

|           |  |
|-----------|--|
| 氏 名 ・ 本 籍 | 藤本 直樹（兵庫県）   |
| 学 位 の 種 類 | 博士（理学）   |
| 報 告 番 号   | 甲第 124 号   |
| 学位授与の日付   | 令和 5 年 3 月 31 日  |
| 学位授与の要件   | 学位規則第 4 条第 1 項 該当者   |
| 論 文 題 目   | ホスホニウムおよびホスフィンオキシド骨格をもつ<br>軸分子の合成とクラウンエーテルによる擬ロタキサ<br>ンの調製 |
| 審 査 委 員   | (主査) 教 授 片桐 幸輔<br>(副査) 教 授 渡邊 順司<br>(副査) 教 授 檀上 博史         |

## 論文内容の要旨

擬ロタキサンとは、環状分子内を軸分子が貫通した分子であり、軸分子の末端が大きい分子では閉じられていない化合物である。軸分子の両端が閉じているロタキサンと比較して、不安定であることが知られている。ロタキサンは分子機械の重要なパーツであることが知られており、多くの応用研究に利用されているが、高い自由度をもつ擬ロタキサンの応用例はあまり多くない。安定な擬ロタキサンの創製は、新たな機能性材料開発において大きなインパクトを与えることが期待される。本研究では、安定性の高い擬ロタキサンの調製を目指し、軸分子の合成と擬ロタキサンの安定性評価を行った。

擬ロタキサンの安定性向上のために、軸分子と環状分子との間にはたらく相互作用の強化を考えた。環状分子として市販のジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル (DB24C8) と 24-クラウン-8-エーテル (24C8) を用いるため、軸分子にはクラウンエーテルによって認識されるアンモニウムカチオン部位を導入する。さらにクラウンエーテルとの間に静電相互作用が期待できるホスホニウムカチオン部位を導入する。また芳香環-芳香環相互作用を期待してホスホニウムカチオン上の置換基は

フェニル基とした。トリフェニルホスフィンを出発物質として4段階の反応を経て、ホスホニウムカチオン部位とアンモニウムカチオン部位をもつ軸分子を合成した。長さの異なる軸分子とクラウンエーテルから擬ロタキサンを調製し、各種測定により擬ロタキサンの構築が確認された。また会合定数と単結晶 X 線構造解析の結果より、ホスホニウムカチオン部位の存在および軸分子のフェニル基と DB24C8 のベンゼン環との CH/ $\pi$  相互作用が擬ロタキサンの安定性を向上させうることを明らかにした。

ホスホニウムカチオン部位による擬ロタキサンの安定性向上への寄与はそこまで大きいものではなく、またホスホニウムカチオン部位は比較的安定性が低いため、より安定な構造であるホスフィンオキシド骨格をもつ軸分子の合成を検討した。4-ブromoフェノールを出発物質とし4段階の反応を経て軸分子を合成し、軸分子と DB24C8 から擬ロタキサンの形成を行った。会合定数を算出したところ、ホスホニウムカチオン部位をもつときと同程度の安定性で擬ロタキサンが形成されることが明らかとなった。

## 審査結果の要旨

本論文提出者は、卒業論文および修士論文のときとは異なるテーマ設計を自ら行い、超分子化学分野においてどう貢献できるかを考え、ホスホニウムカチオンおよびホスフィンオキシドを含む軸分子を用いた擬ロタキサン創製を研究することになった。また当該研究を遂行するにあたり、軸分子の設計と合成に粘り強く取り組み、多様な合成ルートを検討しつつ目的とする化合物の合成を実現した。また単結晶 X 線構造解析に必要な単結晶調製のための条件を広く検討し、大型放射光施設 SPring-8 で解析可能な微小結晶を創出し、擬ロタキサンの構造解析に成功した。さらに検討を行った結果、ラボ機での測定が可能となる結晶を創出し、最終データを得るに至った。軸分子とクラウンエーテル類との会合挙動を調査するために NMR による解析を丁寧に行い、合成した軸分子について会合定数を算出することができた。これらの研究成果を広く公表するべく、学会発表3件（ポスター発表3件）を行った。また、成果の一部は査読付きの国際学術誌（副論文1編、参考論文1編）に公表されている。2023年2月7日、甲南大学学位規程に従い公開講演を行い、本論に関する説明と質疑を行った。申請者の説明は明快であり、応答内容も十分満足できるものであった。

以上により下記審査委員は本論文提出者（藤本 直樹）が、博士課程の修了に必要な所定の単位を修得し、かつ、必要な研究指導を受け、博士論文の審査及び最終試験に合格したので、博士（理学）の学位を授与せられるに充分なる資格をもつものであると認める。