

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)	要約
Type(English)	Outline

## 論文要約

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「序論」では、分子認識や分子間相互作用など本論文に関係する超分子化学分野の基本事項と代表的な先行研究が紹介され、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「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」では、本研究で対象とした化合物の合成、構造、分子集合挙動および物性について記述されている。標的化合物であるピンセット形分子 **1** は固定部として 2,6-ピリジンジカルボキサミドを先端部として 2 つのアントラセンをもち、対応する酸塩化物とアリールアミン前駆体の反応により合成された。<sup>1</sup>H NMR スペクトルの測定から、化合物 **1** は溶液中で二量体に自己集合することがわかり、その会合定数は  $310 \text{ M}^{-1}$  と決定された。化合物 **1** の単結晶 X 線結晶構造解析を行なったところ、各分子はピンセット形の構造をとり、向かい合う 2 つのアントラセンの距離は約  $6.2 \text{ \AA}$  であった。この間に他の分子のピリジン部位が挟まれて Head-to-tail 型に会合し、この会合が連続的に起こることにより 6 分子が環状に集合した環状六量体 (**1**)<sub>6</sub> が形成した。この環状六量体の構造を詳細に解析すると、芳香環が多層に重なった特徴的な構造をもち、隣接した 2 分子間で N-H $\cdots$ O 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。このような系を“Dual Interaction System”とよび、結晶中で構造の決まった一義的な分子集合体を形成する手法として有用であることを実証した。化合物 **1** の粉末 X 線回折を測定したところ、粉末結晶中でも大部分が環状六量体を形成していることがわかった。この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暴露すると、分子の再配列が起きて環状六量体が再形成した。化合物 **1** の粉末結晶は  $452 \text{ nm}$  に固体発光を示し、融解-蒸気暴露による状態変化に伴い発光の色調が変化したため、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** が選択的に環状六量体を形成する構造的要因を調べるために、先端部のアントラセンの置換位置が異なる誘導体とアントラセンをフェニル基に置換した誘導体を合成して結晶構造を比較した。これらの対照化合物は結晶中で無限に連続したパッキングを形成したことから、環状六量体の形成にはピンセット形の分子構造と広い  $\pi$  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「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」では、有機酸存在下でのピンセット形分子の集合挙動が述べられている。化合物 **1** にトリフルオロ酢酸 (TFA) を加えて結晶化すると、添加なしの場合と同様に環状六量体 (**1**)<sub>6</sub> が形成し、環状六量体間の隙間に TFA 分子が取り込まれていた。結晶中ではこの環状六量体 (**1**)<sub>6</sub> がさらに 18 個集合し、全部で 108 分子からなる直径約  $70 \text{ \AA}$  の巨大な超分子構造体 [(**1**)<sub>6</sub>]<sub>18</sub> が形成していた。この階層的に集合した超分子構造体は約  $10^4 \text{ \AA}^3$  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いることから、単純な分子で構築されたウイルス模倣超分子構造体とみなすことができる。続いて、TFA より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 線結晶構造解析を行なった。結晶中では **1** 中のピリジン窒素はプロトン化され、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  $14.2 \text{ \AA}$  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  $3.4 \text{ \AA}$  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 **1**H<sup>+</sup> は、平織りとよばれる織り目構造をもつ無限の超分子構造体“Supramolecular Weaving”を形成することがわかった。

第四章「まとめ」では、本論文の成果の概要および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、先端部にアントラセンをもつピンセット形分子を非共有結合相互作用によって自己集合させ、条件により環状構造や織り目構造を構築できることが論じられた。単一分子から結晶中で複雑な超分子構造体を作り分ける現象を見出したことおよびその原理を探究したことは学術的に意義があり、その成果は理学上貢献するところが大きい。