

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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42528">https://hdl.handle.net/11094/42528</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

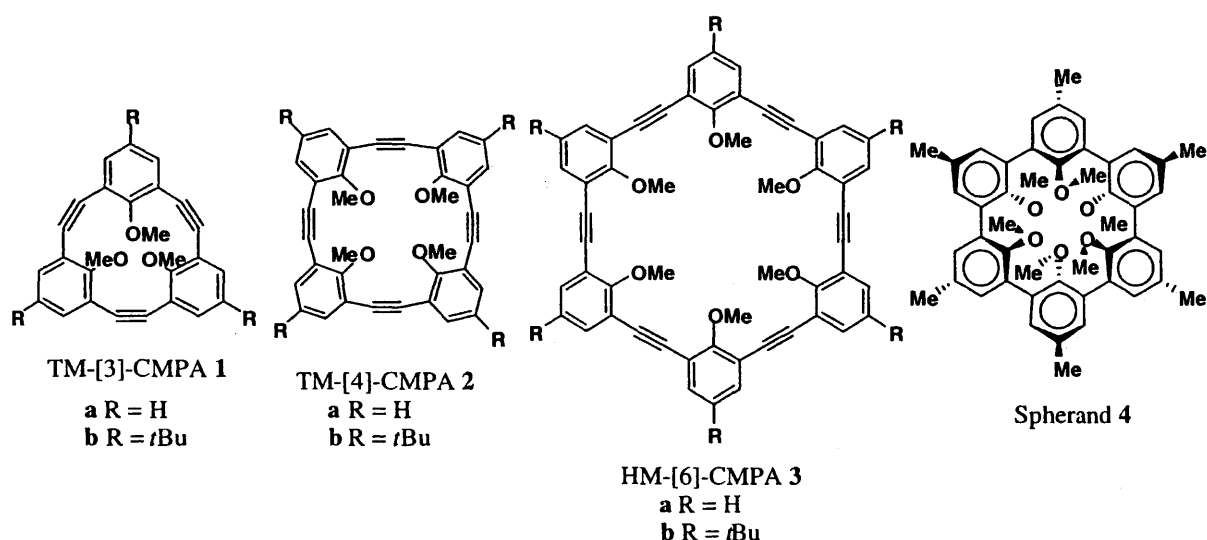
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	ほそ かわ よう いち 細 川 洋 一
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 高橋 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を持たれている。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。



本研究では、新規な性質及び機能を持つ新しい拡張 $\pi$ 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。トリリン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は共に空气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 1.2 Å の空孔サイズを持つことが推定され、Li<sup>+</sup>イオン (1.2 Å) 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 5.3 Å と見積もられた。そのため、金属イオン (最大の Cs<sup>+</sup>: 3.4 Å) ではなくアンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 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 (logK<sub>a</sub>) の測定を行った (Table 1)。テトライン 2a は予想とは異なり Li<sup>+</sup>イオンから Rb<sup>+</sup>イオンまでの金属イオンおよび NH<sub>4</sub><sup>+</sup>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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>イオンより小さい NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン (2.86 Å) と 1 : 1 で錯形成することがわかった。MeNH<sub>3</sub><sup>+</sup>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 : 3.5 Å) 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出した。今後の新機能開発が期待される。

**Table 1.** The association constants (logK<sub>a</sub>) of 2, 3b and related compounds.

	2a	2b	18-Crown-6	Spherand 4	3b
Li <sup>+</sup>	8.23		5.63	>16.84	
Na <sup>+</sup>	10.44	7.99	6.11	14.15	
K <sup>+</sup>	10.89		>11		
Rb <sup>+</sup>	6.85		10.57		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.51		9.38		7.84
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>					
<i>t</i> BuNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>			6.52		

#### 論文審査の結果の要旨

環状オリゴアリア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、環状オリゴアリア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。