

題 目 **Advanced Applications of Resorcinarene-Based Coordination Capsules for Allosteric Receptors and Supramolecular Catalysts**
(レゾルシンアレーンを基盤とした金属配位カプセル分子のアロステリックレセプターと超分子触媒への応用)

氏 名 原田 健太郎

Chapter 1. General Introduction

堅い骨格によって形成されるカプセル分子は、内部空孔"enforced cavity"を提供する。この内部空孔は、溶液中とは隔離された特異な空間であるため、相補的なゲスト分子や分子錯体が空孔内に特異的に包接される。

本学位論文では、キラルな内部空孔をもつ超分子カプセルの構築を報告する。キラルな包接空間に発光団をもつアキラルなゲスト分子が包接されると、発光団から CPL が観測された。また、キラルな包接空間に触媒部位をもつゲスト分子が包接されると、ゲスト分子が不斉触媒として働いた。また、分子サイズが可逆的に制御される超分子カプセルの構築を報告する。内部空孔の大きさが可逆的に制御されることで、包接されるゲストの大きさ、立体配座、組み合わせが制御された。

当研究室は、四つのピリジン部位を有するレゾルシンアレーンキャビタンドが一価の銅イオンと自己集合し、 D_4 対称性の超分子カプセルを形成することを報告した。このカプセルは、らせん性に由来する P と M のエナンチオマーからなるラセミ体として存在する。二つのエナンチオマー間の相互変換は、アセトニトリルを含む有機溶媒中で促進され、クロロホルムや THF 中では抑制されることがわかっている。

Chapter 2. Chirality Induction on a Coordination Capsule for Circularly Polarized Luminescence

適切なキラルなゲスト分子がアセトニトリル存在下でラセミ体のカプセルに包接されると、カプセルの軸性キラルが片側に偏ることがわかった。今回、カプセルの包接空孔の要求する分子長をもつ水素結合三量体がキラルなゲストとして設計された。水素結合三量体は、酢酸二分子と不斉点をもつ酒石酸誘導体一分子から形成された。 ^1H NMR および CD 測定より、酒石酸誘導体の絶対構造が $L(+)$ 体のとき、カプセルのキラリティーが P 体に誘導されることがわかった。再沈殿により、カプセルに包接された水素結合三量体を取り除かれた。その結果、エナンチオ過剰率が最大 92% の空のキラルなカプセルが得られた。

空のキラルなカプセルにアキラルな発光ゲスト分子が包接されると、発光団をもつゲスト分子がカプセルのキラルな環境の影響を受け、円偏光発光が観測されることが期待される。長波長領域に発光を示すベンゾチアジアゾール骨格が二つ導入されたゲスト分子はカプセルと 1:1 ホスト-ゲスト錯体を形成することがわかった。CD および DFT 計算より、キラルなカプセルに包接されたゲスト分子の二つの発光団が、キラルな配置に誘導されたことがわかった。ホスト-ゲスト錯体から、645 nm の極大発光波長で円偏光発光が観測された。

Chapter 3. Molecular Recognition Process in Resorcinarene-based Coordination Capsule

配位結合により形成されるカプセルがゲスト分子を包接するとき、次の二つのメカニズムが提唱されている。一つ目は部分的な配位結合の解離が伴うメカニズムである。二つ目は、配位結合が解離しない状態でカプセル分子自体が歪むメカニズムである。今回、様々な置換基の導入された金属配位カプセルがゲスト分子を包接するメカ

ニズムを明らかにした。配位結合の解離が伴うメカニズムでゲスト分子が包接される場合、配位結合が強いほどゲストの包接速度が遅くなる。今回、配位結合の強さが異なる様々な条件で、金属配位カプセルとゲスト分子の会合速度を測定した。配位結合が弱いほどゲストの包接が促進された。よって、部分的にカプセルの配位結合が解離するメカニズムで、主にゲスト分子が包接されることがわかった。また、歪んだ構造が安定構造なカプセルは、ゲスト分子が通り抜ける入り口が大きく、配位結合の解離を伴わないメカニズムでもゲストを包接することがわかった。

Chapter 4. Kinetic Resolution of Secondary Alcohols Catalyzed at the Exterior of Chiral Coordinated Capsules

P 体のカプセルがアルコールのエステル化を促進する DMAP 触媒ゲスト分子を包接すると、DMAP はカプセルのキラルな環境近傍に固定化される。よって、アルコールのエステル化はキラルな環境で進行するため、ラセミ体のアルコールの速度論的光学分割が起こることが期待される。¹H NMR により、*P* 体のカプセルと触媒ゲスト分子は 1:1 ホスト-ゲスト錯体を形成することが明らかになった。ホスト-ゲスト錯体は、ラセミ体の第二級アルコールのエステル化を触媒した。*S* 体のアルコールの反応速度は *R* 体に比べて最大 2.6 倍速いことがわかった。よって、キラルなカプセルと DMAP 触媒ゲスト分子からなるホスト-ゲスト錯体は、不斉触媒として機能することがわかった。第二級アルコールの芳香環の π 共役平面が拡張されるほど、アルコールのエステル化が促進され、選択性が向上した。よって、カプセルの芳香環とアルコールの芳香環との間の CH- π 相互作用が、反応の選択性に寄与していると結論した。

Chapter 5. Selective Guest Exchange within a Size-Regulable Hemicarcerand

二つのキャビタンドがアルキル鎖で連結されたヘミカルセランドを設計・合成した。それぞれのキャビタンドは四つのビピリジン骨格を有している。よって、銅イオンとビピリジンの配位結合の有無により、ヘミカルセランドが伸縮するため、空孔の大きさが変化する。結果、空孔の大きさにより生み出される特異的分子認識が制御されると考えた。末端オレフィンがビピリジン部位に導入された二つのキャビタンドは、銅イオン存在下で自己集合し、カプセル構造を形成する。その結果、二つのキャビタンドに導入された末端オレフィンどうしが近傍に位置することがわかった。第二世代 Grubbs 触媒により、互いに近接した八つの末端オレフィンが閉環メタセシス反応で連結された。これにより、二つのキャビタンドがアルキル鎖で連結されたヘミカルセランドが合成された。得られたヘミカルセランドに硫化ナトリウムを作用させると、配位している銅イオンが除去されたヘミカルセランドが生成した。配位結合の有無に由来するヘミカルセランドの大きさの違いを DOSY により推定した。銅イオンが配位したヘミカルセランドの拡散係数の方が大きかったことから、銅イオンが配位したヘミカルセランドの流体力学的体積が相対的に小さいことがわかった。長さの異なるゲスト分子とヘミカルセランドの会合挙動を調査した。銅イオンが配位したヘミカルセランドは、短いゲストのみを包接することが明らかになった。これに対して、銅イオンが配位していないヘミカルセランドは、長いゲストを選択的に包接することがわかった。銅イオンの添加により、ヘミカルセランド内の配位結合が形成され、エチレンジアミンによりヘミカルセランドに配位した銅イオンが除去されることがわかった。よって、ヘミカルセランドの二つの構造は、可逆的に制御されることがわかった。ヘミカルセランドの構造変化に伴い、長さの異なるゲストの包接が可逆的に制御された。

Chapter 6. Reversible Conformational Change of Alkyl Chains within a Size-Regulable Hemicarcerand

前章で合成したヘミカルセランドは、長鎖アルキルを有するゲスト分子を包接する。¹H NMR により、銅イオンが配位したヘミカルセランドに包接されたアルキル鎖の立体配座を調べた。アルキル鎖のジアステレオトピックなメチレンが非等価に観測されたため、アルキル鎖がねじれた立体配座をとっていることがわかった。これに対して銅イオンが配位していないヘミカルセランドは大きな内部空孔を有するため、包接された長鎖アルキルは伸長した立体配座を取ることがわかった。銅イオンの添加と除去によるヘミカルセランドの大きさの変化に伴い、包接された

アルキルゲストの立体配座が可逆的に制御された。

Chapter 7. Selective Encapsulation of Hydrogen-bonding Pairs within a Size-Regulable Hemicarcerand

配位力が強い銅イオンに代えて、配位力が弱い銀イオンによって形成されるヘミカルセランドを設計・合成した。カルボン酸は非極性溶媒下で二量体を形成する。二種類のカルボン酸の混合物は三種類の二量体を形成する。¹H NMR により、銀イオンが配位していないヘミカルセランドは、二つのキャビタンドに同じ種類のカルボン酸二量体を包接した。一方、銀イオンが配位したヘミカルセランドは異なる二種類のカルボン酸からなるヘテロダイマーを選択的に包接した。銀イオンの添加と除去によるヘミカルセランドの大きさの変化に伴い、包接されたカルボン酸の組み合わせが可逆的に制御された。