

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	藤本 陽菜
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1・②項該当		
論 文 題 目			
Cooperative Guest Binding and Supramolecular Polymerization of Feet-to-Feet Connected Self-Folding Biscavitand (連結された深い空孔をもつビスキャビタンドの協同的なゲスト包接と超分子重合)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	吉田 拓人	
審査委員	教 授	池田 篤志	
〔論文審査の要旨〕			
<p>分子内に空孔をもつお椀形の環状化合物であるレゾルシンアレーンの水酸基を架橋することで包接空間を拡張した分子は、キャビタンドと呼ばれ、様々なゲスト分子に対して強い親和性を示す。また、キャビタンドの制限された内部空孔は、反応活性な中間体や分子錯体をゲスト分子として安定化できるなどの特異な包接挙動を示すことから、その分子認識は現在まで盛んに研究されてきた。本学位論文では、ビスレゾルシンアレーンに深い空孔をもつキャビタンド構造を導入したビスキャビタンド分子を合成し、協同的なゲスト包接と超分子ポリマーの形成について明らかにした。</p> <p>第 2 章では、協同性を示す新たなホスト分子の開発を目的に、深い空孔を有するキャビタンド構造を二つ導入したビスキャビタンド分子を設計、合成し、キヌクリジニウムゲスト分子の会合について検討した。溶液中での会合挙動を調べるために、NMR スペクトルを用いてビスキャビタンド分子とキヌクリジニウムゲスト分子の会合挙動を検討した。その結果、トルエン中のビスキャビタンド分子は負の協同性を示したが、THF 中では正の協同性を示すことが明らかとなった。単結晶 X 線構造解析の結果から、ビスキャビタンド分子の二つの包接空孔はそれぞれトルエン一分子を包接していることがわかった。次に、等温滴定型カロリメトリー(ITC)を用いて会合に伴う熱力学パラメータを決定した。トルエン中での会合に伴うエンタルピー変化量の値に着目することで、一つ目のゲスト分子が包接されると、もう一方のキャビタンドの内部を溶媒和するトルエン分子が強く安定化を受けることがわかった。従って、二段階目のゲスト分子の会合は、安定化されたトルエン分子を放出するため、大きなエンタルピーの損失を与えた。一方、トルエンの放出による脱溶媒和がもたらすエントロピーの利得は、限定的であったことから、二段階目のゲスト分子の会合が抑制され、負の協同性を発現したと考えた。一方、わずかに正の協同性を示した THF 中では、キャビタンドの 16 個のアミドが強く溶媒和されているため、キャビ</p>			

タンドの構造を保つことができない。一段階目のゲスト分子がビスキャビタンド分子に会合すると、空孔が再形成され、部分的に脱溶媒和される。二段階目のゲスト分子の会合は、残った空孔の再形成を促進すると共に、脱溶媒和を大きく促進したため、正の協同性が発現したものと結論した。つまり、協同性は、ゲスト分子が包接することで、空孔内に存在する溶媒分子が脱溶媒和することで発現していることがわかった。

第3章では、第2章で得たビスキャビタンド分子の協同的な分子認識を用いて超分子ポリマーの重合制御を行なった。各溶液中でビスキャビタンド分子とジトピックなキヌクリジニウムゲスト分子を1:1で混合し、超分子重合を試みた。溶液中の超分子ポリマーの大きさは、拡散係数や溶液粘度を測定によって確認した。クロロホルム中では、濃度の増加に伴って拡散係数が大きく減少したことから、超分子ポリマーを形成していることがわかった。一方、トルエン中では、濃度の増加に伴う拡散係数の減少が限定的であったことから、負の協同性により重合構造の形成が抑制されていることが示唆された。原子間力顕微鏡（AFM）を超分子ポリマーの形態を用いて確認したところ、クロロホルム中では、超分子ポリマーがバンドルした形態が観測された。一方、トルエン中ではランダムに凝集した粒子が形成していた。以上より、協同的な分子認識を利用して超分子ポリマーの構造を制御することに成功した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。