



Title	Studies on Synthesis and Properties of Macrocycles Composed of meta-Diethynylbenzene Units
Author(s)	宇積, 尚登
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40684
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	宇 積 尚 登
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 9 7 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Studies on Synthesis and Properties of Macrocycles Composed of meta-Diethynylbenzene Units (メタジエチニルベンゼンユニットにより構成される大環状化合物の合成と性質に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 苗村浩一郎 (副査) 教 授 村橋 俊一 教 授 谷 一英 助教授 戸部 義人

論 文 内 容 の 要 旨

近年、コンフォメーションが剛直で、分子の形が固定された人工の大環状化合物は、分子認識、触媒、電気的あるいは光学的な情報伝達などの様々な機能を示す可能性から注目されている。本論文は新規な機能をもつ分子の創成を目的として、メタジエチニルベンゼンユニットにより構成される新しい大環状化合物（以下、DBM と略する）の合成、およびその性質に関する研究についてまとめたもので、三章から構成されている。

第一章では、本研究の目的および意義について述べている。

第二章では、DBM の合成について述べている。すなわち、ジエチニルベンゼンユニット4個、6個、あるいは8個で構成されたDBM を、合成経路や反応条件を詳細に検討することにより、合成することに成功している。

第三章では、DBM 分子の会合に起因する特異な性質について述べている。すなわち、溶液中での会合挙動については、環の周囲にエステル基をもつDBM が π - π 相互作用による自己会合により二量化することを、NMR スペクトルの濃度変化に基づいて明らかにしている。これは、芳香環を平面上に複数個並べることにより初めて、定量的に観測できるものであり、数少ない実験例の一つである。また、環の内部にシアノ基をもつDBM はシアノ基をもたないDBM とヘテロ会合し、多量体を形成することを明らかにした。

凝縮相での会合挙動については、長鎖アルキルエステル基をもつDBM のいくつかがディスコイドネマティック相の液晶になることを見出した。さらに DSC分析による予備的研究から、数種のDBM は固相あるいは液晶相においてブタジイン部の熱的なトポケミカル重合を行う可能性があることを明らかにしている。

環の内部にシアノ基をもつDBM はトロピリウムカチオンやグアニジニウムカチオンなどの比較的大きな陽イオン性分子と錯形成を行うことを見出した。この場合、1:1錯体とともに2:1錯体(ホスト:ゲスト)も生成していることを明らかにし、NMR 滴定曲線の非線形解析に基づいてこれらの会合定数を決定した。さらに、分子軌道計算法により静電ポテンシャルを見積もり、それに基づいて会合の駆動力について考察している。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

機能性分子の設計と合成に関する研究は近年盛んに行われているが、なかでも、剛直なコンフォメーションをもち、

分子の形が固定された人工の大環状化合物は、様々な新機能が期待されるため注目を浴びている。

本論文は、新規な機能をもつ分子の創成を目的として行った、メタジェチニルベンゼンユニットにより構成される剛直な大環状化合物（以下、DBM と略する）の合成、およびその性質に関する研究についてまとめたものである。主な結果を要約すると次のとおりである。

- (1) ジェチニルベンゼンユニットが 4 個、6 個、あるいは 8 個で構成された DBM の、選択的な合成法を確立した。
- (2) 環の周囲にエステル基をもつ DBM が溶液中で $\pi-\pi$ 相互作用により二量化することを明らかにした。
- (3) 環の内部にシアノ基をもつ DBM はシアノ基をもたない DBM と $\pi-\pi$ 相互作用によりヘテロ会合し、多量体を形成することを明らかにした。
- (4) 凝縮相では、長鎖アルキルエステル基をもつ DBM のいくつかがディスコイドネマティック相の液晶になることを見出した。さらに DSC 分析による予備的研究から、数種の DBM は固相あるいは液晶相においてブタジイン部の熱的なトポケミカル重合を行う可能性があることを明らかにした。
- (5) 環の内部にシアノ基をもつ DBM は比較的大きな陽イオン性分子（トロピリウムカチオン、及びグアニジニウムカチオン）と 1 : 1 錯体とともに 2 : 1 錯体（ホスト : ゲスト）を形成することを見出し、これらの会合定数を決定した。さらに、分子軌道計算に基づいて会合の駆動力について検討した。

以上の様に、本研究は、新規な大環状分子の創成と、その特異な構造に由来する新しい機能の解明を行ったものであり、機能性材料の分子設計や、弱い分子間相互作用に関する多くの知見を含んでいる。これらは、今後の機能性材料の開発や超分子化学の発展に寄与するところが大い。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。