

平成22年 6月14日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20790024

研究課題名（和文） 芳香族アミド不斉球状分子の合成とキラルナノ空間の構築

研究課題名（英文） Synthesis of Chiral Spherical Aromatic Amides and Construction of Chiral Nano Space

研究代表者

梶 飛雄真 (MASU HYUMA)

徳島文理大学・香川薬学部・助教

研究者番号：80412394

研究成果の概要（和文）：芳香族アミドを基本骨格とした不斉球状分子の合成を行った。得られた球状分子を結晶化したところ、ゲスト分子を取り込んだ擬似結晶多形が確認された。含水結晶においては、チャンネル構造に取り込まれた水分子が一次元連鎖し、クラスターを形成していた。一方、アセトニトリル含有結晶では、チャンネルの形状が変化していることがわかった。これらの構造は、球状分子のアミド酸素とゲスト分子との分子間相互作用によって安定化されていた。またランタニド金属塩と球状分子の錯体についても、擬似結晶多形が見られた。これらの結果から、球状分子の分子設計と結晶化条件を適切に行うことで、弱い分子間相互作用を利用したネットワーク構造の構築が可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）：The aromatic amide tetramers as spherical molecules are constructed from four benzene rings connected by six amide bonds, and have multiple functionalizable points and asymmetric structures. The spherical molecules were obtained racemic mixtures. Enantiomers were separated by chiral HPLC and related to their CD spectra. In the racemic crystal of the spherical molecule **1**, both enantiomeric molecules were arranged in a circle and formed a channel-shaped network structure by weak intermolecular interactions. The channel incorporated water molecules which form 1D chain cluster. Racemic crystal of **2** has also channel-shaped network structure. Otherwise, enantio-pure **2** did not form the channel-shaped structure in the crystal. In addition, complex of spherical molecule **1** or **2** with metal cation formed a different channel-shaped structure in the crystal.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：薬学・化学系薬学

キーワード：有機化学・ナノ材料・結晶工学・不斉・X線結晶解析

1. 研究開始当初の背景

結晶中にナノサイズの中空構造を形成する有機分子ネットワークは、有機ゼオライトを始めとした機能性材料の開発につながる興味深い研究対象である。さらにこのネットワークによってキラルな空間を構築することは、不斉点を持つ生理活性物質の光学分割や、不斉合成への応用の観点からも注目されている。このような中空構造を形成し得る化合物としては、ナノサイズの三次元構造を持つフラーレンやカルボランなどの球状分子が注目されているが、これらは簡便な合成や選択的な表面修飾が困難であり、またその自己集合を不斉構造へと展開した例は限られている。

一方、これまでの研究で我々は、芳香族第三級アミドの *cis* 型配座を利用し、4つのベンゼン環のメタ位をアミド結合でつないだ不斉球状分子 **1** および **2** を合成している (図 1)。また球状分子 **2** が結晶中において、特徴的なネットワーク構造をとることを明らかにした (若手研究 (B), 2006-2007 年度, 18790021)。

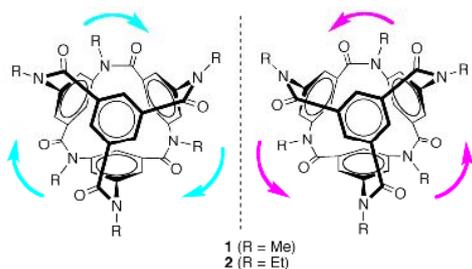


図 1

2. 研究の目的

本研究は、これまでの成果を踏まえて、不斉球状分子の自己集合によってキラルなナノサイズ空間を構築し、従来の有機分子ネットワーク構造に見られない特異な機能物性を開拓することを目的とする。そのために、芳香族アミドを基本骨格とした共有結合性の不斉球状分子を合成し、分子間相互作用によって自己集合させることにより、キラルナノ空間を有するネットワークを構築する。そして、このキラルナノ空間を利用した不斉認識材料や不斉反応場の開発を目指す。

3. 研究の方法

1) 新規球状分子の合成：芳香族アミドを基本骨格とし、サイズや形状が異なる多様な不斉球状分子を設計し、合成する。

2) 球状分子を用いたナノ空間の構築：球状分子の結晶化により、ナノ空間を有する分子

ネットワークを形成する。溶媒の種類や結晶化速度などの条件を検討し、多形発現によるネットワークの制御も試みる。さらにこれらの球状分子と金属との錯体結晶も合成し、それぞれのネットワーク構造の特徴を明らかにする。

4. 研究成果

1) 新規球状分子の合成

既に得られた球状分子 **1**, **2** に対する構造異性体を作成するため、前駆体となるヘテロ環状トリアミドの効率的合成を行った (図 2)。通常、このような多成分からなる化合物の合成は収率が低く単離精製が困難な場合が多いが、我々はモノマー間の反応性の違いと、ジクロロトリフェニルホスホランを用いた縮合反応を利用して、ヘテロ環状トリアミドを優先的に合成できることを見出した (論文準備中)。またこのヘテロ環状トリアミドは、ホモ環状三量体と同じくカリックス型の構造をとるため (図 3)、効率的に球状四量体に導くことができると考えられる。現在、この合成が進行中である。

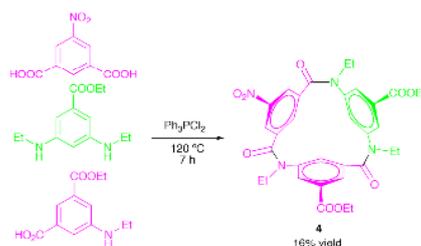
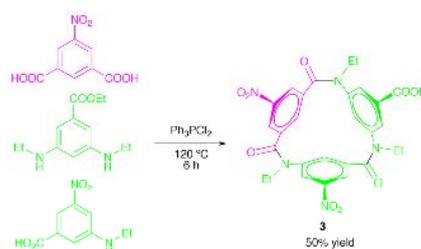


図 2

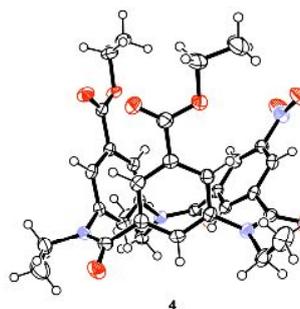


図 3

2) 球状分子を用いたナノ空間の構築
 明確な結晶構造が得られていなかった球状分子1の結晶化条件のスクリーニングを行い、単結晶(ラセミ体)についてX線構造解析を行ったところ、ゲスト分子を取り込んだ擬似結晶多形が確認された。含水結晶においては、チャンネル構造に取り込まれた水分子が一次元連鎖し、クラスターを形成していた(図4)。一方、アセトニトリル含有結晶では、アセトニトリル分子が取り込まれることにより、チャンネルの形状が変化していることがわかった。これらの構造は、球状分子のアミド酸素とゲスト分子との分子間相互作用によって安定化されていた(論文投稿中)。またランタニド金属塩と球状分子の錯体についても、結晶化条件の検討を行ったところ、ベンゼンを含む溶媒系で、前年度までとは異なる結晶構造が得られ、ベンゼンを取り込んだ新たな結晶構造の構築に成功した(図5)。これらの結果から、球状分子の分子設計と結晶化条件を適切に行うことで、弱い分子間相互作用を利用したネットワーク構造の構築が可能であることが示された。

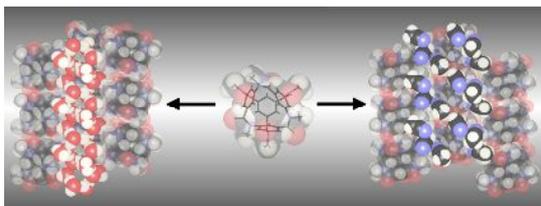


図4

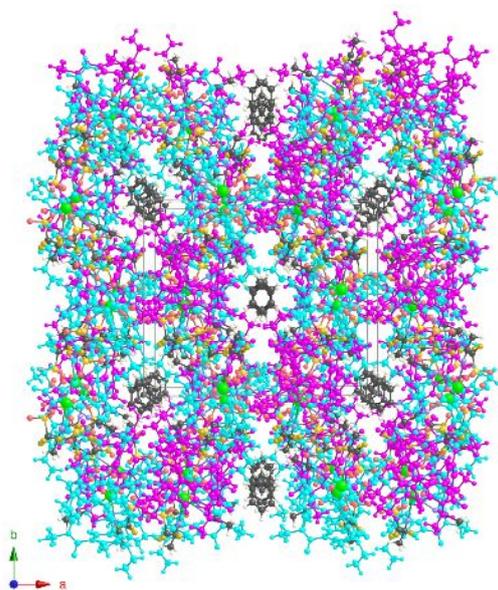


図5

現在、キラル分割した試料の結晶条件スクリーニングを行うことによって、キラルなネットワーク構造の構築を試みている。この芳香族アミド球状分子を利用したキラルナノ空間の構築と機能化は、不斉分子を選択的に

吸着する有機ゼオライトや、多様な生理活性物質の光学分割および不斉合成を可能とする新しい機能性材料の開発など、幅広い分野での応用の可能性があると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. Crystal Structure of Spherical Aromatic Amide: Pseudopolymorphs and Formation of Infinite Water Cluster in the Channel Structure, H. Masu, Y. Sagara, F. Imabeppu, H. Takayanagi, K. Katagiri, M. Kawahata, M. Tominaga, H. Kagechika, K. Yamaguchi, I. Azumaya. *CrystEngComm*, submitted

[和文総説] (計1件)

1. 特徴的なナノ構造を形成するブロック分子のデザインおよび合成(総合論文), 榎 飛雄真, 東屋 功. 有機合成化学協会誌, **2009**, *67*, 934-946

[学会発表] (計4件)

1. 球状芳香族アミドをリガンドとして用いた錯体結晶中のネットワーク構造. 榎飛雄真, 片桐幸輔, 富永昌英, 影近弘之, 東屋功. 日本化学会第90春季年会(大阪), 2010. 3. 26-29. (ポスター)
2. 球状芳香族アミド化合物を用いたネットワーク構造の構築. 榎飛雄真, 片桐幸輔, 富永昌英, 影近弘之, 東屋 功. 第18回有機結晶シンポジウム(東京), 2009. 11. 9-10. (ポスター)
3. 芳香族アミドの立体化学を利用した不斉球状分子の合成と構造解析. 榎飛雄真, 加藤貴子, 片桐幸輔, 富永昌英, 影近弘之, 東屋 功. 日本化学会第88春季年会(東京), 2008. 3. 26-30.
4. Characteristic Network Structure Constructed from Various Block-like Molecules. Masu, H.; Katagiri, K.; Tominaga, M.; Azumaya, I. XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Osaka), 2008.8.23-31. (ポスター)

[その他]

ホームページ

<http://kp.bunri-u.ac.jp/poc/research.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎 飛雄真 (MASU HYUMA)

徳島文理大学香川薬学部・助教

研究者番号: 80412394