

目次

第 1 章 序論

1. 1. らせん分子	1
1. 1. 1. らせん構造とキラリティー	1
1. 1. 2. らせん分子の分類と性質	2
1. 2. フォルダマー	5
1. 2. 1. ペプチドミメティックフォルダマー	6
1. 2. 2. 非天然フォルダマー	8
1. 2. 3. らせん分子の内部空間と分子認識	16
1. 3. 大環状分子	21
1. 4. 芳香族アミド結合の立体特性	24
1. 4. 1. アミド結合の特徴	24
1. 4. 2. 芳香族 <i>N</i> アルキル化アミドの <i>cis</i> 型優先性	24
1. 4. 3. 芳香族アミドの立体特性を用いたフォルダマー	26
1. 5. 本研究の目的	28

第 2 章 内部空間を拡張したらせんオリゴマーの立体構造解析

2. 1. 背景	29
2. 2. らせんオリゴマーのデザイン	30
2. 3. リンカーに第二級アミド結合をもつオリゴマー	31
2. 3. 1. モノマーII-1・オリゴマーII-2 - II-4 の合成	31
2. 3. 2. モノマーII-1 の立体構造解析	33
2. 3. 3. オリゴマーII-2 - II-4 の立体構造解析	37
2. 3. 4. 計算化学によるコンフォメーションの解析と UV/CD スペクトルの予測	41
2. 3. 5. ゲスト分子包接の試み	42
2. 4. リンカーに三重結合をもつオリゴマー	44
2. 4. 1. モノマーII-5a、ダイマーII-6a の合成	44
2. 4. 2. オリゴマーの系統的合成	45
2. 4. 3. X 線結晶構造解析	46
2. 4. 4. 溶液中の立体挙動	48
2. 4. 5. 計算化学によるコンフォメーションの解析と UV / CD スペクトルの予測	54
2. 4. 6. 計算による最適なゲスト分子の探索	56

2. 4. 7. NMR 測定によるゲスト認識能の評価	59
2. 5. 小括	66
第 3 章 大環状キノリンオリゴアミドの合成と立体構造解析	
3. 1. 背景	67
3. 2. 本研究のコンセプトとキノリンオリゴアミド前駆体のデザイン	68
3. 3. キノリンダイマーの環化縮合	71
3. 3. 1. キノリンダイマーIII-1 の合成	71
3. 3. 2. 前駆体 III-17 の立体構造解析	71
3. 3. 3. キノリンダイマーの環化縮合反応	72
3. 4. キノリンテトラマーの環化縮合	74
3. 4. 1. キノリンテトラマーIII-2, III-3 の合成	74
3. 4. 2. キノリンテトラマーの環化縮合反応	75
3. 4. 3. 前駆体の立体構造解析に基づく環化縮合反応の考察	76
3. 4. 4. 環状テトラマーC4-DMB の <i>N</i> -アルキル基の除去	78
3. 4. 5. 環状テトラマーC4 の立体構造解析	78
3. 5. キノリンペンタマーの環化縮合	80
3. 5. 1. キノリンペンタマーIII-4 の合成と環化縮合反応	80
3. 5. 2. キノリンペンタマーIII-5 の合成と環化縮合反応	82
3. 5. 3. 前駆体の立体構造解析に基づく環化縮合反応の考察	83
3. 5. 4. 環状ペンタマーC5-2DMB の <i>N</i> -アルキル基の除去	86
3. 5. 5. 環状ペンタマーC5-2DMB, C5 の立体構造解析	87
3. 5. 6. 環状ペンタマーC5 の MD シミュレーション	92
3. 6. キノリンヘキサマーの環化縮合	93
3. 6. 1. キノリンヘキサマーIII-6, III-7 の合成	93
3. 6. 2. キノリンヘキサマーIII-6, III-7 の環化縮合反応	94
3. 6. 3. キノリンヘキサマーIII-8, III-9 の設計と合成	95
3. 6. 4. キノリンヘキサマーIII-8, III-9 の環化縮合反応	98
3. 6. 5. 前駆体の立体構造解析に基づく環化縮合反応の考察	99
3. 6. 6. 環状ヘキサマーC6- <i>o</i> -2DMB, C6- <i>p</i> -2DMB の <i>N</i> -アルキル基の除去	101
3. 6. 7. 環状ヘキサマーC6, C6- <i>o</i> -2DMB, C6- <i>p</i> -2DMB の立体構造解析	101
3. 6. 8. 環状ヘキサマーC6 の MD シミュレーション	104

3.7. キノリンヘプタマーの環化縮合	105
3.7.1. キノリンヘプタマーIII-10, III-11, III-12 の設計と合成	105
3.7.2. キノリンヘプタマーの環化縮合反応	108
3.7.3. 前駆体の立体構造解析に基づく環化縮合反応の考察	110
3.7.4. 環状ヘプタマーC7-2DMB の <i>N</i> -アルキル基の除去	110
3.7.5. 環状ヘプタマーC7-2DMB, C7 の立体構造解析	111
3.7.6. 環状ヘプタマーC7 の MD シミュレーション	119
3.8. 環化反応のまとめと環状オリゴアミドの比較	120
3.9. 小括	124
第4章 総括	126
第5章 実験項	128
第6章 参考文献	204
第7章 補遺	211
7.1. 結晶データ	211
7.2. NMR データ	233
論文・学会発表リスト	241
謝辞	246