

# カリックスレゾルシンアレーンの合成とキャラクターリゼーションに関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/16520">http://hdl.handle.net/2297/16520</a>

氏名	李代新 (LI DAI XIN)
生年月日	
本籍	中国
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第525号
学位授与の日付	2002年9月30日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	カリックスレゾルシンアレーンの合成とキャラクタリゼーションに関する研究
論文審査委員(主査)	中本 義章(工学部・教授)
論文審査委員(副査)	元井 正敏(工学部・教授) 宮岸 重好(工学部・教授) 加納 重義(工学部・助教授) 山岸忠明(工学部・助教授)

## 学位論文要旨

### Abstract

The acid-catalyzed condensation of resorcinol with alkyl or aryl aldehydes has been investigated for the synthesis of macrocyclic host compounds. However, the C-unalkylated calix[4]resorcinarene was not formed when formaldehyde was used as aldehyde under the same condition. In this case, polymer and gel were formed preferentially due to high reactivity of formaldehyde under the condition.

We proposed a convenient method for the synthesis of the C-unalkylated calix[4]resorcinarene octa-ether by the HCl-catalyzed condensation of 1,3-dimethoxybenzene, 1,3-diethoxybenzene or 1,3-dibenzyloxybenzene with paraformaldehyde in 2-ethoxyethanol. The conformation of the C-unalkylated calix[4]resorcinarene octamethyl ether was chair-like or/and boat-like structure. The conformation changed from a chair-like to a boat-like isomer by heating in the range from 240°C to 250°C in bulk.

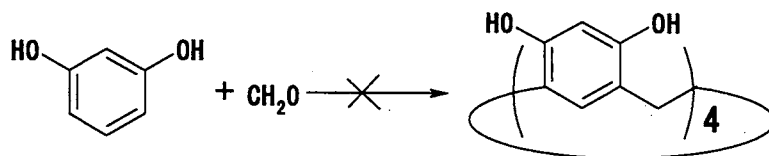
Then we converted the C-unalkylated calix[4]resorcinarene octa-ether to the C-unalkylated calix[4]resorcinarene by the reaction with BBr<sub>3</sub> in chloroform. A novel ionophore base on calix[4]resorcinarene was prepared by the reaction with ethyl bromoacetate. The ionophore showed higher affinity for larger alkali cations than for smaller ones.

本研究論文は、レゾルシノール系環状オリゴマー(カリックス[4]レゾルシンアレーン)に関して、合成が困難とされていた新規物質の合成法の開発とそのキャラクタリゼーションについて述べたものである。

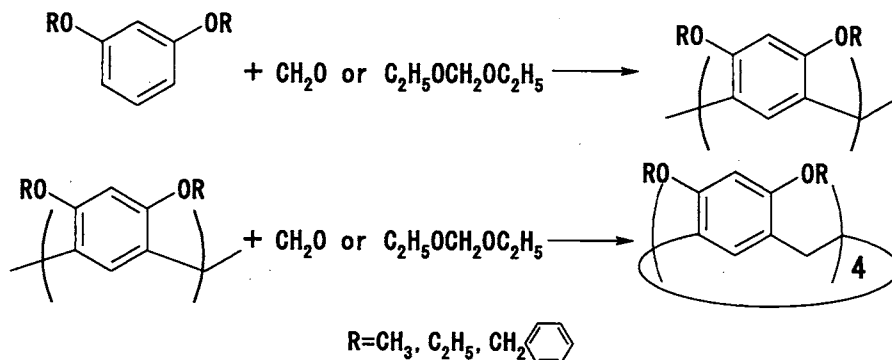
ホスト化合物として知られているカリックス[4]レゾルシンアレーンは、レゾルシノールとアルデヒド類との縮合重合で得られる。しかし、この縮合重合については以下の2つの重要な事実が報告され、広く受け入れられてきた。(1) 既知のカリックス[4]レゾルシンアレーンはレゾルシノール骨格+アルキリデン結合からなる環状構造を有している。すなわち、レゾルシノールとホルムアルデヒド以外の置換アルデヒドとの反応によってのみ環状オリゴマーが生成し、ホルムアルデヒドとの反応ではまったく得られない。(2) 環化反応には、レゾルシノールの水酸基間に働く水素結合が重要因子であるため、レゾルシノール誘導体からは環状オリゴマーが生成しない。

本研究では、この2点について詳細に検討し、レゾルシノールのエーテル誘導体とホルムアルデヒドとの直接反応で、メチレン結合からなる新規カリックス[4]レゾルシンアレーンの合成に成功した。

レゾルシノールはベンゼン環上で活性な1つの2位と2つの4位を有するために、ホルムアルデヒドとの縮合重合では分岐構造をとり容易に三次元ゲル化を起こす。そのため、メチレン結合を持つカリックス[4]レゾルシンアレーンは合成できない。

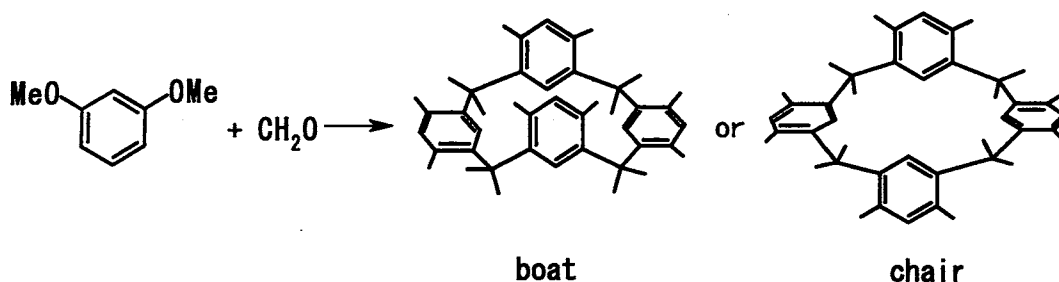


著者は、レゾルシノール-ホルムアルデヒド系の反応生成物の<sup>13</sup>C NMRスペクトルを用いた構造解析から、2位と4位の反応性を評価し、立体効果で2位の反応性を低下させれば環状体が形成できるのではないかと考えた。種々の検討の結果、レゾルシノールのエーテル誘導体とパラホルムアルデヒドまたはエチラールとをエチレングリコールモノエチルエーテルを溶媒として塩酸触媒下で加熱攪拌すると、高収率で環状4量体が見出された。反応の初期には線状のオリゴマーが生成し、ついで環状体へと変換されることが明らかとなった。



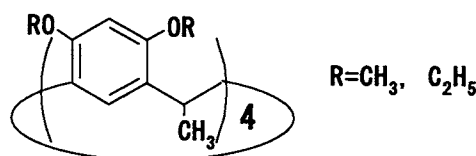
メチレン結合型レゾルシノールメチルエーテル環状物中には、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルが異なる2種類の化合物が存在することが分かった。両者の分離精製を行うとともに、一方を選択的に得る方法も確立することができた。両者は異性体であると考えら

れ、温度可変  $^1\text{H-NMR}$  及び NOE 測定を行った。その結果、boat 及び chair のコンホメーションを持つコンホメーション異性体であると結論できた。

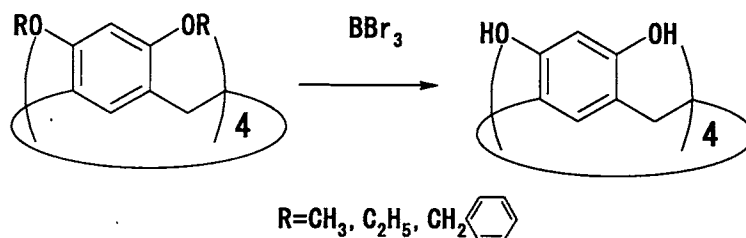


両コンホマーの生成割合は、触媒である塩酸の量で大きく影響を受ける。すなわち、塩酸触媒の量が少ない場合 boat 型コンホマーの生成が優先し、塩酸量を増大させると chair 型が生成しやすいことが分かった。また、 $240^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$  に加熱することで、chair コンホメーションが boat コンホメーションへと熱異性化を起こすことも明らかとなった。

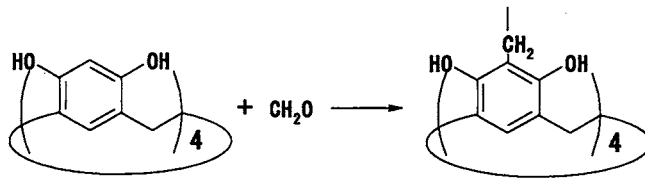
さらに、レゾルシノールエーテル誘導体とアセトアルデヒドとからも、中程度の収率でエチリデン結合型カリックス[4]レゾルシンアレーンを合成することができた。すなわち、環化反応には水酸基が必須であるという従来の説は受け入れられないことを示した。また、エチリデン結合型環状体からも boat 及び chair の2種類の異性体を得ることができた。



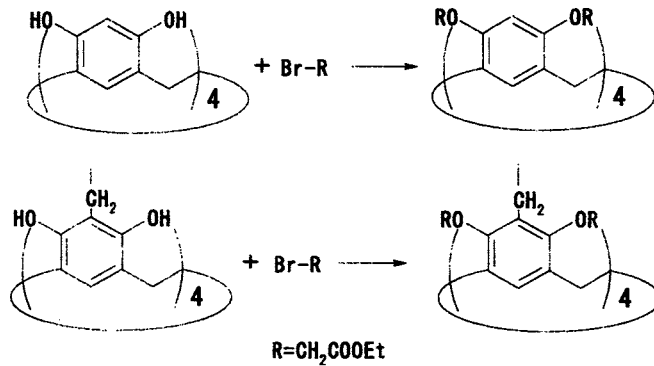
つぎに、環状オリゴマーのエーテル部位を  $\text{BBr}_3$  を用いてエーテル開裂させ、これまでレゾルシノールとホルムアルデヒドとの直接反応で合成できなかったメチレン結合型のカリックス[4]レゾルシンアレーンへと変換させた。そのコンホメーションは boat 型であり、融点は  $300^\circ\text{C}$  以上できわめて高い。



さらに、カリックス[4]レゾルシンアレーンのベンゼン核2位へのホルムアルデヒドの付加縮合反応により、環状構造を主鎖に含む新規ポリマーを合成した。

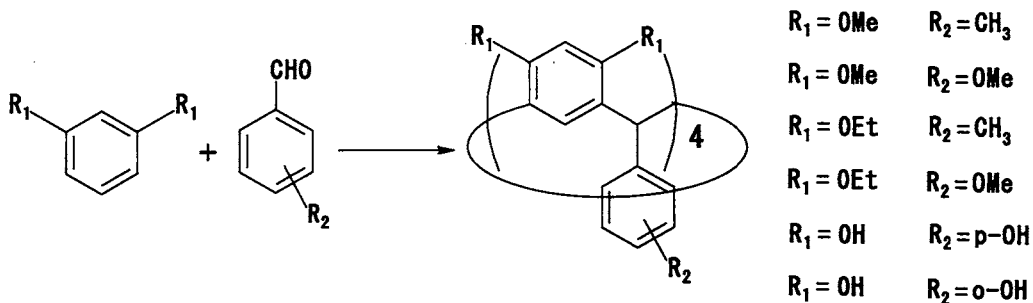


ついで、カリックス[4]レゾルシンアレーン及びそのポリマーの水酸基へ、イオンリガンドとしてのエトキシカルボニルメチルエーテル基を導入し、そのイオンホア機能を評価した。



アルカリ金属ピクレートに対する抽出，吸着捕捉能実験の結果，メチレン結合型カリックス[4]レゾルシンアレーンホストはイオン半径の大きなアルカリカチオンに対して高い捕捉能を示した。しかし，エチリデン結合型カリックス[4]レゾルシンアレーンホストはアルカリイオンをまったく認識できなかった。このことから、環状体のコンホメーションの重要性が示唆された。また、ポリマーゲルタイプホストも類似のイオン吸着能を示した。

最後の章では、レゾルシノールエーテル誘導体と置換ベンズアルデヒドとの縮合反応を検討し、芳香環の深い空孔を持つカリックス[4]レゾルシンアレーンを6種類合成した。これまで、ベンズアルデヒド系カリックス[4]レゾルシンアレーンは溶媒にほとんど溶けないため応用が限られていた。今回合成されたカリックス[4]レゾルシンアレーンの中には、溶媒に可溶なものもあり、さらなる化学修飾と機能化が期待できる。



## 学位論文審査結果の要旨

各審査委員によって、提出学位論文について個別に審査を行うとともに、平成14年7月30日第1回論文審査委員会を開催し、また平成14年8月5日に行った口頭発表の結果を踏まえて、同日に第2回論文審査委員会を開催し、以下のように判定した。

カリックスレゾルシンアレーンは、ホスト・ゲスト化学の分野への応用展開が期待されている環状化合物である。これまで、その合成反応に関して以下の実験事実が受け入れられてきた。(1) ホルムアルデヒドとの反応では環状化合物は生成しない。(2) レゾルシノール骨格水酸基間の水素結合が環化に必須であり、誘導体からは得ることができない。申請者は、これらの点について詳細に研究し、従来の説は正しくないことを示した。すなわち、レゾルシノールエーテル誘導体(水酸基を持たない)とホルムアルデヒドとからカリックスレゾルシンアレーン類を合成し、単離精製に成功した。また、そのエーテル基を開裂させて、これまで報告のなかった基本的なメチレン結合型カリックスレゾルシンアレーンを合成した。さらに、エーテル誘導体から多数の新規環化オリゴマーを得て、合成法の一般性を明らかにするとともに、キャラクタリゼーションを行っている。ポリマー材料ならびにホスト物質への応用についても知見を得ている。以上のように、本論文は博士(工学)の学位に値するものと判断する。