

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アントラセンをもつピンセット形分子の自己集合による超分子構造体の構築
Title(English)	
著者(和文)	澤中祐太
Author(English)	Yuta Sawanaka
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第213号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:豊田 真司,後藤 敬,大森 建,小野 公輔,福原 学
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第213号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)
(Dissertation Doctorate)

論 文 要 旨

(和文2000字程度)

Dissertation Summary (approx. 2000 characters in Japanese)

報告番号 For administrative use only	乙 第 号	氏 名 Name	澤中 祐太
---	-------	-------------	-------

(要 旨)

本論文は「アントラセンをもつピンセット形分子の自己集合による超分子構造体の構築」と題し、全四章と実験の部から構成されている。第一章「緒言」では、本研究の緒言として、超分子に関する用語の定義や現象について述べられている。続いて、いくつかの先行研究の概略がまとめられ、これらを踏まえて本研究の着想に至った経緯と本研究の目的について述べられている。

第二章では「ピンセット形分子の集合による環状超分子の選択的な構築」として、本研究で研究対象とした化合物の合成、構造および分子集合とこれらの物性について記述されている。標的化合物である二つのアントラセンと2,6-ピリジンジカルボキサミド (PDA) を持つピンセット形分子**1**は、対応する酸塩化物とアリアルアミン前駆体の縮合により合成された。濃度依存¹H NMR測定から、化合物**1**は溶液中で二量体に自己集合することがわかった (会合定数 $K_a = 310 \text{ M}^{-1}$)。化合物**1**の単結晶X線結晶構造解析から、個別の分子は二つのアントラセンが約6.2 Åの距離でほぼ向かい合うピンセット形の構造をとり、その間に他の分子のピリジン部位が挟まれていることがわかった。このHead-to-tail型の会合が連続的に起こり、6分子が環状超分子(**1**)₆を形成し、これは芳香環が多層に重なった特徴のある構造をもつ。続いて、非共有結合相互作用 (NCI) プロットから、環状六量体中で隣接した2分子間では、水素結合と $\pi \cdots \pi$ 相互作用の2種類の相互作用が相補的に働いていることがわかった。このような系は“Dual Interaction System”と呼ぶことができ、分子集合を制御する手法として有用であることが実証された。化合物**1**の粉末X線回折を測定したところ、粉末結晶中でも(**1**)₆が選択的に形成していることがわかり、環状六量体が選択的に形成したことは注目すべき点である。また、結晶粉末を融解するとアモルファスの固体になり、これをジクロロメタン蒸気にさらすと、分子の再配列が起きて環状超分子 (**1**)₆が再形成した。化合物**1**の粉末結晶は452 nm ($\Phi_f 0.20$) に固体発光を示し、融解-蒸気暴露による状態変化に伴い色調が変化した。この発光挙動の変化は刺激応答性の固体材料に応用できる可能性がある。化合物**1**が環状六量体を形成する構造的要因を調べるために、置換位置が異なる誘導体**2**およびフェニル誘導体**3**を合成し結晶構造を比較した。化合物**2**と**3**は結晶中で分子集合するものの、無限に連続したパッキングを形成した。これらの結果から、環状六量体の形成には、ピンセット形の構造と広い π 面をもつ芳香環の存在が重要であることが明らかとなった。

第三章では「酸性条件下におけるピンセット形分子の集合による超分子構造体の構築」として、有機酸の存在下でのピンセット形分子の分子集合による超分子構造体の形成について述べられている。分子**1**は塩基性のピリジン部位をもつため、酸の添加が超分子構造に影響を及ぼす可能性があった。そこで、トリフルオロ酢酸 (TFA) およびメタンスルホン酸 (MSA) 存在下で単結晶を作製し、そのX線結晶構造解析の結果について調査した。まず、TFA存在下では、結晶中において、**1**の分子はプロトン化されることなく、酸添加なしの場合と同様に環状六量体 (**1**)₆を形成していた。また、TFA分子は (**1**)₆・2TFAの組成で環状六量体間の隙間で外側のアミドのカルボニル酸素と水素結合していた。結晶構造を詳しく調べると、この環状六量体がさらに18個集合し、全部で108分子からなる巨大な超分子構造体 [(**1**)₆]₁₈が形成していた。この階層的な超分子構造体は約 10^4 \AA^3 の内部空間を持ち、その構造はウイルスのカプシドに類似しており、単純な分子の自己集合からウイルスを模倣した超分子構造体を構築することができた。

続いて、TFAよりも酸性度の高いメタンスルホン酸 (MSA) 存在下で化合物**1**の単結晶を作成し、X線結晶構造解析をおこなった。結晶中では**1**のピリジン窒素はプロトン化され (**1H**⁺)、この水素原子がアミド酸素原子と分子内水素結合することにより、先端部のアントラセンの間隔が約14.2 Åに広がったピンセット形の構造をとる。この空間の内側でそれぞれ別の分子の2つのアントラセンが重なり、ジグザグに伸長した一次元構造を形成している。さらに、それらの中央に別の分子のピリジン環が入りこみ、約3.4 Åの間隔で5層の

$\pi\cdots\pi$ スタッキングした芳香環が見られる。このピリジン環をもつ分子は、最初の一次元構造と直交方向に同様な一次元構造をつくり、交互に交差しながら伸長している。その結果、結晶中でプロトン化された $1H^+$ は、組木細工のように「平織り」を模倣した織り目構造をもつ無限の超分子構造体を形成することがわかった。このような超分子構造体は“*Supramolecular Weaving*”と呼ばれ、非金属系でこのような構造体を構築した例は非常に少ない。

第四章では「まとめ」として、本論文の成果がまとめられ、今後の展望について記述されている。実験の部には、本論文に関する実験や計算の詳細およびスペクトルデータが記述されている。

以上、本論文では、アントラセンをもつピンセット形分子を非共有結合の相互作用によって集合させ、環状超分子を選択的に構築できることを見出した。さらに、このピンセット形分子の集合様式を有機酸の添加剤によって変化させ、単一分子から複雑な超分子構造体を作り分けた。これらの複雑な超分子構造体を単一分子の集合条件の変化によって作り分けた例は世界的にも珍しく、得られた知見は生命現象をはじめとする自然界の現象の解明に寄与するものとして学術的に意義がある。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.

(論文博士)
(Dissertation Doctorate)

論 文 要 旨 (英 文) (300語程度)

Dissertation Summary (approx. 300 words in English)

報告番号 For administrative use only	乙 第	号	氏 名 Name	Yuta Sawanaka
(Summary)				
<p>This doctoral thesis entitled “<i>Construction of Supramolecular Architectures Through Self-Assembly of Anthracene-Based Tweezers-Shaped Molecules</i>” consists of four chapters and an experimental section. Chapter 1, <i>Introduction</i>, describes key terms and phenomena in supramolecular chemistry followed by overview of previous studies, background and objectives of this study.</p> <p>Chapter 2 entitled <i>Selective Construction of Cyclic Supramolecular Assemblies Using Tweezers-shaped Molecules</i> reports the structures and self-assembly behavior of the target tweezers-shaped molecule 1, which composed of two anthracene units and 2,6-pyridinedicarboxamide (PDA) groups. Compound 1 was synthesized by condensation of the corresponding acid chloride with arylamine precursors. Concentration-dependent ¹H NMR spectroscopy indicated compound 1 self-assembled into dimer in a solution ($K_a=310 \text{ M}^{-1}$). Single-crystal X-ray diffraction revealed that the molecule 1 adopted a tweezers-shaped structure with two anthracene units facing each other at $\sim 6.2 \text{ \AA}$ separation, where a pyridine group in a neighboring molecule was intercalated. This successive head-to-tail assembly led to the formation of a cyclic hexamer (1)₆, which had multi-walled structures of aromatic layers. A non-covalent interaction plots showed the presence of complementary hydrogen bonding and $\pi \cdots \pi$ interactions, highlighting a “<i>Dual Interaction System</i>” controlling supramolecular assembly. Crystalline powders of (1)₆ exhibited fluorescence in the solid-state fluorescence, and the fluorescence color was influenced by the state of solid samples. Two related compounds were synthesized to confirm scope of structural factors for the formation of cyclic hexamers. Their X-ray structures indicate the importance the presence of wide π aromatic units in a tweezers-shaped molecule.</p> <p>Chapter 3, <i>Supramolecular Assemblies from Tweezers-shaped molecules under Acidic Conditions</i>, explores the effect of organic acids on supramolecular assembling behavior of 1. In the presence of trifluoroacetic acid (TFA), the cyclic hexamers formed hierarchical assemblies [(1)₆]₁₈ resembling viral capsids. In the presence of methanesulfonic acid (MSA), protonated tweezer-shaped molecules formed an infinite supramolecular architecture (1H⁺)_n in a weaving fashion called as “<i>Supramolecular weaving</i>”.</p> <p>Chapter 4 summarizes these findings and discusses perspectives. The experimental section details methods and spectral data.</p> <p>This study demonstrates the selective construction of cyclic and complex supramolecular structures via non-covalent interactions. Furthermore, the mode of self-assembly was controlled by acid additives to form a large hierarchical assembly or a woven assembly. These results are academically significant as they contribute to the disclosure of insights into assembling phenomena in nature.</p>				

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Dissertation summaries must be written in either of the following formats: (A) both in Japanese (approx. 2000 characters) and in English (approx. 300 words), or (B) in English (approx. 800 words).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Important: Dissertation summaries will be published online on the Tokyo Tech Research Repository (T2R2). Do not include information treated as confidential under certain circumstances.