

硫黄間相互作用を活用した超分子集合体の形成

飛翔する
若手研究者

大谷俊介

京都大学大学院工学研究科化学理工学専攻 助教

σ ホールを有する原子間では、化学的に同一な原子同士であっても相互作用を形成できる。本稿では、複数の硫黄原子を環状骨格上に集積した Sulfur[5]arene の二量体形成について紹介する。Sulfur[5]arene では、多点での硫黄間相互作用によって固体中で二量体を形成した。さらに、N-Sulfur[5]arene においては、アルキル鎖の包接と硫黄間相互作用が協同的に働くことで、溶液中での二量体形成も実現した。

化学的に同一な原子間に働く相互作用 ~like-like 相互作用~

有限個の分子からなり、明確な構造をもつ超分子集合体を構築するために、これまで水素結合などの高い方向性を示す分子間相互作用が利用されてきた。このような方向性の高い相互作用として近年、ハロゲンやカルコゲン上に形成される正の静電ポテンシャル領域、すなわち σ ホールを利用した相互作用が注目されている。この相互作用は、 σ ホールと電子密度の高い部位との間で働き、高い方向性を示すため、集合体形成の駆動力として有用である。さらに、 σ ホールをもつ原子の表面には、正と負の静電ポテンシャル領域が共存するため、化学的に同一な原子間でも相互作用することができる (図 1a)。これらは *like-like* 相互作用

と呼ばれ、同種原子間に働くことで、有限の集合体形成を可能にする。一方、個々の *like-like* 相互作用は弱く、大きな集合体の安定化には、多数の相互作用を同時に働かせる必要がある。

硫黄原子を集積した 環状分子の合成と結晶構造

筆者らは、環状骨格に複数の相互作用部位を近接して配置することで、結晶中において多数の *like-like* 相互作用を同時に働かせることに成功した。相互作用部位として、1つの原子上に2つの σ ホールを有するカルコゲン原子に着目し、硫黄原子を2つ含むシクロペンタジチオフェン (CPDT) を構成単位として選択した。CPDT 一分子には合計4つの σ ホールが存在するため、複数の CPDT を環状に連結することで、多

点での硫黄間相互作用の形成が期待できる (図 1b)。この分子設計に基づき、CPDT ユニットをメチレン基で連結した大環状分子 Sulfur[5]arene を合成した (図 1c)¹⁾。縮環部位には *n*-プロピル基または *n*-ブチル基を導入した。

単結晶 X 線構造解析の結果、*n*-プロピル基および *n*-ブチル基を有する環状分子はいずれも、隣接する二分子が向かい合った二量体構造を形成した

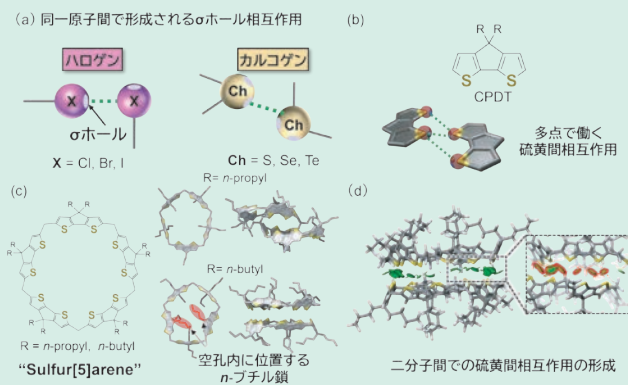


図 1 (a) 化学的に同一な原子間に働く σ ホール相互作用, (b) CPDT の分子構造と硫黄間相互作用, (c) Sulfur[5]arene の分子構造と結晶構造, (d) 結晶中における二量体構造と硫黄間相互作用 (対称構造のため、片側のみを拡大表示)

Adapted from Ref. 1 with permission from American Chemical Society.

(図 1c)。特に、*n*-ブチル基を有する環状分子では、すべての CPDT ユニットが同じ方向を向いており、二分子間でより多くの硫黄原子が互いに向かい合っていた。

結晶中で働く分子間相互作用を可視化した結果、*n*-ブチル基を有する環状分子では十二対の硫黄間相互作用が確認された(図 1d)。さらに、DFT 計算から、空孔内部に取り込まれた *n*-ブチル鎖(図 1c) 同士の相互作用が、すべての CPDT ユニットが同じ方向を向く配座を安定化し、多点での硫黄間相互作用の形成を促していることが示唆された。

溶液中における二量体形成

Sulfur[5]arene の二量体形成は固体中で確認されたものの、溶液中では観測されなかった。これは、各 CPDT ユニットに 2 本ずつ導入されたアルキル鎖が分子同士の接近を妨げ、溶液中での会合を阻害したためと考えられる。そこで、立体障害を低減するため、CPDT の縮環部位の炭素を窒素に置き換えたジチエノピロールを環化することで、各ユニットに 1 本のアルキル鎖を有する N-Sulfur[5]arene を設計した(図 2a)²⁾。

単結晶 X 線構造解析の結果、*n*-ヘキシル基および *n*-オクチル基を有する環状分子は、互いのアルキル鎖を相手分子の空孔内に差し込み合うことで二量体を形成するこ

とがわかった(図 2a)。ただし、*n*-ヘキシル基を有する環状分子では分子間で硫黄間相互作用が観測されなかったのに対し、*n*-オクチル基を有する環状分子では複数の硫黄間相互作用が確認された。

続いて、¹H NMR 測定により溶液中における会合挙動を調べた。DOSY NMR 測定を行ったところ、溶液中の *n*-オクチル基を有する環状分子の濃度の増大に伴い、流体力学的体積が増大し、溶液中で会合体が形成されたことがわかった(図 2b)。加えて、濃度の上昇に伴いアルキル鎖に由来するプロトンピークが遮蔽されたことから、互いの空孔内に差し込むように会合し、二量体構造を形成することが示唆された。単結晶 X 線構造解析で得られた構造を基に、DFT 計算により構造最適化を行い、分子間相互作用を可視化した結果、六対の硫黄間相互作用が確認された(図 2c)。

一方、*n*-ヘキシル基を有する環状分子では、溶液中で明確な会合挙動は観測されなかった。これらの結果から、溶液中での二量体形成には、アルキル鎖長の増大に加え、それに伴って二分子間に形成される多点での硫黄間相互作用が、二量体構造の安定化に寄与していることが示唆された。

おわりに

以上のように、Sulfur[5]arene では、硫黄原子を環状骨格上に集積することで、多点での硫黄間相互作用により二量体形成を実現した。さらに、N-Sulfur[5]arene では、アルキル鎖の包接と硫黄間相互作用が協同的に働くことで、溶液中における二量体形成も可能となった。

本研究は、京都大学大学院工学研究科の生越友樹教授の指導の下で行った。また、研究の遂行に尽力いただいた学生ならびに共著者の皆様に、深く感謝申し上げる。

- 1) S. Ohtani, K. Murakami, K. Nakaguchi, K. Kato, Y. H. Koo, S. Seki, T. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 24793.
- 2) K. Murakami, S. Ohtani, K. Kato, T. Ogoshi, *Org. Lett.* **2026**, 28, 5134.

© 2026 The Chemical Society of Japan



おおたに・しゅんすけ
〔経歴〕2021 年 1 月京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士後期課程短縮修了(田中一生教授、博士(工学))。同年 2 月より現職。〔専門〕超分子化学・高分子化学。〔趣味〕スポーツ観戦。
E-mail: otani.shunsuke.6k@kyoto-u.ac.jp

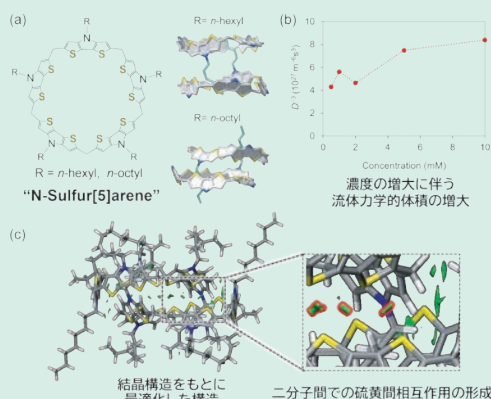


図 2 (a) N-Sulfur[5]arene の分子構造と結晶構造、(b) DOSY NMR 測定における濃度増加に伴う流体力学的体積の増大、(c) *n*-オクチル基を有する N-Sulfur[5]arene の二量体構造と分子間で働く硫黄間相互作用(対称構造のため、片側のみを拡大表示)

Adapted from Ref. 2 with permission from American Chemical Society.