

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)	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		土戸 良高	
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	福島 孝典	教 授
	審査員	山元 公寿		教 授			
		竹内 大介		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、「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」と題し、和文で書かれ、全 8 章より成っている。

第 1 章「序論」では、これまでに報告されている分子ピンセットおよび平歯車型分子ギアに関する研究論文を紹介し、その最近の進展をまとめるとともに、従来の研究における問題点を指摘し、本研究の目的を述べている。

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-ヒドロキシルフェニル)-2-アルキルピリミジンに 9-エチニルアンスリル基が結合した三種類の含水酸基ピンセット型分子、さらにヘキシルオキシ基を有する二種類の屈曲型分子をそれぞれ合成し、分子のコンフォメーションと光物性の関連を明らかにしている。単結晶 X 線構造解析および ¹H NMR 測定の結果により、含水酸基ピンセット型分子は結晶中および溶液状態においてスパーサーの OH…N 水素結合に起因した U 字型の配向をとるのに対して、含ヘキシルオキシ分子は水素結合による骨格固定化ができないため、W 字型の配向をもつことを見出している。含水酸基ピンセット型分子ではアントラセニル基由来の強い蛍光 (φ = 0.39) を示す一方、含ヘキシルオキシ基分子は分子内光励起電子移動によって著しく弱い蛍光をしめす (φ < 0.01) ことをモデル化合物との比較に基づいて述べている。

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ている。ホストとして含水酸基ピンセット型分子、ゲストとしてトリニトロフルオレノン (TNF) を用いた場合に、ホストの 2 つのアントラセン環の間に TNF が取り込まれた包接錯体が生成することを見出している。包接の安定度定数は 2.1 × 10³ M⁻¹ であり、これは水素結合で安定化されていないピンセット型分子の包接 (1.0 × 10³ M⁻¹) よりも大きいことを明らかにしている。一方、ホストを含む溶液にフッ素アニオンを添加すると、スパーサーの OH…N 水素結合が切断され、分子のコンフォメーションが U 字型 (ピンセット型) から S 字または W 字型に変化すること、これを利用して TNF の包接錯体がフッ素アニオンの添加によって可逆なゲスト包接、遊離をおこすことを見出している。

第 4 章「平歯車型ギアの合成および分子構造の解析」では、4、6-ビス(2-ヒドロキシルフェニル)-2-ヘキシルピリミジンをスパーサーとし、複数の 9、10-ジエチニルトリブチセン部位が並行に噛み合った平歯車型分子ギア (二量体から六量体) を合成し、¹H NMR、IR、質量分析、X 線結晶構造解析から化合物の構造を確認している。

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評価している。三量体の単結晶の示差走査熱量測定を行い、268 °C の発熱ピークがトリブチセン部位の 30 度分の回転に起因していることを提案している。このときの回転障壁は、ピーク面積より ΔH = +5.3 kcal mol⁻¹ であり、世界ではじめて実験によりトリブチセン部位の回転障壁を求めている。

CDCl₃ 溶液中での温度可変 ¹H NMR 測定の結果、いずれの分子ギアのトリブチセン部位も室温で ¹H NMR タイムスケールよりも速く回転している一方、低温 (-40 °C 以下) では五量体および六量体で回転運動が減速することを見出している。トリブチセン部位に嵩高いジメトキシ基、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 の挙動を比較することで、六量体の回転運動に関して考察している。さらに分子ギアにフッ素アニオンを与えることによって、トリブチセン部位の噛み合いのオンオフ制御 (クラッチング機能) に成功している。

第 6 章「大環状骨格をもつ分子ギアの合成」では、平歯車型分子ギアの末端エチニル基を種々の反応によって連結し、大環状構造をもつ分子ギアを構築している。エチニレン部位 (C≡C) で連結した環状分子ギア二量体を多段階反応によって合成し、この分子にフッ素アニオンを添加してもトリブチセン部位の噛み合いが保持されることを見出している。ブタジエンジイル部位 (C≡C-C≡C) で連結した分子ギア多量体を Elington 反応によって合成し、ここから分取 GPC によって単量体、二量体、三量体、四量体を単離している。白金 (II) アセチリド錯体 (C≡C-Pt-C≡C) で連結した環状分子ギアを酸化的カップリングによって合成し、³¹P {¹H} NMR から、この単座ホスフィン配位錯体は トランス型であることを明らかにしている。さらに配位子を二座ホスフィン (dppe) に交換することによってホスフィンがシス配位となり、トリブチセン部位の回転運動が変化すること、4 つのトリブチセン部位が並行に噛み合った平歯車と角度をもって噛み合った傘歯車が複合した構造をもつことを提案している。

第 7 章「総括」では、本研究の成果を総括し、第 8 章では実験の詳細をまとめている。

これを要するに、本論文は、水素結合によって安定化された芳香族骨格を用いて、分子はさみ、分子ギア型の化合物を合成し、その構造や動的挙動を明らかにし、今後の分子機械の発展に資する多くの知見を得たものであり、工学上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

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で作成してください。