大反応における反応性は環ひずみの減少にしたがって低下することもわかり、環拡大反応には一定以上の大きなひずみが必要であることが分かった。さらに、環拡大反応における鎖状の中間体の単離にも成功し、環拡大反応が環ひずみの解消を駆動力とした環開裂反応と生じた鎖状化合物の二量環化という二段階で進行していることを明らかとした。

第4章では、3つの芳香環が全て異なる calix[3]pyrrole の類縁体におけるキラリティとその環拡大反応について調査した。Paal-Knorr 合成を利用することでチオフエン、フランを導入して非対称な構造とした calix[3]pyrrole 類縁体は、分取可能なエナンチオマーの存在を示した。これらのエナンチオマーは溶液中でラセミ化を起こしていたが、ピロールのN-メチル化によってラセミ化の抑制が可能であった。また、このキラル類縁体は酸によって環拡大反応を起こし、2倍サイズのみならず3倍、4倍

の環サイズの生成物を与えた。これらの環拡大生成物においてエナンチオマーは観測されず、環サイズの拡大によって芳香環反転の自由度が増加したことでキラリティが失われたことを確認した。

第5章では calix[3]pyrrole をホウ素錯体とした時の酸に対する安定性について調査し、またその安定性をもとに酸に対して安定なボロンジピロメテン (BODIPY) 色素の合成を行った。Calix[3]pyrrole は酸性条件下では容易に環開裂を起こしたが、ホウ素錯体とした際には酸に対して高い安定性を示した。これは、calix[3]pyrrole ホウ素錯体がピロールのプロトン化およびホウ素上への共役塩基の結合により付加体を形成するためであることが分かった。このプロトン化挙動を参考に、トリピロール環骨格を持つ BODIPY を設計した。得られた BODIPY は酸に対して非常に高い安定性を示したほか、プロトン化による蛍光のスイッチングが可能であり、強酸性環境での色素としての利用が期待される材料となった。

第6章では、第2章から第5章までの結果を総括している。また、将来展望として期待される calix[3]pyrrole や類縁体の化学について述べている。

以上のように、本論文では Paal-Knorr 合成を用いた合成戦略で calix[3]pyrrole を合成し、そのひずんだ構造と特異的な反応性を見いだした。さらに、種々の類縁体を合成することで環ひずみに由来する環拡大反応、非対称類縁体におけるキラリティ、そしてホウ素との錯形成による酸耐性といった特性を明らかにした。