九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

A Study on Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Bromo- and Ethynyl-Substituted Pyromellitic Diimide-Based Macrocycles

ハリム, エムディ エルシャド

https://hdl.handle.net/2324/1500502

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

（様式６－２）

氏　　名	エムディ　エルシャド　ハリム
論　文　名	A Study on Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Bromo- and Ethynyl-Substituted Pyromellitic Diimide-Based Macrocycles （臭素及びエチニル置換ピロメリット酸ジイミド基盤マクロサイクル類の合成、構造、並びにスペクトル及び電気化学的性質に関する研究）
論文調査委員	主　査　九州大学　教授　新名主　輝男 副　査　九州大学　准教授　谷　文都 副　査　九州大学　准教授　伊藤　芳雄 副　査　山口大学　教授　村藤　俊宏

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

申請者の研究室では、長い空洞に特異的な包接現象及び三次元的に拡がったπ電子系の性質を解明する目的で、ナノチューブ類の合成法の開発を進めている。単分子ナノチューブの合成は、1. 構成単位としてのピロメッリト酸ジイミド基盤マクロサイクル類の合成、2. 連結基（臭素、エチニル基）を導入したマクロサイクル類の合成、3. 連結基（特にエチニル基）で置換されたマクロサイクル類の連結反応、の段階に分けられる。ピロメリット酸ジイミド基盤マクロサイクル類の合成法としては、高希釈条件下でジアミンとピロメリット酸無水物を環化させてアミック酸を得、引き続いての脱水反応により生成する方法、並びにフロー・マイクロリアクターを用いてアミック酸を得、次にバッチ法により脱水する方法が既に開発されている。

本申請者は次の段階として、マクロサイクル間を連結するユニットとして、アセチレンを導入した[3+3]マクロサイクル類の合成法について研究した。エチニル基の導入には薗頭反応を用いる事にして、まず、前駆体となる臭素置換マクロサイクル類の合成法の開発を行った。3,6-ジブロモピロメリット酸無水物**1**と1,4-ビス（アミノメチル）-2,5-ジメトキシベンゼン**2**をTHF中で反応させて得られるアミック酸を、酢酸ナトリウム存在下無水酢酸と反応させると、低収率ながらジイミド環2個とジアルコシキベンゼン2個からなるテトラブロモ[2+2]マクロサイクル**3**のみが選択的に得られた。種々の反応を検討した結果、3-ブロモピロメリット酸**4**とジアミン**2**とを酢酸中で加熱すると直接的に脱水縮合反応が起こりトリブロモ[3+3]マクロサイクル**5**が比較的良い収率で選択的に生成する事が分かった。本合成法は酸無水物を用いる必要が無く、また、生成物の分離精製が容易であり、マクロサイクル**5**の大量合成に適している。同じ反応条件で1,4-ジブロモピロメリット酸**6**とジアミン**2**からヘキサブロモ[3+3]マクロサイクル**7**が低収率ながら得られた。

本申請者は次に、トリブロモ[3+3]マクロサイクル**5**の薗頭反応によるエチニル置換マクロサイクル類の合成法について研究した。マクロサイクル**5**とトリイソプロピルシリルアセチレン(Tips-acetylene)を$Pd(Ph_3P)_2Cl_2$及びCuI触媒存在下、NEt_3-THF中で反応させると高収率で目的のトリス(Tips-エチニル)[3+3]マクロサイクル**8**が得られた。同様に**5**と1-エチニル-4-メチルベンゼンとの反応でトリス(4-メチルフェニル)[3+3]マクロサイクル**9**も収率良く得られた。このように、臭素置換マクロサイクル類の薗頭反応は円滑に進行する事が明らかになった。本申請者は更に、トリス(Tips-

エチニル)[3+3]マクロサイクル8をフッ化銀を用いて脱保護し、引き続いてのGlaser反応によりマクロサイクルの二量体合成を検討し、現在、生成物の構造確認を行っている。

電子不足のホスト分子であるテトラブロモ[2+2]マクロサイクル 3 と電子供与性のゲスト分子の包接現象を調べた所、トルエン及び *p*-キシレン分子が 3 の空孔内に包接される事が分かった。3:トルエン(1:1)錯体のＸ線結晶構造解析により、トルエン分子は二個のジミドπ平面間（約 6.8Å）に包接され、トルエン分子のベンゼン環と二個のジミドベンゼン環とは完全に重なりあっている事から、電荷移動相互作用が包接の主な駆動力であると予想された。3:トルエン(1:1)錯体の結晶を $CDCl_3$ に溶解した NMR スペクトルから、溶液中でもトルエン分子が強く包接されている事が示唆され、これは、4 個の臭素原子の電子的影響と立体的嵩高さのためであると考えられた。トリス(Tips-エチニル)[3+3]マクロサイクル 8 及びトリス(4-メチルフェニル)[3+3]マクロサイクル 9 の吸収スペクトルでは、π電子系が拡張されたためにトリブロモ[3+3]マクロサイクル 5 に比べて強度の強い分裂したπ−π* 吸収帯とより長波長シフトした n−π*吸収帯が観測された。

以上の結果は、構造有機化学、ホストゲスト化学、並びに超分子化学の分野において価値のある業績と認められる。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。