

## 論文審査の要旨

|  |                   |       |       |
|--|-------------------|-------|-------|
| 博士の専攻分野の名称   | 博 士 ( 理 学 )       | 氏名    | 小野 雄大 |
| 学位授与の要件  | 学位規則第 4 条第①・2 項該当 |       |       |
| 論 文 題 目  |                   |       |       |
| Designed Functions of Supramolecular Organizations Formed via Self-Assembly of Diphenyl Isoxazole Derivatives in Solution and in the Solid State<br>(ジフェニルイソオ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)   |                   |       |       |
| 論文審査担当者  |                   |       |       |
| 主 査  | 教 授               | 灰野 岳晴 |       |
| 審査委員   | 教 授               | 安倍 学  |       |
| 審査委員   | 教 授               | 吉田 拓人 |       |
| 審査委員   | 教 授               | 高口 博志 |       |
| 審査委員   | 教 授               | 池田 篤志 |       |
| 〔論文審査の要旨〕  |                   |       |       |
| <p>ジフェニルイソオキサゾール骨格をもつ分子は溶液中で <math>\pi</math>-<math>\pi</math> スタッキングや双極子-双極子相互作用により自己集合し、超分子ポリマーを形成する。本学位論文では、ジフェニルイソオ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新機能について明らかにした。</p> <p>第 2 章では、カルバゾール骨格をコアにもつフェニルイソオキサゾールを設計・合成し(S)-および(R)-体混合物の自己集合挙動を調査した。さまざまな鏡像体過剰率のメチルシクロヘキサン溶液をもちいた CD スペクトル測定により自己集合挙動を調査したところ、鏡像体過剰率に対する CD 強度のプロットは混合比から予想される線形の関係よりも強い CD 強度のプロットを与えた。このことから、自己集合過程における正の非線形キラル応答の発現が明らかになった。</p> <p>第 3 章では、ウレイドピリミジノン骨格を導入したトリス(フェニルイソオキサゾリル)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 <math>\pi</math>-<math>\pi</math> 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組織体を形成した。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特異的に強い円二色性が確認された。</p> <p>第 4 章では、第 3 章で設計・合成したウレイドピリミジノン骨格を導入したトリス(フェニルイソオキサゾリル)ベンゼンの(S)-および(R)-体混合物の自己集合挙動を調査した。さまざまな鏡像体過剰率のクロロホルム/メチルシクロヘキサン 4:6 混合溶液をもちいた CD スペクトル測</p> |                   |       |       |

定により自己集合挙動を調査したところ、鏡像体過剰率に対する CD 強度のプロットは混合比から予想される線形の関係よりも弱い CD 強度のプロットを与えた。このことから、自己集合過程における負の非線形キラル応答の発現が明らかになった。

第 5 章では、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せず、自然分晶していることが明らかになった。

第 6 章では、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]ヘリセンを設計、合成した。デカノール溶液をもちいて 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。これらの集合構造に至るまでの自己集合経路は自己集合温度を調整することで制御可能であることが明らかになった。

第 7 章では、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。この分子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形成した。この結晶中に存在する溶媒分子を包接可能なチャンネル状の空間をもちいてシスおよびトランスデカリンのシス選択的な吸着に成功した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。