

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	光学活性面不斉シクロファンの合成と化学変換に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	植田泰之
Author(English)	Yasuyuki Ueda
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11374号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大森 建,鈴木 啓介,岩澤 伸治,後藤 敬,豊田 真司
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11374号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

学位論文要約

題目 光学活性面不斉シクロファン合成と化学変換に関する研究

氏名 植田 泰之

本論文は、「光学活性面不斉シクロファン合成と化学変換に関する研究」と題し、序論、本論 4 章および結語から構成されている。

序論、シクロファンの基本的な構造的特徴について紹介するとともに、研究背景について解説し、本研究の意義と目的について述べている。

第一章「シクロファン骨格を構成単位とした 螺旋オリゴマーの合成と物性評価」では、光学活性 C_2 対称型シクロファン誘導体と無置換フェニレン基を交互に連結させたヘプタフェニレン誘導体を、収束的合成法により効率的に合成した。得られたヘプタフェニレン誘導体は、化学的に安定であり、かつ汎用的な有機溶媒に可溶であった。これは主鎖となるオリゴフェニレン部が炭化水素からなる架橋鎖により立体的に保護されているためである。この化合物の UV および CD スペクトル測定を行ったところ、CD スペクトルにおいて得られたスペクトルは特徴的なコットン効果が観測された。さらに温度可変 CD スペクトル測定を行うことにより、これらのコットン効果には温度依存性があることが分った。すなわち、測定温度を下げると各コットン効果の吸収強度が強くなり、温度を上げるとそれらの吸収強度は弱くなることが明らかになった。これは、温度を下げると分子運動が抑制され、エネルギー的に安定な二面角を持つ配座異性体の存在比が上がり、吸収強度が強く観測されたと考えられる。また、本化合物の配座計算を行ったところ、各ビアリアル構造を成す二つのベンゼン環同士は、シクロファンの架橋鎖の立体的影響を受け、すべて同様な二面角を保っているため、フェニレン鎖全体として一方向へねじれていることが示唆された。

第二章「光学活性(1,5)アントラセノファンの合成に関する研究」では、ジボリルアントラセン誘導体の効率的な合成法を確立し、光学活性なスルフィニル基をもつ側鎖単位と鈴木-宮浦カップリング反応により、これまで合成例のなかった C_2 対称型光学活性[14](1,5)アントラセノファン誘導体の合成に成功した。本合成の鍵は、アントラセンとアルケンの可逆的な[4+2]付加環化反応を利用し、化学的に不安定なアントラセン構造を一時的に保護/脱保護するという手法を見出した点にある。この手法を利用することにより、各種のアントラセノファン誘導体をグラムスケールで合成することが可能になった。

第三章「光学活性(1,5)アントラセノファンを合成基盤とした in-cyclophane 骨格の構築

と誘導化に関する研究」では、アントラセノファンの構造的特徴を活かし、広義の意味での in-cyclophane 構造を構築した。まず、アントラセン誘導体の [4+4] 付加環化反応を合成の基盤とした大環状化合物の合成を行った。すなわち、2,6-ジアルキルアントラセンに対し光照射を行い二量化を行い、側鎖の末端から臭化水素を脱離させ、側鎖の末端に二重結合を有するテトラエンへと誘導した。続いて、得られたテトラエンに対し、第一世代グラブス触媒を作用させることにより対応する環化体とした後、架橋鎖の二重結合を接触水素化により飽和させ二重環化体を得た。最後に、高温条件下マイクロウェーブを照射することにより大環状構造を構築することに成功した。この合成法をもとに、アントラセノファン単位を含んだ大環状化合物を合成し UV および CD スペクトル測定を行った。得られたスペクトルは光学的に純粋な二量体に起因する特徴的なコットン効果を与えた。さらに、得られた環状化合物に対して TCNE を作用させたところ、反応は定量的に進行し得られた付加体の ^1H NMR スペクトルは対称的なスペクトルを観測した。得られた付加体の最安定配座を求めたところ、アントラセノファン単位上の二つの架橋鎖が内側を向き、大きい環の内側を満たすような構造をとっていることが分った。このように単純な炭化水素鎖が入れ子構造を形成させた例はなく、有機化学的に興味深い結果が得られた。

最後に、**第四章**「アントラセノファンの反応性を利用した ロタキサン構造の構築に関する研究」では、アントラセノファンの構造的特徴と反応性を利用しロタキサン構造の構築を目指した。まず、アントラセノファンに対し保護基を導入したフマル酸誘導体を [4+2] 付加環化反応により結合させた。続いて、側鎖部の先端部に導入した炭素-炭素二重結合部同士をオレフィンメタセシスにより反応させ、環形成を行った。最後に retro-[4+2] 付加環化反応によりアントラセノファン部とアルケン部を切断したところ、保護基の構造によって与える化合物が異なることが分った。まず、サイズが大きいトリチル型の保護基を導入したものでは、軸分子の一端が分解し環状分子をすり抜けてしまい、軸成分、環状成分がそれぞれ独立した化合物として得られた。これに対し、ある特定の環サイズを備えた環状成分に、サイズの小さいトリチル型保護基を導入し、同様の実験を行ったところ、単離には至らなかったものの、一時的に目的とするロタキサンが形成されたことを示唆する結果がマスマスペクトルおよび ^1H NMR から得られた。