

Title	分子間ホウ素-窒素配位結合に基づくポリルピリジンの自己集合構造
Author(s)	高倉, 克人
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/41942
DOI	
rights	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名	高倉 克人
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 15171 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	分子間ホウ素-窒素配位結合に基づくポリルピリジンの自己集合構造
論文審査委員	(主査) 教授 中筋 一弘 (副査) 教授 小田 雅司 教授 高橋 成年 教授 杉原 美一

論文内容の要旨

著者は、ジェチルポリルピリジン2.1、2.2、2.3が、分子間ホウ素-窒素配位結合を形成する事により自己集合し、ジェチルポリル基の導入された位置に特異的な会合構造を構築する事を示すため、溶液状態及び結晶状態における構造の精査を検討した。 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{11}B 及び ^{15}N NMR スペクトルの測定結果は、2.1、2.2、2.3が分子間ホウ素-窒素配位結合を形成している事を示唆するものであった。また、蒸気圧オスモトリーによる平均会合分子数の測定値より、2.1、2.2a、2.3aがそれぞれ、四量体、2量体、六量体を形成する事が示された。

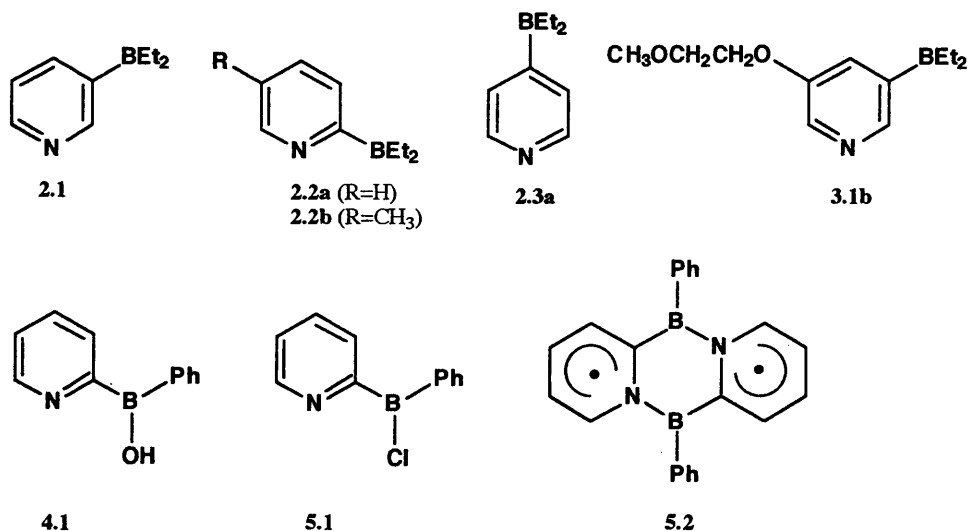
X線結晶構造解析により、2.1は環状四量体を形成し、ホウ素原子が高い正四面体性を持った歪みの小さい構造を取っており、2.2aの場合は、ホウ素原子がほぼ正四面体構造を取る非常に強固な配位結合を有する環状二量体を形成している事が明らかになった。また、2.3aは六分子が自己集合して大環状構造を形成しており、結晶中で、空孔の上下にクロロホルム二分子が配置した構造2.3a₁と、空孔中にクロロホルム一分子を包摂した構造2.3a₂が交互に積層している事が示された。前者では、負の双極子を持つクロロホルムの塩素原子と正電荷を有するピリジニウム環との間に静電相互作用が示唆された。2.3a₁のクロロホルムは2.3a₂の形成する層の隙間に上手くはまりこんでおり、この事が2.3a₁と2.3a₂が積層する要因であると考えられる。

ジェチルポリルピリジンの化学的性質は、配位結合の強さの影響を強く受けており、2.1では文献既知の通りPd触媒によるクロスカップリング反応が進行するのに対し、より強固に会合している2.2aの場合は反応は全く進行しない事を示した。更に、2.2aと2.2bの混合物を加熱しても二量体を構成する単位分子の交換は観られなかったが、2.1とアルコキシ誘導体3.1bとの間では加熱による単位分子の交換反応が進行し、生成物の単離に成功した。

2-ポリルピリジンが著しく安定な会合体を形成する事を利用して、フェニル(2-ピリジニル)ポリン酸4.1を、安定な二量体として単離し、そのX線結晶構造解析に成功した。解析結果より、4.1の自己集合は立体選択的であり、*cis*型二量体のみを形成する事が明らかになった。4.1のホウ素原子は、2.2bに匹敵する高い正四面体を持ち、その安定性が強固な分子間配位結合の形成に起因する事を示唆している。また、4.1は結晶中に水分子を取り込んでおり、4.1の水酸基と水分子から成る一次元水素結合鎖を含む梯子状のネットワークを構築する事が明らかになった。更に、4.1をTHFから再結晶した場合には、結晶中にTHFを取り込む事がX線結晶構造解析により示された。この結晶構造では、THFの酸素原子が、二個の水酸基と水素結合を形成しており、4.1の二量体とTHFが交互に配置されている。この結晶に254nmの紫外光を照射すると、青紫色を呈した。この結晶を溶媒に溶かすと色は消失し、NMRスペ

クトルは光照射前と同様のシグナルを与えた事から、呈色が分子集合体としての性質であると考えられる。

4.1を塩基チオニルで処理すると、塩化物5.1を、安定な二量体として得る事ができた。5.1を2-メチルテトラヒドロフラン中でナトリウムと接触させた後のESRスペクトルには、低強度ではあるが、三重項種由来のスペクトルが観測された。この事は、5.1がナトリウムにより還元されてジラジカル5.2が生成する事を示唆している。



論文審査の結果の要旨

ホウ素原子を置換基として持つ三種のジエチルボリルピリジンが、分子間でB-N配位結合して自己集合し、環状二量体、四量体、六量体を形成することを、結晶構造解析、NMRスペクトル解析等の実験から明らかにした。更に、ジエチルボリルピリジンのB-N配位結合の強さ及び化学反応性がホウ素周辺の幾何学構造に依存する事を明らかにした。また、水酸基を持つボリン酸が、水やTHFを水素結合により結晶中に取り込み、B-N配位結合の水素結合の両方により超分子構造を構築することを示した。光照射による着色、還元による三重項種の生成など集合構造における特有の性質も見出した。以上のように、本研究は、分子間B-N配位結合による自己集合化及びその機能を明らかにしたものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。