

## 学位論文要旨

### Synthesis, Structure, Molecular Recognition, and Supramolecular Polymerization of Functionalized Feet-to-Feet Connected Bis- and Trisresorcinarenes

(機能化されたビス及びトリスレゾルシンアレーンの合成, 構造, 分子認識と超分子重合)

氏名 下山 大輔

#### **Chapter 1. General Introduction**

ホスト-ゲスト錯体は二つ以上の分子が選択的に認識することで生じる分子集合体である。分子を選択的に認識できる包接空間を提供する分子をホスト分子, そこに収容される分子をゲスト分子という。レゾルシンアレン分子は大きな包接空間を提供するため, 人工ホスト分子として研究されてきた。本学位論文では, 複数のレゾルシンアレン部位が構造的に連結されたホスト分子の開発, 構造解析, 分子認識とその超分子重合に取り組んだ。

#### **Chapter 2. Synthesis of Feet-to-Feet Connected Bisresorcinarenes**

レゾルシンアレンはレゾルシノールとアルデヒドを縮環させることで得られる。したがって, 二つのレゾルシンアレンを有するビスレゾルシンアレンはレゾルシノールとジアルデヒドの縮環により生成すると考えられる。しかし, ジアルデヒドは反応性が高く副反応を起こすため, ビスレゾルシンアレンの収率は低いものであった。そこで, ジアルデヒドの反応性を低下させ副反応を抑制することで, ビスレゾルシンアレンの合成収率は改善できると考えた。ジアルデヒドをアセタールで保護したジアセタールを出発物質として用いたところ, ビスレゾルシンアレンの合成収率は大幅に向上した。また, 結晶構造解析によりビスレゾルシンアレンは二つのレゾルシンアレンが四本のアルキル鎖によって連結された構造であることが明らかになった。以上の研究からビスレゾルシンアレンの新規合成法の開発に成功した。

#### **Chapter 3. Synthesis of Feet-to-Feet Connected Trisresorcinarenes**

出発物質として偶数のアルキル鎖で連結されたジアセタールを用いた縮環反応によりビスレゾルシンアレンが得られる。奇数のアルキル鎖で連結されたジアセタールを用いたところ, 三つのレゾルシンアレンが六本のアルキル鎖によって連結されたトリスレゾルシンアレンが得られ, 環化反応において偶奇効果が存在することが明らかになった。また, 結晶構造解析によりトリスレゾルシンアレンの構造は三つのレゾルシンアレン部位の他に大きな包接空間を有していることが明らかになった。以上の研究から複数の包接空間を有するトリスレゾルシンアレンの合成に成功した。

## **Chapter 4. Conformational Characteristics of Bisresorcinarenes and Biscavitands**

ビスレゾルシンアレーンは二つの包接部位がねじれたらせん構造を有する。溶液中におけるビスレゾルシンアレーンのらせん反転機構を調べるために、NMR スペクトル測定を行い、らせん反転における活性化パラメータを求めた。その結果、連結されたアルキル鎖が長くなるほどらせん反転障壁は低くなることがわかった。さらに、分子構造とらせん反転機構の相関を詳細に調査するために、ビスレゾルシンアレーンに様々な置換基を導入したビスキャビタンド分子を合成した。ビスレゾルシンアレーン及び様々なビスキャビタンド分子のらせん反転における活性化パラメータを用いて考察したところ、ビスレゾルシンアレーンに導入した置換基の構造に関わらずらせん反転機構は同じであることがわかった。

## **Chapter 5. Cooperativity in the Guest Binding of Biscavitands**

ホスホン酸エステルで架橋されたビスキャビタンド分子とアンモニウムゲストの会合について調査したところ、分子認識において協同的錯形成を示すことがわかった。ホスト-ゲスト錯体の会合比を確認するために、蛍光スペクトル測定及び結晶構造解析を行ったところ、1:2の比で会合体を形成することがわかった。また溶液中における分子認識を調査するために、NMR スペクトル及び等温滴定型カロリメトリーを測定した。その結果、クロロホルム中においては二分子目の会合が促進する正の協同的錯形成を示し、強く溶媒するアルコール溶媒中では協同的錯形成を示さないことがわかった。さらにDOSY 測定及び DFT 計算を行うことで、協同的分子認識はビスキャビタンド分子に対する水分子の溶媒和が関与していることが明らかになった。以上の研究から溶媒効果より制御された協同的分子認識系の構築に成功した。

## **Chapter 6 Upper-rim Functionalization of Biscavitands**

ビスキャンビタンド分子の包接空間を拡張するために、二つのキャビタンド部位における化学修飾を試みたところ、化学修飾された新規ビスキャンビタンド分子の合成に成功した。また結晶構造解析及び AFM 測定により、化学修飾されたビスキャンビタンド分子は固体中において、一次元に配列した超分子ポリマーを形成することがわかった。

## **Chapter 7 Helical Supramolecular Polymerization of Biscavitands**

ビスキャンビタンド分子のゲスト包接をより高効率化するために、複数の超分子カプセル分子を構造的に連結した超分子らせんポリマーの合成を試みた。この超分子らせんポリマーは修飾されたビスキャンビタンド分子の自己集合により得られた。超分子ポリマーの形成は粘度測定及び AFM 測定を用いて明らかにした。さらに、CD 測定を行うことで、生じた超分子ポリマーは主鎖に不斉包接空間を有することを明らかにした。以上の研究から主鎖に不斉包接空間を有する超分子らせんポリマーの開発に成功した。