

Title	機能性分子を指向したC2対称な共役系ピリジン誘導体の合成と金属イオン媒介自己集合反応に関する研究
Author(s)	杜, 崇旭
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42486
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

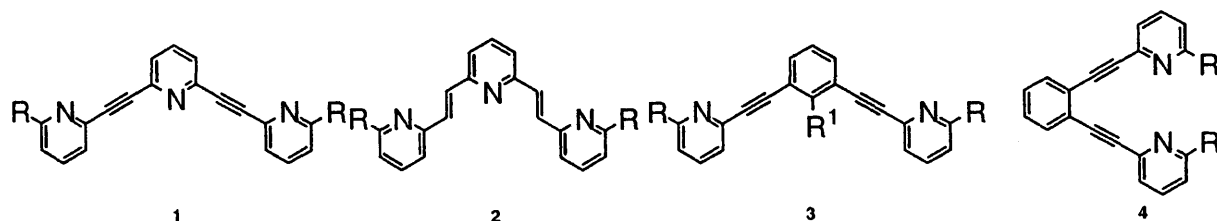
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	杜 崇 旭 と しゅう きょく
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 5 9 6 6 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	機能性分子を指向したC ₂ 対称な共役系ピリジン誘導体の合成と金属イオン媒介自己集合反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 植田 育男 (副査) 教授 高橋 成年 教授 笹井 宏明

論 文 内 容 の 要 旨

“弱い結合”は今日の化学におけるキーワードの一つとなりつつある。強い結合、すなわち共有結合の化学が成熟期を迎えようとしているのに対し、配位結合、水素結合、あるいはファンデルワールス力といった弱い結合を利用する化学がほとんど未開拓であることが認識されはじめたからである。1980年後半から、弱い結合を利用する化学は超分子化学という新しい研究領域を生みだし、数多くの研究者がこの新しい研究領域、特に配位結合系超分子の合成研究に足を踏み入れている。これまでの研究を調査した結果、超分子中の配位子の基本骨格に着目している研究がその大半を占めていることが分かった。そこで、まず、超分子構築における配位子上の置換基の効果を明らかにする目的で、置換基を導入した新規な2,6-ビス(2-ピリジルエチニル)ピリジン誘導体(1)を合成し、これを配位子とする銅(I)イオン超分子錯体の合成へと展開することから、この研究を開始した。さらに、配位子の構造変化による超分子の構造と性質への影響を調べる目的で、新しい配位子とし(2)、(3)、(4)を設計・合成し、金属イオンとの自己集合反応による新規超分子の合成もおこなった。

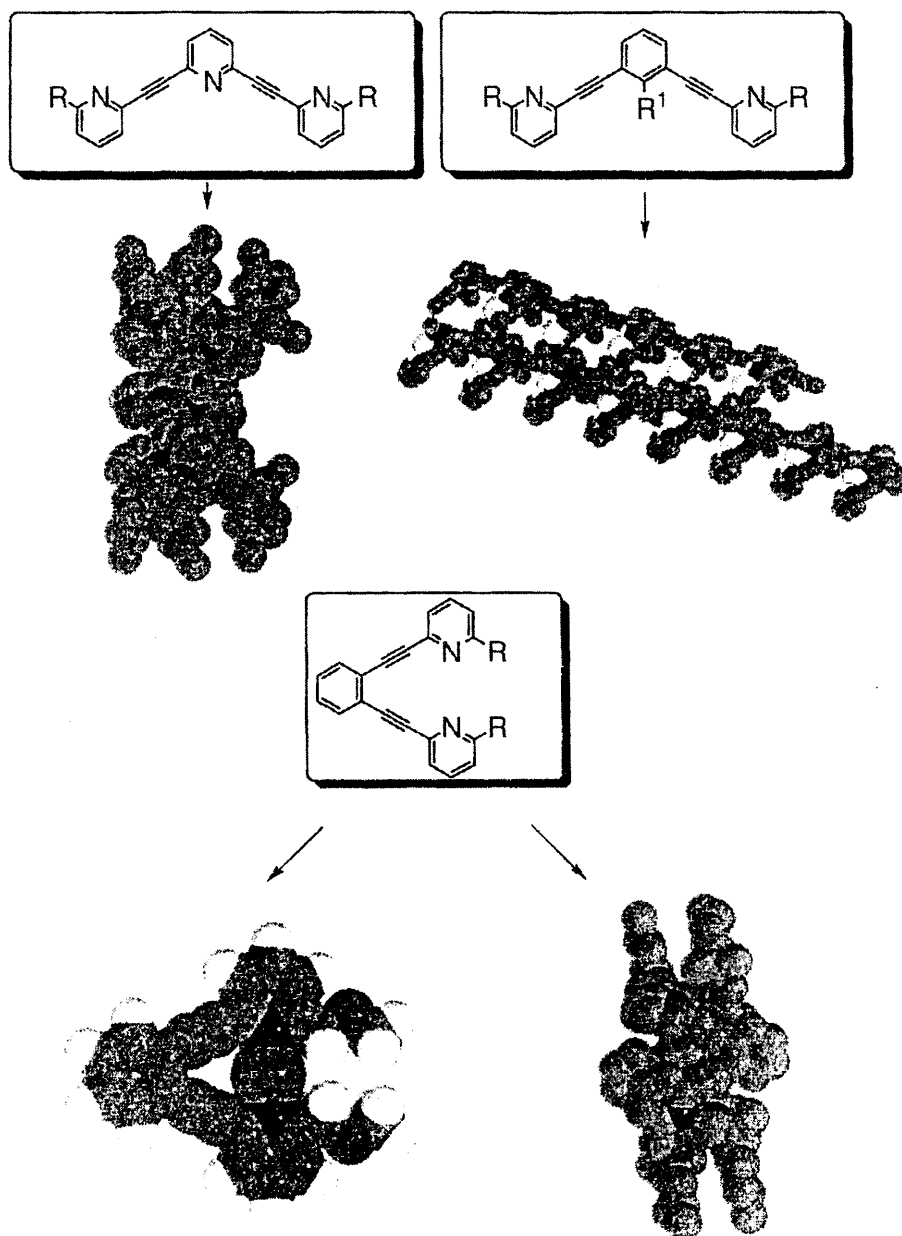


配位子(1)、(3)、(4)はエン-イン結合部を含むため、パラジウム触媒存在下、アセチレン誘導体とアリアルハライド誘導体とのクロスカップリング反応によりいずれも高収率で合成された。配位子(2)については、配位子(1)をヒドリド還元することで得られた。

次に、得られた配位子の金属イオン媒介自己集合反応について検討した。その結果、配位子(1)は、銅(I)イオンを媒介とする自己集合反応により、それぞれが3成分ずつ集合し柱状の三核三重らせん錯体に自己集合することがわかった。さらに、置換基として光学活性なメンチル基が導入された誘導体を用いると、得られた錯体のらせんの巻く向きを制御することにも成功した。配位子(2)については結晶構造を確認することができなかったものの、三重結合から二重結合に変えることで錯体の安定性が大きく変化することを示すことができた。配位子(3)は、銀(I)イオンを

媒介とする自己集合反応により、一次元らせん構造を有する配位高分子へ組み上がることが明らかとなった。配位子(4)は、銅(I)イオンを媒介とする自己集合により、配位子上の置換基の高さに応じて、キレート錯体や箱型錯体へと組み上がることが明らかとなった。また、溶液中での錯体の挙動についても興味ある知見を得ることができた。

さらに、本研究に用いた配位子および錯体はその美しい構造だけでなく、配位子には、新しい蛍光標識分子や銅(I)イオンの指示薬としての可能性がみられ、錯体には、不斉合成の反応場やテンプレートとしての利用、分子包装能等の種々の機能が期待され、新しい機能性分子としての可能性を大いに示すことができた。



論文審査の結果の要旨

杜君は1,3-ビス(2-ピリジルエチニル)ベンゼンが銀イオンと自己集合し、一次元らせん構造を有する配位高分子を、また2,6-ビス(2-ピリジルエチニル)ピリジン誘導体が一価の銅イオンと自己集合し、三核三重らせん構造を有する超分子を与える事を見出した。また、配位子上に光学活性な置換基を導入することにより、らせんの向きを制御することにも成功した。本研究の結果は機能性超分子の設計・合成に対して有用な知見を与えるものであり、博士(理学)の学位論文として充分価値あるものと認める。