The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Cyclic Metaphenylacetylenes Having Oxygen-Functional Groups inside the Cavity
Author(s)	細川, 洋一
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42528
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、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/

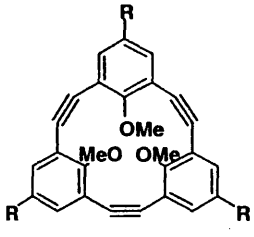
The University of Osaka

【28】

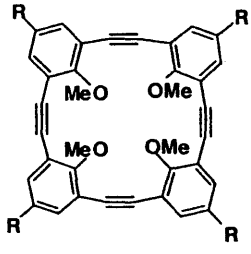
氏　　名	細　川　洋　一（ほそかわ　よういち）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　15967　号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学　位　論　文　名	Studies on Cyclic Metaphenylacetylenes Having Oxygen-Functional Groups inside the Cavity （空孔内に酸素官能基を持つ環状メタフェニルアセチレン類に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　小田　雅司 （副査） 教　授　髙橋　成年　　教　授　笹井　宏明

論　文　内　容　の　要　旨

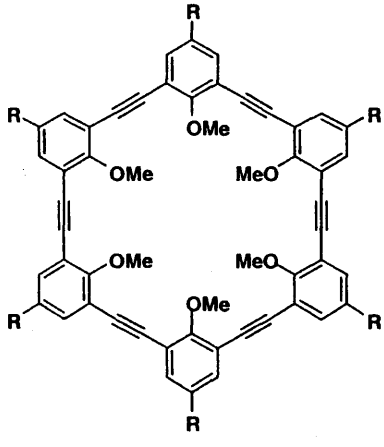
フェニルアセチレン、あるいはフェニルジアセチレンを基本骨格とする大環状化合物は、近年その構造的な特徴だけでなく、ホスト分子など新しい機能性分子の開発という観点からも興味が持たれている。所属する研究室でも高い歪みを持つ環状［n］－メタフェニルアセチレン類（［n］－CMPAs）や環状［n］－パラフェニルアセチレン類（［n］－CPPAs）について合成、物性研究が行われている。



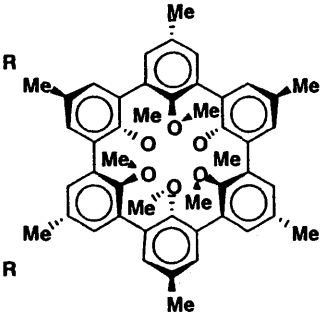
TM-[3]-CMPA **1**
a R = H
b R = *t*Bu



TM-[4]-CMPA **2**
a R = H
b R = *t*Bu



HM-[6]-CMPA **3**
a R = H
b R = *t*Bu



Spherand **4**

本研究では、新規な性質及び機能を持つ新しい拡張π共役系の構築を目的として、［n］－CMPAs の空孔内に MeO 基を持つ化合物 **1b**, **2** 及び **3** を合成した。トリイン **1a** については、前駆体の合成が困難なためこれまでのところ得られていない。**2a** 及び **3a** はかなり難溶であるが、*t*－Bu 基の導入により **2b** 及び **3b** の溶解性はかなり改善された。**2**、**3** は共に空気中安定な無色結晶性の化合物であるが、**1b** は三重結合の高い歪みのため空気、光、酸に不安定である。**2** 及び **3** の NMR スペクトルはその高い対称性（**2**：C_4；**3**：C_6）により単純なシグナルを示した。一方 **1b** は、MeO 基の立体障害により C_3 対称ではなく、C_2 対称構造をもつことが示された。

テトライン2はX線結晶構造解析から1.2Åの空孔サイズを持つことが推定され、Li^+イオン（1.2Å）の取り込みが期待された。一方ヘキサイン3の空孔サイズは理論計算（PM3法）から5.3Åと見積もられた。そのため、金属イオン（最大のCs^+：3.4Å）ではなくアンモニウムイオン（NH_4^+）などの分子イオンを取り込むことが期待された。そこで、ピクラート塩を用いた溶媒抽出実験により会合定数（$\log K_a$）の測定を行った（Table 1）。テトライン2aは予想とは異なりLi^+イオンからRb^+イオンまでの金属イオンおよびNH_4^+イオンと1：1錯体を形成し、クラウンエーテル（18−Crown−6）に匹敵する会合定数を示した。その高い会合定数は、2aがスフェランド4の特徴を引き継いでいることを示しているが、同程度の空孔を持ちながらイオン選択性が低いのは、空孔サイズが変化する柔軟な分子であるためと考えられる。また、2bはNa^+イオンに高選択性を示し、これはかさ高い*t*−Bu基の導入により分子の柔軟性が低下したためと考えている。一方、3bは予想通り金属イオンの取り込みは見られなかったが、Cs^+イオンより小さいNH_4^+イオン（2.86Å）と1：1で錯形成することがわかった。$MeNH_3^+$イオンとの錯形成は見られない。これは、静電相互作用だけでなく、NH結合とMeO酸素間に働く弱い水素結合（NH---O：3.5Å）が錯形成に関与しているためと考えられる。このように環状メタフェニルアセチレンを基本骨格とするホスト分子はこれまでのイオノフォアには見られない特異な錯形成能を示すことを見い出した。今後の新機能開発が期待される。

Table 1. The association constants ($\log K_a$) of **2**, **3b** and related compounds.

	2a	**2b**	18-Crown-6	Spherand **4**	**3b**
Li^+	8.23		5.63	>16.84	
Na^+	10.44	7.99	6.11	14.15	
K^+	10.89		>11		
Rb^+	6.85		10.57		
NH_4^+	9.51		9.38		7.84
$MeNH_3^+$					
$tBuNH_3^+$			6.52		

論文審査の結果の要旨

環状オリゴアリールアセチレン類はオルト、メタ、パラ置換様式の組み合わせにより多様な構造と物性が期待され、分子間相互作用に係わる超分子化学の観点からも興味深い化合物群である。

本論文は、空孔内部に酸素官能基を有する環状メタフェニルアセチレン類を初めて合成し、それらの構造的特性を理論計算と実験の両面から明らかにするとともに、金属イオンやアンモニウムイオンと錯体を形成する新規なホスト分子としての機能を明らかにしている。また、空孔のサイズに依存する特異なイオン選択性も明らかにし、その要因について考察、論じている。

これらの成果は、環状オリゴアリールアセチレン類やホスト−ゲスト化学に重要な貢献をなすもので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。