T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo 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)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 26 年度学位論文　要　約

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

東京工業大学　総合理工学研究科　化学環境学専攻
小坂田竹内研究室　土戸 良高

第 1 章

本論文では，3 つの芳香環から成る 4,6-ビス(2-ヒドロキシフェニル)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ている．

第 1 章「序論」では，本論文に関連する既報の研究を概説し，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分子の設計指針および本研究の目的を述べた．

第 2 章

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 **2-OH** と **3-OH** のヒドロキシ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の評価をおこなった．

単結晶 X 線構造解析および ^{1}H NMR 測定の結果，**2-OH** および **3-OH** は結晶および溶液の状態においても 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 字型の配向であった．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．**2-OHex** および **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，**2-OH** および **3-OH** の蛍光は著しく弱かった（$\varphi < 0.01$）．モデル化合物を含めた考察の結果，消光の原因を光励起電子移動であると結論づけた．

第 2 章の内容の一部は，Elsevier 社が発行する *Tetrahedron Letters* 誌に学術論文として掲載されている．Yuji Suzaki，Yoshitaka Tsuchido，Kohtaro Osakada ‘Tweezers-like Aromatic Molecules and Their Luminescent Properties Depending on the Structures’ *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 3883-3885.

第 3 章

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，その安定度定数（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（$K_a = 1.0\times10^3$ M^{-1}）よりも大きい値であった．**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 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 3 章の内容の一部は，Wiley-VCH 社が発行する *Chemistry -A European Journal* 誌に学術論文として掲載されている．Yoshitaka Tsuchido, Yuji Suzaki, Tomohito Ide, Kohtaro Osakada ‘Dynamic Properties of Molecular Tweezers with a Bis(2-hydroxyphenyl)pyrimidine Backbone’ *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4762-4771.

第 4 章

第 4 章「平歯車型ギアの合成および分子構造の解析」では，本論文で主題としている有機骨格 4,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyrimidine をスペーサーとし，最大 6 ユニットの歯車状分子（9,10-ジエチニルトリプチセン）が並行に噛み合った新規平歯車型分子ギアを合成した．合成は薗頭カップリングを基盤とした多段階反応によって行い，核磁気共鳴測定，X 線結晶構造解析，質量分析，赤外吸収測定によって目的の分子が生成していることを明らかにした．

第 5 章

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．3 つのトリプチセンが並行に噛み合った分子ギア三量体 **3a** の単結晶を加熱したところ，268 ºC に発熱ピークが観測された．これはトリプチセン部位が 30 度回転運動したことに起因している．$CDCl_3$ 溶液中での温度可変 ^{1}H NMR 測定の結果，室温においてトリプチセン部位は ^{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 ºC 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）を導入し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 **6a** と比較することで，**6a** のトリプチセン部位の分子運動に関する考察を行った．

さらに分子ギアに化学的な刺激（フッ素アニオン）を加えることによって，トリプチセン部位の噛み合いのオンオフ制御に成功した（クラッチング挙動）．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，配向が U 字型から W 字型に変化したことに起因している．

第 4 章および第 5 章の内容の一部は，学術論文としての投稿を準備している．
Yoshitaka Tsuchido, Yuji Suzaki, Yoshihisa Sei, Koji Yozawa, Tomohito Ide, Kohtaro Osakada ‘Static and Dynamic Structures of Multiple Molecular Spur Gears in the Solid State and in Solution’ *In preparation*.

第 6 章

第 6 章「大環状骨格をもつ分子ギアの合成」では，大環状構造をもつ平歯車型分子ギアの構築を目指した．具体的には，エチニレン（C≡C），ブタジエン（C≡C-C≡C），白金(II)アセチリド（C≡C-Pt-C≡C）を連結部位として採用した．

エチニレン部位で連結した環状分子ギア二量体は，薗頭反応を基盤とした多段階反応を経て単離した．この分子の特徴としては，1) 非環状体よりも回転運動の回転障壁が低い（DFT 計算の結果より），2) 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る，という 2 点が挙げられる．これは剛直な環構造に起因している．ブタジエン部位で連結した分子ギアは，Elington 反応によって多量体を一

段階で合成し，ここから分取 GPC によって単量体，二量体，三量体，四量体を単離することに成功した．質量分析および ^{1}H NMR スペクトルによって，これらの分子は環状構造をもっていることが示唆された．白金(II)アセチリド錯体で連結した環状分子ギア四量体は，銅触媒を用いたトランスメタル化を経て合成した．^{31}P{^{1}H} NMR スペクトルから，この分子のホスフィン（PEt_3）は trans 配座であることがわかった．さらに配位子を cis 配座の二座ホスフィン（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．

第 6 章の内容の一部は，学術論文としての投稿を準備している．Yoshitaka Tsuchido, Yuji Suzaki, Tomohito Ide, Kohtaro Osakada ‘Synthesis and Dynamic Motion of Molecular Spur Gears with Macrocyclic Structures’ *In preparation*.

第 7 章

第 7 章「総括」では，本論文を総括した．

第 8 章

第 8 章「Experimantal Part」では，本論文で行った実験について詳細な手順や分析方法等を記した．