

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	長井 啓之	
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	小坂田耕太郎	教授	審査員	小泉武昭	准教授
	審査員	竹内大介	准教授			
		宍戸 厚	准教授			
吉沢道人		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「含硫黄チア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」と題し、新規含硫黄チアクラウンエーテルを用い、これを環成分に用いた擬ロタキサン、配位子に用いたパラジウム及び白金錯体を多数合成し、その固体及び溶液における化学的性質を明らかにし、さらにこれらの化合物の相互変換の制御に成功したものであり、和文で書かれ、5章より構成されている。

第1章「序論」では、ロタキサンの構成分子、合成戦略、応用の観点から、既報の論文をまとめ、研究の背景と本研究の目的、意義を述べている。

第2章「チアクラウンエーテル及びその遷移金属錯体の合成」では、ジベンゾ[24]クラウン-8-エーテル (DB24C8) の酸素原子のうち1-4個を硫黄で置換したモノ-、ジ-、トリ-、テトラチアクラウンエーテルを多数合成し、このうち、新規化合物6個について、分光測定及び元素分析によって構造を確認している。あわせて、より小さい12員環構造をもち、ひずみの大きなジチアベンゾ[12]クラウン-4-エーテル(DT12C)の合成と構造決定を行っている。このうち、1,4-ジチアジベンゾ[24]クラウン-8-エーテル(1,4-DTC)と塩化パラジウム、塩化白金酸カリウムとの反応によって生成する金属錯体を単離し、単結晶X線結晶構造解析を行い、2つの硫黄原子が金属にキレート配位し、ジチアカテコラートのオルト位の水素がカテコレート酸素と近接した構造が金属の種類によらず安定であると述べている。DT12Cを用いた反応では、2分子のチアクラウンエーテルのジチアカテコレート基がパラジウムに配位した2個の環状配位子をもつジカチオン錯体が生成すると述べている。

第3章「パラジウム錯体化を利用した擬ロタキサン形成制御」では、第2章で合成した各チアクラウンエーテルとジアルキルアンモニウムとの擬ロタキサンを合成し、会合定数によって環状分子のロタキサン形成能を比較している。1,4-DTCとジベンジルアンモニウムとからなる擬ロタキサンとジクロロ(シクロオクタジエン)パラジウム、PdCl₂(cod)、との反応によって、ジチアカテコール部分がパラジウムにキレート配位し、アンモニウム化合物が脱離してパラジウム錯体PdCl₂(1,4-dtc)が生成することを見出している。この反応混合物にトリフェニルホスフィンを添加すると、ホスフィンの配位と1,4-DTC配位子の脱離により、錯体PdCl₂(PPh₃)₂が生成するとともに、擬ロタキサンが再生すること、2種類の配位子の交互添加によって、上記の化合物変化のサイクルが繰り返しおこることを見出している。PdCl₂(cod)と1,4-DTCとからPdCl₂(1,4-dtc)を生成する反応が、ジベンジルアンモニウム及びかさ高いアリール基をもつ類似アンモニウムの添加によって、大きく加速されることを見出し、これが配位子とアンモニウムが会合した中間体を經由する反応であると結論づけている。

第4章「環分子及び軸分子修飾によるロタキサンシャトリング」では、両末端にアルキニル基またはビニル基を有するジアルキルアンモニウムを軸成分、1,4-DTCを環成分とする擬ロタキサンを合成し、その軸分子末端をかさ高い分子と連結することによりロタキサンに変化させるエンドキャッピング反応を検討している。具体的には、アルキニル基を用いるクリック反応及びビニル基への交差メタセシス反応を用いることによって、中程度の収率で目的とする化合物を単離している。後者においてはアクリル酸エステルとの反応が選択性の向上に有効であり、比較的高い収率で目的化合物を生成することを見出している。軸分子のアンモニウム基の還元的アミド化反応及び環分子のジチアカテコール部分へのパラジウム配位によって、アンモニウム基と酸素原子との強い水素結合が開裂し、軸分子と環分子との相対位置が異なる新しいロタキサンを生成することを見出し、その詳細な構造をROESYモードの¹H-NMRスペクトル解析によって明らかにしている。ここでは異なる二つの駆動方式によるシャトリング現象がおこり、異なる空間構造のロタキサンが生成することを見出し、その理由について生成物の安定性の観点から議論をしている。

第5章「総括」では、本論文を総括し、今後の展望を示している。

これを要するに、本論文は、新しいチアクラウンエーテルを用いて、その擬ロタキサンならびにパラジウム、白金錯体を合成し、これらの可逆な変換反応がおこることを見出すとともに、その定量性を評価し、さらに上記環状分子の各種ロタキサンのシャトリングによる多重構造変化を見出したものであり、今後の錯体化学、超分子化学の発展に資する知見を含むものであり、理化学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。