

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月8日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550042

研究課題名（和文） 高周期不飽和クラウンエーテルの分子修飾と機能発現

研究課題名（英文） Molecular modification and function of higher crown ethers

研究代表者

清水 敏夫（SHIMIZU TOSHIO）

首都大学東京・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50192612

研究成果の概要（和文）：水酸基を持ち飽和結合と不飽和結合を交互に併せ持つ飽和不飽和混合系チアクラウンエーテル、およびオルト位で縮環したベンゼン環と飽和結合および不飽和結合を併せ持つ縮環型チアクラウンエーテルの合成に成功し、吸収スペクトルや酸化挙動等の基本的物性を調べると共に、環サイズの違いによる分子の性質の違いを明らかにした。また分子内の飽和結合と不飽和結合の違いによる剛直性とその包接挙動について考察した。

研究成果の概要（英文）：Partially unsaturated thiacycrown ethers, which had saturated bonds and unsaturated bonds mutually and hydroxyl groups, and benzene-fused thiacycrown ethers, which possessed saturated bonds or unsaturated bonds, were synthesized. Fundamental properties of the thiacycrown ethers, such as absorption spectra and oxidation behaviors, were studied, and difference of the properties among the macrocycles with different ring-size was clarified. The relationship between flexibility and inclusion behavior was also examined.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：クラウンエーテル、不飽和環状化合物、分子修飾、包接挙動、ホスト・ゲスト化学、チアクラウンエーテル

1. 研究開始当初の背景

酸素原子を全て硫黄原子に置き換えたチアクラウンエーテルが近年研究されている。しかしながら、クラウンエーテルの炭素鎖を全て不飽和結合にした不飽和クラウンエーテルの研究はほとんど行われておらず、その物性や反応性等は全く調べられていなかった。申請者は、2001年に不飽和チアクラウンエーテルに関する初めての論文を発表した。その後申請者は、不飽和チアクラウンエー

ルの錯形成および不飽和セレナクラウンエーテルの合成に関する論文を6報報告している。しかしながら、チアクラウンエーテルの分子修飾や機能に関する研究は、錯形成以外、まったく行われていなかった。

2. 研究の目的

申請者はカルコゲン化合物を基質あるいは反応試剤とした触媒反応の研究も行っており、遷移金属触媒の配位子として高周期不

飽和クラウンエーテルエーテルが利用できるのではないかという考えが本研究の着想に至った経緯であり、そのためにチアクラウンエーテルの分子修飾の可能性を探ることを一つの目的とした。また、クラウンエーテルと発光素子等の組み合わせによるイオンセンサーの研究は既に例があり、そのような機能をチアクラウンエーテルに持たせることが可能であるかどうかを調べることを二つ目の目的とした。

3. 研究の方法

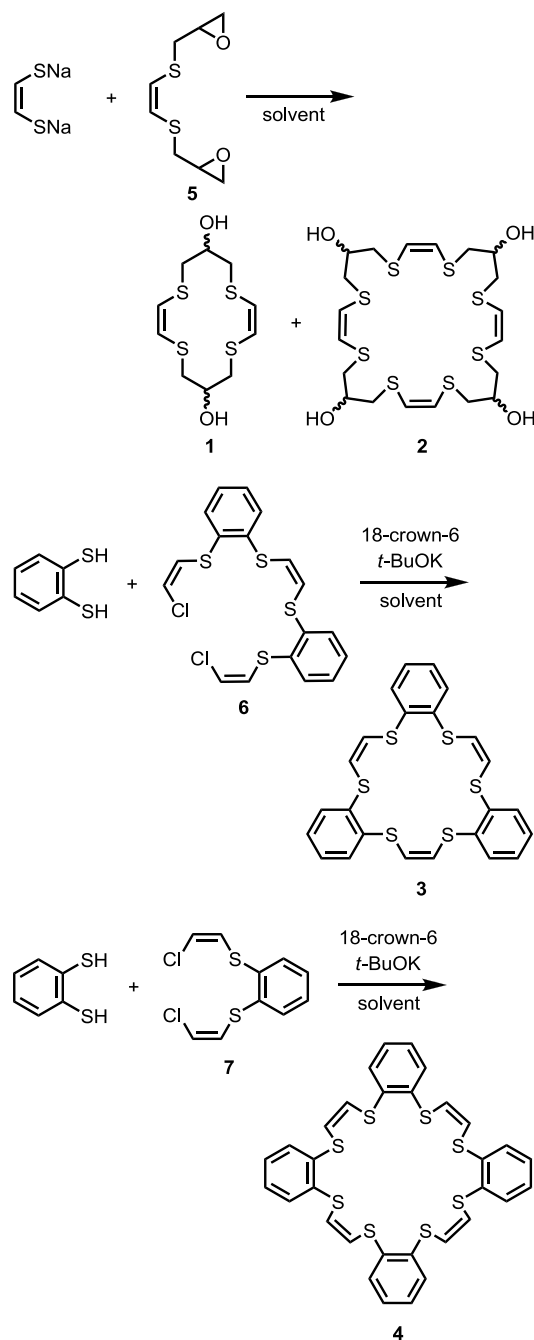
分子修飾の一つとして水酸基を有するチアクラウンエーテルの合成を試みると共に、ベンゼン環が縮環した不飽和チアクラウンエーテルの合成を試みる。水酸基は他の置換基への変換が可能であり、芳香環は、先に置換基を導入しておくことで、分子修飾が可能となるため、重要な官能基である。また、得られたチアクラウンエーテルの基本的物性を明らかにし、機能発現の可能性を模索する。

4. 研究成果

ホスト分子は分子間相互作用によりその種類やサイズを選択することで特定の分子を認識し包接体や複合体を形成することができる化合物で、次世代の機能性材料への応用を目指し、現在様々な研究が進んでいる。我々はこれまでにクラウンエーテルの酸素原子を硫黄原子に置き換え、炭素鎖に単結合と二重結合を導入した飽和不飽和混合系チアクラウンエーテルの研究を行い、その構造と包接挙動を明らかにしてきた。本研究では、このようなチアクラウンエーテルの機能性材料への応用を目指し、分子修飾の足掛かりとして水酸基や芳香環の導入を行い、それに伴う構造や性質の変化を検討した。

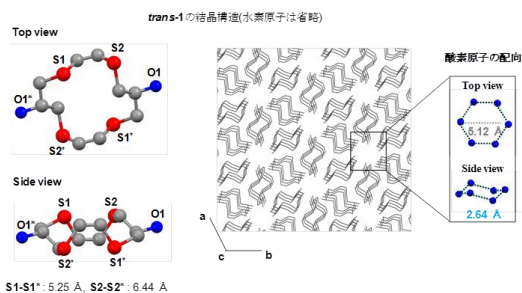
シス-エテンジチオラートと別途合成した **5** との反応を行ったところ、目的とした水酸基を有する 14 員環飽和不飽和チアクラウンエーテル **1** と 28 員環化合物 **2** をそれぞれ立体異性体の混合物として得ることができた。この反応の反応条件を検討したところ、溶媒の濃度や種類で生成物の割合が変化することがわかった。また、*o*-ベンゼンジチオールと *cis*-ジクロロエテンとの反応により、18 員環不飽和ベンゾチアクラウンエーテル **3** を低収率ながら得ることに成功した。更に効率的に **3** を得るため、段階的な合成法を検討した。ビルディングブロックとして **6** を合成し、**6** と *o*-ベンゼンジチオールとの反応を塩基性条件下で行うことにより、**3** を高収率で得ることに成功した。また、*o*-ベンゼンジチオールと **7** との反応により 24 員環不飽和ベンゾチアクラウンエーテル **4** を得ることに成功した。この反応では、**4** の収率は反応溶液の濃度に依存していることが分かった。さらに、

¹H NMR スペクトルから対応する 12 員環化合物の生成も確認できたが、ごくわずかであったため、単離には至らなかった。



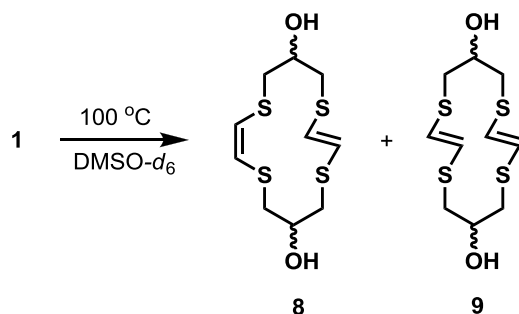
cis-**1**, *trans*-**1** および 1,2-*alternate*-**2** については X 線結晶構造解析に成功し、結晶構造を明らかにすることができた。すべての化合物で結合距離、結合角は一般的なものであり、歪みのない構造をしていることがわかった。*trans*-**1** と 1,2-*alternate*-**2** の分子構造は、水酸基を持たない対応する化合物に近い構造をしているが、いずれの化合物も水酸基をもっているため、パッキングにおいては隣接分子と水素結合をしていることが確認された。特に *trans*-**1** では、導入した水酸基の

酸素原子が他分子の5個の酸素原子と共に水素結合を介して六員環状に集まった興味深い構造をしていることがわかった。



3および4の酸化還元挙動をCV法で調べたところ、いずれも還元波は観測されず、非可逆的な酸化波を示した。3では非可逆な一段階の酸化波(0.78 V)が観測されたのに対し、4では非可逆な三段階の酸化波(0.42 V, 0.76 V, 0.87 V)が観測された。4の第一酸化波の酸化電位(0.42 V)が3に比べて低くなっているのは、4は環サイズが大きくなるため、分子内の硫黄原子同士が接近した状態で渡間相互作用を起こしやすいコンフォメーションをとり、安定なジカチオン種が生成するためではないかと考えられる。3および4のUVスペクトルでは、アセトニトリル溶媒中、いずれも $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収極大が観測され、対応する非縮環不飽和チアクラウンエーテル(18-UT-6, 24-UT-8)に比べて、極大吸収波長が長波長側にシフトしていた。

cis-1およびtrans-1について、それぞれの二重結合部位の熱異性化反応を $^1\text{H NMR}$ で追跡した。水酸基を持たない対応する化合物と比較すると異性化の効率は悪いが、傾向は同じであり、1が減少して二重結合が一つtransに異性化した化合物8が増加し、その後少しずつ二重結合が二つtransに異性化した化合物9が増加していた。このことから、1もオレフィン部位はtrans型が熱力学的に安定な化合物であると考えられる。



以上の研究により、チアクラウンエーテルの分子修飾が可能であることを明らかにでき、機能の発現には至らなかったが、機能発現の可能性を示唆する結果が得られた。

水酸基を有する飽和不飽和混合系チアク

ラウンエーテルに関する成果は、既に論文誌に報告しており、ベンゼン縮環不飽和チアクラウンエーテルに関する成果は、今後論文誌に報告する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- 1) Shimizu, T.; Kuwahara, J.; Komatsuzaki, S.; Hirabayashi, K. "Synthesis and Structures of Partially Unsaturated Thiacycrown Ethers with Hydroxyl Groups" 査読有 *Supramolecular Chem.* **2011**, *23*, 88-92.
- 2) Shimizu, T.; Komatsuzaki, S.; Kuwahara, J.; Hirabayashi, K. "Synthesis and Stereochemistry of Thiacycrown Ethers with Unsaturated Bonds" 査読有 *Silicon and the Related Elements* **2011**, *186*, 1225-1228.
- 3) Shimizu, T.; Komatsuzaki, S.; Hirabayashi, K. "Synthesis, Structure, and Complexation Behavior of 14- and 28-Membered Partially Unsaturated Thiacycrown Ethers" 査読有 *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 287-293.

[学会発表] (計11件)

- 1) 清水敏夫
「不飽和ベンゾチアクラウンエーテルの合成と物性」
日本化学会第93春季年会
2013年3月22~25日 滋賀
- 2) 清水敏夫
「高周期不飽和クラウンエーテルの合成、構造と性質」
第39回有機典型元素化学討論会
2012年12月6~8日 盛岡
- 3) Shimizu, T.
「Synthesis, Structure, and Properties of 18-Membered Benzothiacycrown Ethers」
25th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur
2012年6月24~29日 Czestochowa, Poland
- 4) Shimizu, T.
「Synthesis, Structure, and

Properties of Benzothiacrown Ethers」
10th International Conference on
Heteroatom Chemistry
2012年5月20～25日 京都

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

- 5) 清水敏夫
「不飽和ベンゾチアクラウンエーテル
の合成、構造と性質」
日本化学会第92春季年会
2012年3月25～28日 東京
- 6) 清水敏夫
「不飽和ベンゾチアクラウンエーテル
の合成、構造と物性」
第38回有機典型元素化学討論会
2011年12月7～9日 金沢
- 7) 清水敏夫
「不飽和ベンゾチアクラウンエーテル
の合成、構造と錯形成挙動」
第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム
2011年5月28～29日 広島
- 8) 清水敏夫
「不飽和ベンゾチアクラウンエーテル
の合成と性質」
日本化学会第91春季年会
2011年3月26～29日 東京
- 9) 清水敏夫
「不飽和ベンゾチアクラウンエーテル
の合成と基本的物性」
第37回有機典型元素化学討論会
2010年11月25～27日 室蘭
- 10) Shimizu, T.
「Synthesis and Stereochemistry of
Thiacrown Ethers with Unsaturated
Bonds」
24th International Symposium on the
Organic Chemistry of Sulfur
2010年7月25～30日 Firenze, Italy
- 11) Shimizu, T.
「Synthesis, Structures, and
Properties of Partially Unsaturated
Thiacrown Ethers with Hydroxyl Group」
Joint Symposium of Post ISMSC-5 and
HGCS-2010
2010年6月11～12日 大阪

6. 研究組織

(1)研究代表者

清水 敏夫 (SHIMIZU TOSHIO)
首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：50192612