

## 審査の結果の要旨

氏名 吉田浩陽

本論文は、重複 Claisen 転位を利用したアレノール含有大環状化合物の合成と構造及び性質に関する研究について述べたものであり、5章より構成されている。

第1章は序論であり、各種大環状化合物の性質と機能、それらの機能発現に寄与する非共有結合相互作用、重複 Claisen 転位を利用して構築されたアレノール含有大環状化合物の構造的特徴を述べるとともに、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、重複 Claisen 転位を利用して合成した大環状イソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)類の2つのアレノール性水酸基と2つのアミドプロトンが三次元的に配列している可能性に着目し、アニオンレセプターとしての大環状イソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)の合成とそのアニオン選択性について検討している。まず、三次元空間を極力小さくするため、ジオキシトリエチレン鎖をリンカーとするイソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)を重複 Claisen 転位を利用して合成している。次いで、この大環状化合物のアニオン識別能を調べ、ハロゲン化物イオンの内でもフッ化物イオンに対する選択的認識能を有していることを見出している。さらに、非環状類縁化合物との比較から、アニオン認識には環状構造が重要な役割を果たしていることを明らかにしている。また、アニオンとの錯形成によって観測される発光挙動の機構についても明らかにしている。

第3章では、アレノール含有大環状化合物に含まれる2つの水酸基の空間配置に非対称性を導入することによるキラル識別能の付与を試みている。即ち、光学活性ビス(テトラヒドロナフトール)を出発原料として用い、Claisen 転位を利用して光学活性大環状ポリエーテルを合成している。さらに、この光学活性大環状化合物は D-アミノ酸塩を優先的に認識することを見出している。この識別能の発現は、環の内側にプロトン受容能を有するエーテル酸素とプロトン供

与能を有するフェノール性水酸基を含む特異な構造に由来しており，エーテル酸素/アンモニウム基，フェノール性水酸基/カルボキシル基の相互作用に依存するとしている。

第4章では，大環状イソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)類では2つのアレノール性水酸基の立体反発によるねじれ構造が予想されるが，その存在の確認と固定を目指して，重複 Claisen 転位を利用してアキラルおよびキラルリンカーを有する大環状イソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)を合成している。次いで，それらの CD スペクトルを測定し，キラルリンカー部位を持つ大環状イソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)は，ナフタレン環の長軸のねじれに由来する強い CD 吸収を示すことから，イソブテニレンジナフチル部位がねじれた構造であることを明らかにしている。さらに，アキラルリンカー部位を持つ大環状イソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)では比較的低い温度でもねじれの反転が起こるのに対し，キラルリンカー部位を持つ大環状イソブテニレンビス(ヒドロキシナフトエ酸アミド)では，キラルリンカー部位のキラリティーの影響が遠隔位まで達し，180 ° という比較的高温までねじれの反転が起こらないことを見出している。また，X-線結晶構造解析の結果と合わせ，溶液中のねじれの絶対配置を決定するとともに，その絶対配置が結晶中でのねじれの絶対配置と同じことを明らかにしている。

第5章は本論文の総括であり，開発したアレノール含有大環状化合物の特徴と有用性を述べるとともに，今後の展望を述べている。

以上のように，重複 Claisen 転位を活用することにより各種アレノール含有大環状化合物を合成し，それらのフッ化物イオンの選択的認識，アミノ酸キラリティーの優先認識，ねじれ構造の固定などの機能・性質と構造的特徴を明らかにしている。これらの成果は，有機合成化学，ホスト・ゲスト化学，分子不斉化学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は，博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。