

題目 Designed Functions of Supramolecular Organizations Formed via Self-Assembly of Diphenyl Isoxazole Derivatives in Solution and in the Solid State

(ジフェニルイソキサゾール誘導体の自己集合により形成される超分子組織体の溶液および固体状態における新機能)

氏名 小野 雄大

Chapter 1. General Introduction

超分子ポリマーはモノマー分子の水素結合や π - π スタッキング, 金属-金属相互作用などの非共有結合性分子間相互作用を介して構築されるポリマーである。これらの分子間相互作用は可逆的であるため, 分子の配列や組み替えに由来する不斉増幅や自己修復などの興味深い性質が期待される。このような背景の中, 平面型分子は超分子ポリマーの最小構成単位であるモノマー分子として利用されてきた。 π 共役平面をもつ分子は, π - π スタッキング相互作用と水素結合などのその他の相互作用を効果的に共存させることができるため, 超分子構造の構築に有用である。しかし, その多くの例は指向的で比較的強い分子間相互作用である水素結合を用いたものがほとんどであり, 近年は非水素結合系の分子間相互作用を用いた超分子ポリマーの構築およびその機能に注目が集まっている。本学位論文では, 非水素結合性相互作用であるジフェニルイソキサゾール骨格の双極子-双極子相互作用により形成される超分子組織体の自己集合挙動および機能について研究した。

Chapter 2. Positive Chiral Non-Linear Effect in Supramolecular Polymerization of Carbazole-Cored Phenyl Isoxazolyl Benzenes

カルバゾール骨格をコアにもつフェニルイソキサゾールをモノマー分子として設計・合成した。この分子は, 貧溶媒であるメチルシクロヘキサン溶液中で自己集合し, 会合体を形成する。さまざまな鏡像体過剰率の溶液を用いて会合体の CD スペクトル測定を行いそれぞれの鏡像体過剰率に対する CD 強度のプロットを作成したところ, 混合比から予想される線形の関係よりも強い CD 強度のプロットが得られた。このことは, カルバゾール骨格をコアにもつフェニルイソキサゾールの(S)-および(R)-体の混合溶液を用いた自己集合過程における正の非線形キラル応答, すなわち不斉増幅現象の発現を示唆している。さらに, CPL 測定を行ったところ 0 °C の溶液中で異方性因子 $g_{lum} = 1.0 \times 10^{-3}$ の円偏光発光が確認された。以上のように, カルバゾール骨格をコアにもつフェニルイソキサゾールの非水素結合性の分子間相互作用を介した自己集合系をもちいた正の非線形キラル応答および円偏光発光の発現に成功した。

Chapter 3. Self-Assembly of Tris(phenylisoxazolyl)benzene Hydrogen-Bonded Dimer

ウレイドピリミジノン骨格を導入したトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンを設計・合成した。これらの分子は, ウレイドピリミジノン骨格の四重水素結合により, 溶液中で簡単に二量体を形成する。この二量体は π - π スタッキング相互作用および双極子-双極子相互作用を介してファイバー状の超分子集合体を形成する。この分子の自己集合挙動は, クロロホルム/メチルシクロヘキサン混合溶媒を用いて調査した。(S)-体の CD スペクトル測定を様々な混合溶媒中で行ったところ, クロロホルムとメチルシクロヘキサンの比率が 4/6 のときに会合体に由来する円二色性が確認された。さらに詳しく調査するためにさまざまなクロロホルム/メチルシクロヘキサン混合比に対する 320 nm の CD 強度をプロットすると, 比率が 4/6 の際に特異的な CD 強度の増大が確認された。この結果は, ウレイドピリミジノン骨格を導入したトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンの二量体からなる超分子集合体が, 適切な混合比の溶媒中でのみ強いらせん性をもつことを示唆している。クロロホルムの比率が多い条件下ではイソキサゾール環が溶媒和の影響を受けることで双極子-双極子相互作用が阻害されるためらせん性の誘導が弱いと考えられる。一方で, メチルシクロヘキサンの比率が多い条件下では凝集傾向が強くなるため適切ならせん構造が形成できないと考えられる。その結果, 適切な混合比の溶媒中でのみ強いらせん性が観測されたと結論づけた。

Chapter 4. Negative Chiral Non-Linear Effect in Supramolecular Polymerization of Tris(phenylisoxazolyl)benzene Hydrogen-Bonded Dimer

Chapter 3 で設計・合成したウレイドピリミジノン骨格を導入したトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンの(S)-および(R)-体を様々な比率で混合した溶液を用いて自己集合挙動を調査した。この分子の(S)-および(R)-体を混合すると, 混合比に応じた統計的確率に従って(S)-(S), (S)-(R), (R)-(R)の三種類の二量体が系中に生成する。異なる鏡像体過剰率の溶液をもちいて UV スペクトル測定により会合挙動を調査したと

ころ、ラセミ溶液に近いほど安定な会合体を形成することが明らかになった。さまざまな鏡像体過剰率の溶液を用いて CD スペクトル測定を行ったところ、混合比から予想される線形の関係よりも弱い CD 強度のプロットが得られた。このことは、ウレイドピリミジノン骨格を導入したトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンの(S)-および(R)-体の混合溶液を用いた自己集合過程における負の非線形キラル応答の存在を示唆している。これらの実験事実をもとに本研究で確認された負の非線形キラル応答を説明するためのモデルを構築し、理論的考察を行った。

Chapter 5. Columnar Organization of [5]helicene in a Crystalline State

パラ位の置換基が水素、メトキシ基、ブロモ基の三種類のベンジルアミン基をもちいてベンジルアミン基を導入した[5]ヘリセンを設計・合成した。単結晶を作製し、X線構造解析を行ったところ、これらの分子はベンジルアミン基のパラ位の置換基にかかわらず結晶中で一次元柱状構造を形成していた。さらに、ベンジルアミン基のパラ位が水素およびメトキシ基の分子のラセミ溶液から作製された単結晶は、一つの結晶中に片側のキラリティしか存在しなかった。これは、結晶構造形成時に片側のキラリティの[5]ヘリセンのみで結晶を形成し、自然分晶していることを示している。ヘリセン骨格は通常 CH- π 相互作用によりヘリンボーン型に配列しやすいことが知られているが、本研究では上下に立ち上がったベンジルアミン基が立体的な制約によりヘリセンの CH- π 相互作用を抑制し、柱状構造へと導くことが明らかになった。

Chapter 6. Controlled Helicities in Supramolecular Polymerization of [5]helicene Possessing Tris(phenylisoxazolyl)benzene

Chapter 5 で設計・合成した柱状に配列する[5]ヘリセンの興味深い結晶形成挙動から、キラル側鎖を有するトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンを導入した[5]ヘリセンの分子設計を着想し、合成した。この分子は、溶液中でトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼン部位の π - π スタッキングおよび双極子-双極子相互作用によって積層構造を形成する。デカノール溶液を用いて CD スペクトル測定を行い自己集合挙動の調査を行ったところ、ミラーイメージの CD スペクトルを示す二つの異なる超分子集合構造の存在が確認された。CD パターンより右巻きのらせん構造をもつと予想されるひとつ目の集合構造は 100 °C で加熱することで調製したモノマー溶液を 24 °C で平衡化し 6 °C に冷却することで、左巻きと予想されるふたつ目の集合構造はモノマー溶液を直接 6 °C に急冷することで得られた。現在のところ、ひとつ目の右巻き集合構造は平衡の中でヘリセン部位が片側に偏りながら積層し、ふたつ目の左巻き集合構造は急冷条件下でヘリセン部位がラセミ状態で積層していると考えている。つまり、集合構造の巻き方向はキラル側鎖をもつトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼン部位とヘリセン部位のキラリティの組み合わせによって決定されていると考えている。

Chapter 7. Latent Porosity and Selective Molecular Adsorption in Molecular Crystal of Tris(phenylisoxazolyl)benzene

側鎖をメトキシ基に変えることで結晶性を向上させたトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンを設計・合成した。この結晶性トリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼンはクロロホルム溶液から蒸発法によりクロロホルム分子を結晶溶媒としてもつ単結晶を作製することができた。単結晶 X線構造解析を行ったところ、クロロホルム分子を結晶溶媒としてもつ単結晶は、結晶中でトリス(フェニルイソキサゾリル)ベンゼン骨格が π - π スタッキングと双極子-双極子相互作用によって積層構造を形成していた。この積層構造間には、溶媒分子を包接可能なチャンネル状の空間が存在していた。さらに、クロロホルム分子を結晶溶媒としてもつ単結晶もしくは合成した直後の粉末を真空加熱条件下で処理することで、二種類の空孔のない結晶系に変化することがわかった。次に真空加熱処理をした粉末に対し、シスおよびトランスデカリンの混合蒸気を曝すとシス選択的な蒸気吸着挙動が明らかになった。詳細な解析の結果、シス選択的な蒸気吸着挙動は速度論的プロセスによって進行していることが明らかになった。粉末状態でのシス選択的な吸着挙動の限界を粉末 X線測定により調査したところ、シス選択性がみられる溶媒混合比の限界はシス/トランスの比率が 4/96 であると決定された。