

論文内容要旨 (和文)

平成20年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学

氏 名 石川 乾



論文題目 エノン架橋されたシクロファンの合成と機能性の評価

【第一章】 緒論

有機化学はC-C, C=C, C≡Cなどの基本結合を基本とし、そこにN, O, Sなどのさまざまな元素を導入することで多様な可能性を発現させることにある。化学技術の発展は、元素から出発し、官能基、そして官能基から立体構造というレベルで分子の機能性をデザインする段階に至った。この立体構造をデザインした分子の一つが環状化合物である。環状化合物は、その空孔に溶媒中の金属イオンや小分子などゲスト分子を選択的に取り込むことができるという、分子認識能を持つ。この環状化合物のゲスト分子認識能は、空孔の大きさや形状、空孔を取り囲む官能基によって決定される。したがって環状化合物の空孔を自在に変換することができれば、ゲスト分子の吸着、放出を自在に操作できるシステムを構築することができると期待できる。。この変換する機構に炭素-炭素二重結合を用いれば、光と熱でゲスト分子を吸着-放出する環状化合物を作ることができる。炭素-炭素二重結合をクライゼン-シュミット縮合反応で形成すれば、簡易かつグリーンに光/熱異性化する環状化合物を合成できると考えた。(図1)

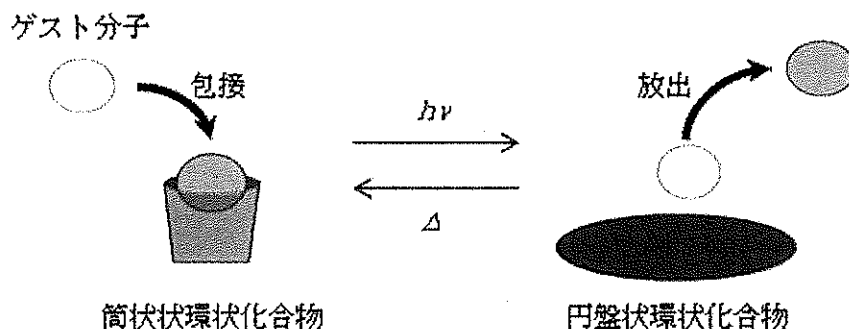


図1. 本研究分子デザイン. 光によって異性化した環状化合物はゲスト分子の包接-放出を行う.

【第二章】 合成

一分子内にアセチル基とアルデヒド基を持つベンゼン環を、NaOH存在下室温で縮合反応させると、主生成物としてエノン (—CH=CH—CO—) 架橋ポリマーができるが、極わずかに環状化合物も生成する。エタノール溶媒を用いると、単離収率は1%ながらクライゼン-シュミット反応により、目的物であるエノン架橋された環状化合物を得ることができた。収率向上のため、エーテル結合で繋いだアセチルベンゼンとアルデヒドを縮合させることを試みた。結果イソフタルアルデヒドを用いた場合は単離収率15%で、ピリジンジカルバルデヒドを用いた場合は30%の収率で、それぞれエノン架橋された環状化合物を得ることができた。この結果より、環状化合物の空孔内の水素元素数が減少することにつれて収率が改善する傾向があることが示唆された。

(図2)

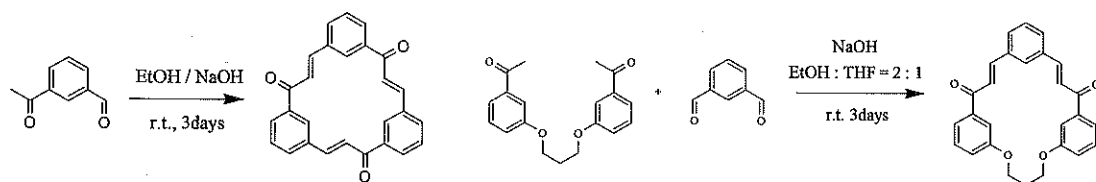


図2. クライゼン-シュミット反応による環状化合物の合成

【第三章】環構造

環状化合物の物性は、その構成元素のみならず、その立体配置によって決定されるため、この構造を決定することは極めて大事である。いつれの環状化合物もエノン架橋部はトランス体であり、分子内の芳香環とエノン架橋部が同一平面上に乗る、平面的な立体構造をとることが単結晶X線構造解析の結果明らかになった。

【第四章】光熱異性化反応

クライゼン-シュミット反応により形成されるエノン部位は、365nmの光により光異性化反応を起こし、トランス体からシス体に変化する。¹H NMR測定によりトランス体を示す二重線 ($J = 1.6 \text{ Hz}$) は、365nmの光照射を受け減少し、一方シス体を示す二重線 ($J = 1.3 \text{ Hz}$) が現れた。シス体を示す二重線は、熱的に不安定であり、常温でも徐々に減少し、トランスを示す二重線が回復した。さらに、このシス体を示す二重線の減少速度は1次式に従うことが確認された。Eyring Plotをとることにより熱的安定性のパラメータを算出した結果を表1に示す。クロロホルム溶液中の光異性体は、ベンゼン溶液中のそれに比べて熱的安定性がひくいことが明らかになった。

表1. (*cis,trans*)-体の溶媒に対する熱的安定性

Entry	溶媒	半減期 (40 °C) (h)	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)
1	CDCl_3	86	65	-8
2	benzene-d_6	212	47	-76

環状化合物の芳香環は相互にメタ位が拘束されているので、自由に回転することはできない。したがって、従来の単純な炭素-炭素二重結合の軸を中心とした回転機構では異性化を説明できない。この環状化合物の回転機構は、炭素-炭素二重結合の炭素原子が面外変角運動し、それに伴い近接原子が再配置するというHula-Twistモデルが適用されるであろう。直線状のモデル物質であるカルコン (Ph-CH=CH-CO-Ph) のシス体の、ベンゼン溶液中における熱的安定性は、40°Cにおける半減期 $t_{1/2} = 51 \text{ h}$ 、 $\Delta H^\ddagger = 13 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -170 \text{ J/mol K}$ であると見積もられた。一方、エノン架橋された環状化合物のシス体の、ベンゼン溶液中における熱的安定性は、40°Cにおける半減期 $t_{1/2} = 212 \text{ h}$ 、 $\Delta H^\ddagger = 47 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Delta S^\ddagger = -76 \text{ J/mol K}$ である。

(表2) 環状の構造をとることにより、エノン架橋部の運動は制限され、結果シス体の熱的安定性は、直線状分子に比べて向上したと考察できる。また、環状化合物が異性化反応を示したことは、Hula-Twistモデルの証明となる。

表2. エノン架橋物各種(*cis,trans*)-体の熱的安定性

Entry	化合物	半減期 (40 °C) (h)	enthalpy $\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	entropy $\Delta S^\ddagger$ (J/mol K)
1	<i>cis</i> -chalcone	51	13	-170
2	(<i>trans,cis</i>)- -macrocyclic	212	47	-76

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成25年 2月15日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 大場 好弘

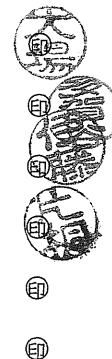
副査 多賀谷 英幸

副査 伊藤 和明

副査 片桐 洋史

副査

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学専攻

氏 名 石川 乾

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記する。)

..... エノン架橋されたシクロファン合成と機能性の評価

3. 審査年月日

論 文 審 査 平成25年 2月 1日 ~ 平成25年 2月15日

論文公聴会 平成25年 2月15日

場 所 工学部3号館3-2307

最 終 試 験 平成25年 2月 15日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最 終 試 験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	物質生産工学専攻	氏 名	石川 乾
学位論文の審査結果の要旨			
(論文の内容に沿って、章ごとに記述してください。) 石川乾君の博士論文は新規なエノン架橋された新規なシクロファン化合物の合成とその光反応、熱反応に関する一連の研究をまとめたもので構成されている。第1章緒論では、有機化合物の多様性、歴史、機能、社会での役割、将来の展望が書かれ、その後1-1超分子化学、1-2有機光化学、1-3光励起状態、1-4カルコン分子とグリーンケミストリー、1-5カルコンの光反応について述べ、本博士論文の目的へとつながっている。第2章では表題化合物であるエノン架橋されたシクロファン化合物の合成について述べている。前文がありその後、2-1直線状モデル化合物 3a-3d,及び 5a,5b,7a,7b,9a の合成について、収率の良し悪しに関する記述とそれを決定する因子に関して記述している。はじめに、エノン架橋された18員環型エノン架橋シクロファン化合物(10a-c)の Claisen-Schmidt 縮合反応を用いた合成結果について詳細に論じている。次には20員環型シクロファン(12a-d),(14a-d)の合成結果について、25員環型シクロファン(16a,b)(18a,b)、28員環シクロファン(20a,b)(22a,b)および新規環化カルコン(23a-c)の合成法について考察している。環の大きさ等の構成要素、金属イオンによるテンプレート効果などについて、詳細に考察している。第3章では、シクロファンの環構造とUV, IRとX線構造解析、分子軌道計算の結果などの関係について詳細に考察している。カルコン化合物の発色団に関する溶媒効果について考察している。また、単結晶構造解析での、カルコゲン化合物の平面性に関する興味深い結果を得ている。環状化合物の内部空孔に関する新規な知見、シクロファンのねじれ角と内部空孔の大きさの関係に関する知見が数多く得られており、これらに関する詳細な考察がさなれている。また、環サイズとUV吸収に関する考察も詳細に行われ物理化学的な新たな知見も得られた。第4章では環状化合物の光異性化反応によるトランス-シス異性化反応に関する知見、および得られたシス異性体からトランス異性体への熱反応に対する環の大きさ及び環を構成しているベンゼンとピリジンの違いに関する考察が詳細になされている。¹H-NMRによる詳細な熱力学的考察(エントロピー、エンタルピー等)がなされており、シクロファン化合物の挙動に関する詳細な考察及び反応に関する溶媒効果などの考察がなされている。その他、得られた膨大な新規化合物のデータが示されている。 (論文の内容の印刷公表について言及してください。) 博士論文の内容は <i>Letters in Organic Chemistry</i>, 2012, <u>9</u>,701-705.によって公表されている。以上の内容を審査した結果、全員一致で学位論文合格とした。 国際会議では、<i>The cyclophanes with chalcone moieties by Claisen-Schmidt Condensation and their photoisomers</i>, IUPAC ICOS-18, 2010,Bergen, Norway,2010, p 106.で発表している。以上、論文審査の結果、内容及び学問的な水準共に十分に満たされたものであり、合格と判定した。			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は、主査及び3名の副査による学位論文の審査、並びに公聴会での口頭発表および発表内容と関連ある科目について口頭試問により厳正な審査を行った。その結果、博士論文として十分な内容とそれを裏付ける発表、口頭試問での受け答えであり、申請者の学力も博士として相応しいものであると判断された。よって、審査員全員の総意として申請者石川乾君の学位論文審査を合格、最終試験合格とした。			