

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)	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	植田泰之		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	大森 建	准教授	審査員	豊田真司	教授
	審査員	鈴木啓介	教授			
		岩澤伸治	教授			
後藤 敬		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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。

序論では、シクロファン合成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。

第一章では、光学活性な 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かつ効率的に合成した結果について述べている。得られたヘプタフェニレン誘導体は、主鎖となるオリゴフェニレン部がシクロファン単位上の架橋鎖により立体的に保護されているため、一般的なオリゴフェニレン誘導体とは異なり化学的に安定であった。また一般的な有機溶媒に可溶であった。この化合物の CD スペクトルを測定したところ、特徴的なコットン効果が観測され、かつそれらには温度依存性があることが明らかになった。すなわち、温度を下げると各吸収波長のコットン効果の強度が増し、温度を上げるとそれらの吸収強度は弱くなること分かった。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配座異性体の存在比が上がったためであると結論づけられている。また、本化合物の配座計算を行ったところ、各ピアリー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、すべて同一方向に傾いた配座が最も安定であるため、フェニレン鎖構造が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たうえで、鈴木-宮浦カップリング反応を用いて光学活性なスルフィニル基をもつ側鎖単位と連結することにより、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ことを述べている。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保護/脱保護する手法を見出した点にある。本手法を用い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 構造を構築したことを述べている。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を光照射条件下にて二量化した後、側鎖の末端部に生じさせた二重結合同士をオレフィンメタセシスに付すことにより、対応する環化体とした。その後、架橋鎖の二重結合を接触水素化により飽和させ、対応する環化体を得ている。最後に、 σ -ジクロロベンゼン中、マイクロウェーブを照射すると *retro*-[4+4] 反応が進行し、対応する大環状構造が構築できた。また、得られた大環状分子を光照射条件下に付すと、再びアントラセン骨格同士の [4+4] 付加環化反応が進行し、元のアントラセン二量体に逆変換された。この成果から本化合物は、今後異なる光学的な特性を有する分子間のスイッチング分子としての利用が期待されると述べている。また、合成した大環状化合物の CD スペクトルを測定したところ、二つのアントラセンを発色団とする特徴的な分裂型コットン効果が観測された。さらに得られた環状化合物に対し 2 倍モル量のテトラシアノエチレン (TCNE) を作用させたところ、反応が定量的に進行し 2 分子の TCNE と反応した Diels-Alder 付加体が得られた。そして $^1\text{H NMR}$ スペクトルから、本化合物が対称性の高い構造を有することが示された。また計算化学的手法を用いて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架橋鎖が内側を向いた構造をとっていることが示唆された。このような単純な炭化水素基からなる架橋鎖が入れ子構造を成すシクロファン誘導体の合成例はなく、有機化学的に興味深い。

第四章では、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検討した結果について述べている。まず、アントラセノファンに対し保護基を導入したフルマル酸誘導体を [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付し、環を形成させプレロタキサンとした。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かった。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、軸分子の一端が分解し環状分子をすり抜けてしまい、軸成分と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、目的とするロタキサンが一時的に形成されたことを示唆するマスマスペクトルおよび $^1\text{H NMR}$ スペクトルが観測された。

結語では本博士研究を総括するとともに、本研究にて得られた結果の有機合成化学分野における意義を述べている。

以上要するに、本論文は光学活性なシクロファン誘導体の合成とアントラセノファンの合成と化学変換について述べたものであり、その成果は理学的に貢献するところが大きい。よって本論文は、博士 (理学) 論文として十分な価値のあるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」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。