

(様式2)

学位論文の概要及び要旨

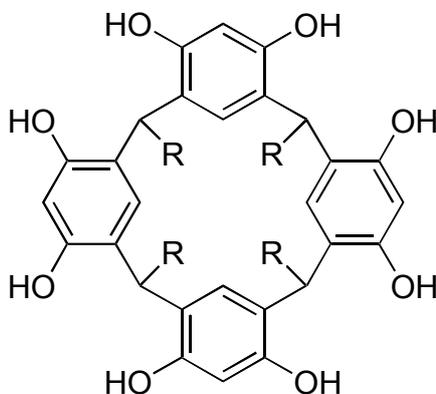
氏 名 森 川 修 印

題 目 新規レソルシナレン誘導体の合成と構造に関する研究

学位論文の概要及び要旨

[概要]

本論文は、レソルシノール類とアルデヒド類の環化縮合反応で得られる大環状化合物のレソルシナレン誘導体の合成と構造に関する研究をまとめたものである。第1章[緒論]、第2章[2-アルキルレソルシノールとホルムアルデヒドによる架橋部無置換レソルシナレンの合成]、第3章[スカンジウムトリフラートを用いた2-プロピルレソルシノールとジエトキシメタンの環化縮合反応]、第4章[スカンジウムトリフラートを用いた2,4-ジアルコキシベンジルアルコールの環化縮合反応]、第5章[トリフルオロメタンスルホン酸を触媒とした2-ブロモレソルシノールとアルデヒド類の環化縮合反応]、第6章[Mannich型チオメチル化による分子外周部に硫黄原子を含む側鎖が置換したレソルシナレンの合成]、第7章[バスケット型分子：チアクラウンレソルシナレンの合成]、第8章[結論]の全部で8章から成り立っている。なお、主論文は、5報、参考論文は、13報である。



大環状化合物 レソルシン[4]アレーン

[要旨]

今から30年ほど前、超分子化学 (Supramolecular chemistry) という名前の新しい研究分野が提唱された。分子は、原子間の共有結合によって結びついている物質であるのに対し、超分子は、2つ以上の分子が水素結合や静電的相互作用、さらに弱い van der Waals 力や双極子間力などの非共有結合性の分子間相互作用による会合現象に基づく物質である。超分子化学は、有機化学のみならず生物化学、光化学や電気化学など幅広い研究分野にまで影響を及ぼしている。この超分子化学において、もっとも重要な概念は分子認識であり、それは[ある系が特定の構造を持つ分子だけと強く相互作用するときその分子は認識された]とするものである。したがって、一定の構造を取り、複数の官能基が特定の空間配置をして、比較的骨格が変形しにくく、構造が安定である大環状化合物は分子認識材料として利用価値が高く、本論文の研究対象である”レソルシナレーン”は、この条件を満足する化合物である。

本研究で明らかにしたことを述べると、まず、2-アルキルレソルシノールとホルムアルデヒド(あるいはその等価体)の塩酸触媒による環化縮合反応で、架橋部無置換のレソルシナレーンを合成した。これまでレソルシナレーン類は、環状四量体しか知られていなかったが、この反応で環サイズの大きい環状五量体、環状六量体を初めて合成した。次にルイス酸触媒であるスカンジウムトリフラートを用いた2-プロピルレソルシノールとジエトキシメタンの環化縮合反応でも、環状の四量体から七量体までの四種類の環サイズの異なる環状化合物を合成し、2,4-ジアルコキシベンジルアルコールを用いた場合、環状の四量体から九量体までの六種類の環状化合物を合成した。また、超強酸のトリフルオロメタンスルホン酸を触媒とすると、反応性の低い2-ブロモレソルシノールとアルデヒド類との環化縮合反応が進行し、分子外周部に臭素を有する環状四量体を高い立体選択性で得た。

これらの反応機構について考察し、環化反応では速度論的支配による生成物が得られるが、縮合反応における炭素-炭素結合は可逆であるため、最終的にもっとも熱力学的安定な環状四量体へ変化することを見いだした。

分子外周部に水酸基を有する環状四量体の安定コンホメーションは、非極性溶媒中、cone型であり、水酸基間の分子内水素結合の作用によると結論した。一方、分子外周部の水酸基をアルコキシ基に変換した誘導体は、1,3-alternate型が優先コンホメーションとなった。また、環状五量体より大きな環状化合物は、骨格がフレキシブルで、非常に速やかなコンホメーション変化が起こっていた。

次に、より深い空孔を有するレソルシナレーンを得るためにいくつかの化学修飾を行った。レソルシナレーン、チオール、ホルムアルデヒドを用いた Mannich 型チオメチル化反応により、レソルシノール環の2位に硫黄原子を持つ官能基を導入した。この反応を応用して、隣り合ったレソルシノール環の2位に異なる置換基を交互に導入した ABAB 型レソルシナレーン誘導体を合成し、二官能性の α,ω -ジチオールを用いた分子内環化で、バスケット型分子であるチアクラウンレソルシナレーン誘導体を得た。

また、合成した環状化合物をホスト分子とする錯体形成について検討し、環サイズの違いによるゲスト分子の大きさの識別が可能であり、深い空孔を持つ分子では、特異な形状選択性が発現した。これらのレソルシナレーンは、非常に優れた分子認識能を持つ分子材料として利用できることを見出した。