

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	含硫黄クラウンエーテルの配位特性を生かした超分子の形成とその構造制御
Title(English)	
著者(和文)	長井啓之
Author(English)	Hiroyuki Nagai
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10098号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小坂田 耕太郎,竹内 大介,宍戸 厚,吉沢 道人,小泉 武昭
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10098号, Conferred date:2016/3/26, 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

## 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)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	( 理学 )
学生氏名： Student's Name	長井啓之		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 )

ロタキサンはダンベル型の分子が大環状分子の内部空孔を貫いた構造を有する超分子化合物である。ロタキサンの環状構成要素としてはクラウンエーテルが広く利用されている。クラウンエーテルは環状のポリエーテル構造を有しており、その内部空孔にアルキル金属イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  など) やアンモニウムイオンを取り込むことが知られている。特にジベンゾ [24] クラウン-8-エーテル (DB24C8) はジベンジルアンモニウムと会合して、安定な擬ロタキサンを形成することが知られており、様々なロタキサン型化合物のビルディングブロックとして利用されている。本論文では、酸素と硫黄の両方を有するチアクラウンエーテルをロタキサンの環状構成要素として利用することで、元素置換による機能化を目指した。

ジベンゾ [24] クラウン-8-エーテル (DB24C8) のカテコール酸素 1-4 原子を硫黄へと置換したチアクラウンエーテルを 3 段階の反応によって合成した。チアクラウンエーテルとジベンジルアンモニウム塩を重クロロホルム中にて混合すると、対応する擬ロタキサンをそれぞれ形成した。これらの擬ロタキサンは、硫黄置換数が少ないものや対称性が高いチアクラウンエーテルほど大きな会合定数を示した。また、アンモニウムの対アニオンが嵩高くて求核性の低いものほど大きな会合定数を示した。

ジチアクラウンエーテル (DTC) とジベンジルアンモニウムが形成する擬ロタキサンを含む溶液に、 $\text{PdCl}_2(\text{cod})$  ( $\text{cod} = 1,5$ -シクロオクタジエン) を反応させると  $\text{Pd}$ -DTC 錯体が生成して擬ロタキサンが解離した。これは  $\text{Pd}$ -DTC 錯体の内部空孔がアンモニウムを包接するのに十分な大きさを有していないためである。この溶液にさらにトリフェニルホスフィンを追加すると擬ロタキサンが再形成した。配位子交換によりパラジウムが取り去られて、DTC が再生したためである。パラジウム錯体およびトリフェニルホスフィンを連続的に交互に加えることで、擬ロタキサンの解離と再形成も連続して起こった。このサイクルは 4 回まで繰り返し可能であった。

DTC を環状構成要素とする [2] ロタキサンを、 $\text{Ru}$  錯体を触媒としたオレフィンメタセシスを鍵反応として合成した。この [2] ロタキサン溶液に  $\text{PdCl}_2(\text{cod})$  を加えることによって、ロタキサン- $\text{Pd}$  錯体が形成した。この時の環状分子は、アンモニウム中心から隣接するフェニレン部位の近くへとシャトリングしていた。パラジウム錯体化によって軸分子末端のアントラセンからの蛍光が弱くなった。これは錯体化によってパラジウムとアントラセンとの距離が近くなった結果、これらの中でエネルギー移動または電価移動 (もしくはその両方) が起こり消光したためである。同溶液にトリフェニルホスフィンを加えると蛍光が回復し、原料の [2] ロタキサンが再生した。

DTC の [2] ロタキサンのアンモニウム部位を無水酢酸によって *N*-アセチル化すると、環状分子のシャトリングが起こった。このシャトリングによる環状分子の移動位置は、 $\text{Pd}$  錯体化によるシャトリングとは異なり、フェニレン部位より遠くのアルキル鎖上へとシャトリングした。これは DTC の [2] ロタキサンは異なる駆動範囲を有する複数のシャトリング方式を持ったロタキサンであることを意味している。このようなロタキサンシャトリングの報告例は非常に少なく、高い新規性を有している。

この研究の過程において、DTC のパラジウム錯体形成反応はアンモニウムの存在下では非存在下よりも速く進行することを見出した。この効果は特に、嵩高くて擬ロタキサンを形成しないアンモニウムにて顕著であった。また、ロタキサンで同様の実験を行うと今度は反応速度が低下した。これらのことから、アンモニウムはチアクラウンエーテルの外側に配位した状態で反応を加速させると予想した。

本研究におけるロタキサン型化合物は、1) チアクラウンエーテルの利用、2) 遷移金属錯体形成を利用した擬ロタキサン形成制御、3) 複数の駆動要素を持つロタキサンシャトリングの 3 点で高い新規性がある。

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 1 copy 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) : 博士 Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 理学 )
学生氏名 : Student's Name	長井啓之		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 )

The rotaxanes were the supramolecules composed of the macrocycles and the axle molecules which penetrated the cavity of the macrocycles. The crown ethers, especially dibenzo[24]crown-8-ether (DB24C8), were used as the macrocycle of functionalized rotaxanes because it produced the stable pseudorotaxane with dibenzylammonium salt due to the formation of hydrogen bond. In this thesis, thiacycrown ethers with sulfur and oxygen atoms were used to the cyclic component of the rotaxanes and pseudorotaxanes.

The thiacycrown ethers, whose structures were similar to DB24C8 but a few of their oxygen atoms were replaced with sulfur atoms, were synthesized via 3 steps reactions. The association constants for pseudorotaxane formation depend on the number of S atoms in thiacycrown ethers and bulkiness of the counter anion of dibenzylammonium.

The pseudorotaxane of dithiacycrown ether (DTC) and dibenzylammonium was disassociated by the addition of PdCl<sub>2</sub>(cod) (cod = 1,5-cyclooctadiene) via the formation of Pd-DTC complex having insufficient cavity size to capture the ammonium. The re-association of pseudorotaxane was induced by the ligand exchanging by PPh<sub>3</sub>. Pseudorotaxane disassociations and re-associations were occurred by successive addition of PdCl<sub>2</sub>(cod) and PPh<sub>3</sub>, these cycles were repeated 4 times.

The [2]rotaxane consist of DTC and dibenzylammonium derivative was synthesized by olefin metathesis catalyzed by Ru complex. The rotaxane-Pd complex was synthesized by addition of PdCl<sub>2</sub>(cod) in which macrocycle shuttled onto phenylene moiety. The fluorescence of anthracene on the end of axle of rotaxane was decreased by Pd complexation because of the energy and/or charge transfers between anthracene and palladium. The *N*-acetylation of [2]rotaxane induced the shutting of macrocycle onto alkyl chain, which was different from that of rotaxane-Pd complex.

In conclusion, the thesis contains following facile designs, such as 1) the application of thiacycrown ether to the rotaxane component, 2) the control of pseudorotaxane formation by transition metal coordination and 3) the multi-driven rotaxane shuttle, which provide new means of synthesizing molecular machines.

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).