T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	水素結合による芳香環の配列制御を 用いたピンセット型包接錯体および分子歯車の合成と機能
Title(English)	
著者(和文)	土戸良高
Author(English)	Yoshitaka Tsuchido
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9690号, 授与年月日:2014年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田　耕太郎,山元　公寿,竹内　大介,吉沢　道人,福島　孝典
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9690号, Conferred date:2014/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学環境学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	土戸 良高	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	小坂田 耕太郎
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	竹内 大介

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は，3 つの芳香環から成る 4,6-ビス(2-ヒドロキシルフェニル)ピリミジンを骨格としてもつ分子ピンセットおよび分子歯車を主題としたものであり，和文で書かれ，全 8 章よりなっている．

第 1 章「序論」では，これまでに報告されている分子ピンセットおよび平歯車型分子ギアに関する研究を概説し，それぞれに共通する問題点を抽出し，本研究で主題としたスペーサーの分子設計および本研究の目的を述べた．

第 2 章「分子ピンセットの合成および配向・光物性の評価」では，4,6-ビス(2-ヒドロキシルフェニル)-2-アルキルピリミジンのフェニル環の 5 位に 9-エチニルアンスリル基が結合した **1-OH**（アルキル = C_6H_{13}），**2-OH**（アルキル = CH_3）および 9-アンスリル基が結合した **3-OH**（アルキル = CH_3），さらにヒドロキシル基をヘキシルオキシ基に変換した **2-OHex** および **3-OHex** をそれぞれ合成し，分子の配向および光物性を評価した．
単結晶 X 線構造解析および ^{1}H NMR 測定の結果，**1-OH** および **2-OH**，**3-OH** は結晶および溶液の状態において U 字型（ピンセット型）の配向であるのに対して，**2-OHex** および **3-OHex** は W 字型の配向をとっていた．この配向の差は，スペーサーの OH…N 水素結合に起因している．**3-OHex** ではアントラセン由来の強い蛍光（ϕ = 0.39）が観測されたが，**3-OH** の蛍光は著しく弱かった（ϕ < 0.01）．モデル化合物を含めた考察の結果，消光の原因を分子内光励起電子移動（PET）であると結論づけた．

第 3 章「分子ピンセットのゲスト包接能の評価および外部刺激によるゲスト解離反応」では，第 2 章で合成した化合物のゲスト分子に対する包接挙動を評価した．ホスト分子として **1-OH**，ゲスト分子としてトリニトロフルオレノン（TNF）を用いると，**1-OH** の 2 つのアントラセン環の間に TNF が取り込まれた構造の包接錯体が生成した．この安定度定数（K_a）は 2.1×10^3 M^{-1} であり，これは既報の分子ピンセット（K_a = 1.0×10^3 M^{-1}）よりも大きい値であった．一方，**1-OH** にフッ素アニオン（TBAF）を添加するとスペーサーの OH…N 水素結合が切断され，分子の配向が U 字型（ピンセット型）から S 字または W 字型に変化することを見出した．これを利用して包接錯体（**1-OH**⊃TNF）の可逆なゲスト包接・遊離にも成功した．

第 4 章「平歯車型ギアの合成および分子構造の解析」では，4,6-ビス(2-ヒドロキシルフェニル)-2-ヘキシルピリミジンをスペーサーとし，複数の 9,10-ジエチニルトリプチセン部位が並行に噛み合った平歯車型分子ギア（二量体 **2a** から六量体 **6a**）を合成し，^{1}H NMR，IR，MS，X 線結晶構造解析から化合物の生成を確認した．

第 5 章「分子ギアの回転機構の評価およびクラッチング機能」では，第 4 章で合成した平歯車型分子ギアの運動挙動を調査した．
三量体 **3a** の単結晶の示差走査熱量測定を測定したところ，268 ℃ で発熱ピーク（ΔH = +5.3 kcal mol^{-1}）が観測され，固体 NMR 測定および量子化学計算(DFT)の結果から，これはトリプチセン部位の 30 度回転運動に起因していることが明らかとなった．
$CDCl_3$ 溶液中での温度可変 ^{1}H NMR 測定の結果，いずれの分子ギアのトリプチセン部位も室温で ^{1}H NMR タイムスケールよりも速く回転していたが，低温（-40 ℃ 以下）では五量体 **5a** および六量体 **6a** で回転運動の減速が確認された．トリプチセン部位に嵩高い置換基（ジメトキシ基，ナフチル基）が導入された分子ギア二量体を合成し，これらの温度可変 NMR の挙動を比較することで，**6a** のトリプチセン部位の回転運動に関する詳細な考察をおこなった．
さらに分子ギアに化学的な刺激（フッ素アニオン）を与えることによって，トリプチセン部位の噛み合いのオンオフ制御（クラッチング機能）に成功した．これはフッ素アニオンによってスペーサーの OH…N 水素結合が切断され，その配向が U 字型から W 字型に変化したことに誘起されている．

第 6 章「大環状骨格をもつ分子ギアの合成」では，平歯車型分子ギアの末端エチニル基を種々の反応によって連結させ，大環状構造をもつ分子ギアを構築した．

1）エチニレン部位（C≡C）で連結した環状分子ギア二量体（**Cy2**）を多段階反応によって合成した．この分子にフッ素アニオンを添加してもトリプチセン部位の噛み合いが保持されていた．これは直鎖の分子ギアとは異なる挙動である．

2）ブタジエン部位（C≡C-C≡C）で連結した分子ギア多量体を Elington 反応よって合成し，ここから分取 GPC によって単量体，二量体，三量体，四量体を単離した．質量分析と ^{1}H NMR によって，これらの分子は環状構造であることが示唆された．

3）白金(II)アセチリド錯体（C≡C-Pt(PEt3)2-C≡C）で連結した環状分子ギア(**1Pt**)を合成した．^{31}P{^{1}H}NMR から，この分子のホスフィン（PEt_3）は トランス配座であることがわかった．さらに配位子をシス配座をとる二座ホスフィン（depe）に交換することによって，トリプチセン部位の回転運動が変化することも見出した．この分子(**3Pt**)は，4 つのトリプチセン部位が並行に噛み合った平歯車と角度をもって噛み合った傘歯車が複合した構造である．

第 7 章「総括」では，本研究の成果を総括し，第 8 章を実験項とした．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学環境学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	土戸 良高	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	小坂田 耕太郎
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	竹内 大介

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

This thesis describes synthesis and dynamic properties of molecular tweezers and molecular spur gears with a 4,6-bis(2-hydroxylphenyl)pyrimidine.

In chapter 1, synthesis and properties of reported molecular tweezers and molecular gears were overviewed and purpose of this thesis was mentioned.

In chapter 2, molecular tweezers which composed of two 9-ethynylanthryl (**1-OH**, **2-OH**) or 9-anthryl (**3-OH**) substituents connected by a 4,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2-alkylpyrimidine were synthesized. These molecules prefer a 'U'-shaped conformation supported by intramolecular OH…N hydrogen bonds in the solid state as well as in $CDCl_3$ solution. In constant, its *O*-alkylated compounds, **2-OHex** and **3-OHex**, adopted a 'W'-shaped conformation. **2-OHex** and **3-OHex** exhibit emission from the anthryl groups with ϕ = 0.40, 0.39, respectively. The photochemical measurement of **2-OH** and **3-OH**, however, show negligible luminescence (ϕ < 0.01) owing to the photoinduced electron transfer (PET) process.

In chapter 3, host-guest chemistry of the molecular tweezers was discussed. The molecular tweezers **1-OH** can form a 1:1 complex with a electron-deficient aromatic compound (2,4,7-trinitro-9-fluorenone, TNF), suggested by a UV/vis titration, Job's plot, 1D ROESY spectroscopy and DFT calculations. Its association constant (K_a) was estimated to be 2100 M^{-1} at 298 K by ^{1}H NMR titration, which is larger than those of other molecular tweezers (< 1000 M^{-1}). The addition of $(n\text{-Bu})_4NF$ to the solution of the complex (**1-OH**⊃TNF) causes the cleavage of one or two OH…N hydrogen bonds and the formation of new O…HF hydrogen bonds and changes the molecular conformation. The resulting structure of the molecular tweezers contains non-parallel anthryl groups, which do not bind the guest molecule.

In chapter 4, five types of molecular spur gears which consist of two to six trypticene (Tp) units and the 4,6-bis(2-hydroxyphenyl)pyrimidine groups were synthesized *via* reiterative Sonogashira reaction and fully characterized by ^{1}H NMR, IR, MS and X-ray crystallography.

In chapter 5, the dynamic structures of the molecular spur gears were investigated. The differential scanning calorimetry (DSC) of the single crystals of molecular gears with three trypticene (Tp) units (**3a**) revealed exothermic peak at 268 ° C, which was attributed to 30° gear rotation of the Tp units assigned by solid-state NMR measurements and DFT calculations. The ^{1}H NMR spectra of the molecular gears in the $CDCl_3$ solution suggest free rotation of all Tp units on the ^{1}H NMR time scale in 298 K. The rotation frequency of the Tp units of molecular gears with six Tp units (**6a**) becomes smaller at the lower temperatures (T ~ 213 K) from the variable-temperature ^{1}H NMR measurements. Further detail of the dynamic motion of **6a** was discussed compared with the molecular gear pairs with bulky substituents (methoxy group or napthyl group) at a phenyl ring of the Tp units. The ^{1}H NMR titration profile of molecular gears with tetra-*n*-buthylammmonium fluoride (TBAF) revealed that the dissociation of the Tp units (molecular 'clutch' function) caused by cleavage of OH…N hydrogen bonds.

In chapter 6, synthesis and characterization of the molecular spur gears with macrocyclic structures composed of ethynylene (C≡C), butadiene(C≡C-C≡C) and Pt(II)acetylide (C≡C-Pt-C≡C) spacer were reported.

In chapter 7, these results were summarized. In chapter 8, the experimental procedure was mentioned.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).