

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655024

研究課題名(和文)新しい水素結合ネットワーク素材としての縮環マロナミド：次元制御構造構築とその応用

研究課題名(英文)Ring-Fused Malonamides as a Novel Hydrogen-bonding Motif: Construction of Supramolecular Architectures with Controlled Dimensionality

研究代表者

河合 英敏 (Kawai, Hidetoshi)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：50322798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非常に単純な化合物であるインダンジカルボキサミド誘導体が水素結合形成により強固な2次元シート構造へと集合することを利用し、その構造修飾により多様な構造の次元制御とその応用を目的として研究を行った。種々の置換様式からなる縮環マロナミドはいずれも高い信頼性で2次元シート構造へと集合し、縮環構造の幅の広さに応じシート間の重なり方が制御可能であることを明らかにした。また、両端に縮環マロナミド構造をもつ誘導体では、内部に溶媒分子を取り込んだ3次元格子構造を形成すること、さらに嵩高いトリプチセン骨格を縮環した誘導体では、シートがまるまることで1次元チューブ構造を形成することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Ring-fused malonamides with two primary amide groups, such as 2,2-indanedicarboxamides, assemble into well-defined 2D-sheet structures based on the formation of 6 to 8 hydrogen bonds per molecule. The fused ring part would be planted above and below the 2D-sheet by supporting with multiple hydrogen-bondings. The stacking manner and the interlayer distances of these sheets in crystal can be manipulated by varying the size of the fused ring, to form either interdigitated or segregated structures. Furthermore, triptycene-fused malonamides for the purpose of formation to tubular structures by rolling 2D-sheet into a cylinder due to their steric hindrance of triptycenes. We revealed their hydrogen-bonding patterns to assemble a tubular structure by powder X-ray structural analysis. This motif technique allows the ready design of crystalline materials wherein the various functionalities are situated in well-ordered arrays.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：水素結合 アミド 結晶構造 次元制御 自己集合 超分子 ナノチューブ ゲル

1. 研究開始当初の背景

ペプチドの $\alpha$ -ヘリックスや $\beta$ -シートに認められるように、よく定義された水素結合ネットワーク構造は、柔軟な材料から高次構造を自発的に形成するために必須な要素である。アミド基の水素結合特性は、このようなペプチドネットワークのみならずナイロンやポリイソプロピルアクリルアミド (pNIPAM) など高分子の機能性発現にも重要である。これらの興味深い集合特性においては、申請者が明らかにしてきたアミド基の水素結合に伴う極性誘起に基づく協同性発現効果がその一端を担っていると考えられる。

本研究に先立ち申請者は、非常に単純な化合物である 2,2-インダンジカルボキサミドが未だ報告例のない新規化合物であり、一連の誘導体が水素結合形成により強固な 2 次元シート構造へと集合することを見出している。この際、マロナミド骨格上の 2 つの 1 級アミド基は 4 級炭素を中心にお碗型に並び、上下左右の方向にそれぞれ 2 つずつの水素結合サイトからなる 1 分子あたり 8 本の水素結合形成に基づく強固なネットワーク構造を形成することを明らかにしてきた (図 1)。

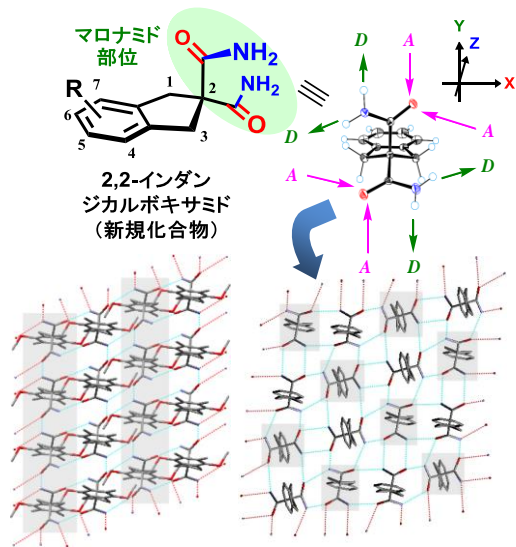


図 1. インダンジカルボキサミドにおける水素結合様式

2. 研究の目的

2 つの 1 級アミド基を有する 2,2-インダンジアミドなどの縮環マロナミド (マロン酸ジアミド) は、上下左右の方向にそれぞれ 2 つの水素結合サイトを有することで、水素結合を通じた強固な 2 次元シート構造を形成する。その 2 次元シートの上下に特定の置換基を配列させることが可能であり、また、置換基の嵩高さによって水素結合ネットワーク構造の制御が可能と考えられる。本研究では、縮環マロナミドを水素結合モチーフとして用い、種々の置換基導入により構造の次元制御 (0 次元カプセル、1 次元ナノチューブ、

2 次元シート、3 次元多孔性格子などの構築) を行う (図 2 A~D)。また、これら次元制御された構造に基づく機能化を検討する。

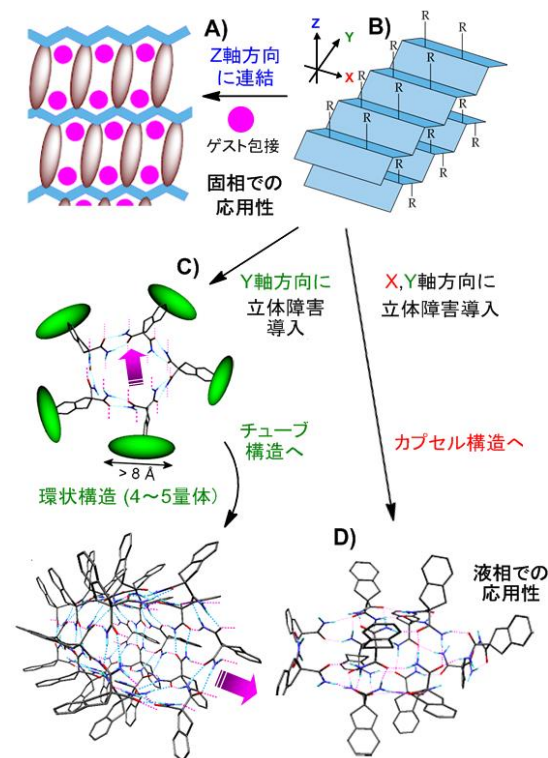


図 2. 縮環マロナミドに基づく次元制御構造の構築

3. 研究の方法

2,2-インダンジカルボキサミドの多重水素結合に基づく 2 次元シート構造形成に着目し、環サイズや嵩高さの異なる種々の縮環マロナミド分子を合成、構造修飾することにより、0~3 次元的に制御された構造体を構築する。また、X線構造解析などの測定をもとに、どのような構造的要因が集合体構造に影響を与えるか、水素結合本数・様式との相関関係とともに明らかにする。さらに得られた次元制御構造および制御因子をもとにして、機能性の付与を検討し、汎用性に富んだ新たな超分子モチーフとして確立させる。

(1) 縮環構造の異なる縮環マロナミドの集合特性調査

インダン骨格以外の縮環構造を用いた場合、XY方向への立体障害への影響だけでなく、2 つのアミド基間の角度も変化すると考えられることから、集合様式もインダンジカルボキサミドの場合と異なると予想される。そこで、縮環員数の異なる誘導体およびそのベンゾ縮環体を系統的に調査し、それぞれどのような集合体を形成する傾向があるか、その構造的要因を明らかにする。

(2) Z 軸方向での連結による 3 次元格子構造の構築

インダンジカルボキサミドにおける水素結合ネットワークの基本単位は  $7 \times 8 \text{ \AA}$  であることから、XY方向の幅がともに  $7 \times 8 \text{ \AA}$  より小さい無置換インダン骨格では、水素結合ネットワークの上下にインダン骨格が位置する2次元シート構造が形成される。これらシート構造では同一シート内のインダン骨格間に比較的大きな空間ができるが、上下のシートが互いに interdigitate 型に重なることにより空孔が埋められる (図1, 2B)。一方、Z軸方向で2分子の縮環マロナミドを連結すれば、縮環部位が柱となる3次元的格子構造が形成可能になると考えられる (図2A)。インダン骨格を連結した縮環マロナミド連結体を合成し3次元格子構造の構築およびゲスト包接能を検討する。

### (3) Y軸方向への置換基導入に基づく1次元チューブ状構造の構築

水素結合ユニットの基本単位が  $7 \times 8 \text{ \AA}$  であることを考えると、このサイズよりも高い骨格や置換基をもつ場合には2次元シート構造を保つことができなくなると予想される。すなわちインダン骨格のY軸方向に立体障害がある場合、Y軸方向へは直線的に伸長できなくなり、マロナミド部の曲率に基づく多角形構造(4,5角形)が形成されると予想した (図2C)。さらにこれら多角形構造はX軸方向(多角形に対し垂直方向)への水素結合能は保たれたままであるため、X軸方向に伸長した1次元チューブ構造が形成されると予想される。トリプチセン骨格を有する縮環マロナミドなどを合成し、固相や溶液中での集合能を検討する。

### (4) XY両方向への立体障害導入による0次元カプセル構造の構築

インダン構造において、Y方向だけでなく、X方向へも立体障害を導入した場合には、X軸への伸長も妨げられることになり、環状集合体もしくは短いチューブの末端が封鎖された0次元カプセル構造が形成されると考えた (図2D)。様々な縮環マロナミド誘導体の調査によって得られた知見を総合し、溶液中で安定に存在できるカプセル構造を開発する。

### (5) 次元制御構造を用いた機能性の開拓

上記の研究において開発された次元制御構造をもとに以下に示すような様々な機能性材料への応用を順次検討する。①機能性ユニットの秩序だった位置への配列、②次元制御された電子伝導性の発現、③ゲスト分子の内包や分離、④反応場としての利用と触媒特性の発現

## 4. 研究成果

(1) インダン芳香環上に置換基を有する各種誘導体や縮環員数の異なる誘導体 **1a**~**e**,

**2a, b**, **3a**~**e**などを合成し、X線構造解析によりその集合様式の違いを調査した。その結果、シクロプロパンジアミド **3a** 以外のいずれの誘導体においても、分子内水素結合は認められず、分子間で1分子あたり6~8本の水素結合しシート構造を形成することが確かめられた。中でも分子幅の細い **1a**~**c**, **2a**, **3b**~**e**では、それぞれの縮環部位が2つのシート間で interdigitate 型に組み合わせさせた積層構造を作る一方、分子幅の広い **1d**, **1e**, **2b**では2つのシートが分離して重なった segregate 型積層構造を形成していた。これらより、縮環マロナミド類が高い2次元シート構造形成能を持つこととその積層様式が分子幅により制御可能であることが確かめられた。 $\pi$ 平面の重なり様式については  $\text{CH} \cdots \pi$  型と  $\pi \cdots \pi$  型の両パターンが認められ、その制御については今後の検討課題といえる。

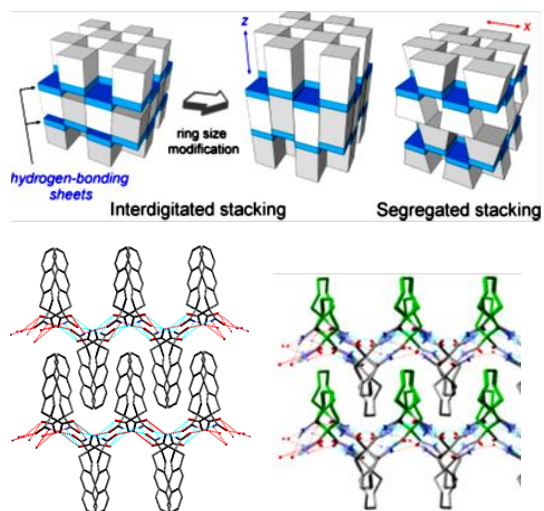
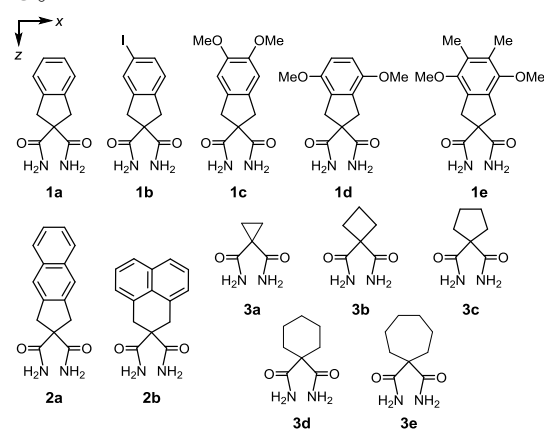


図3. 縮環マロナミド **2a** および **3e** における2次元シート構造形成能

(2) 上下のシート間を剛直な骨格(柱)で連結したテトラアミド体とすることで3次元格子構造が構築できるのではないかと考え、ヒドリダセン骨格を組み込んだ **4** では、1分子あたり12本の水素結合を形成することにより水中や有機溶媒中でも安定なハニカム状の格子構造を形成することがわかつ

た。さらに2本のアミドNH基が空孔内に張り出すことでDMSOを取り込んでいることがわかった。

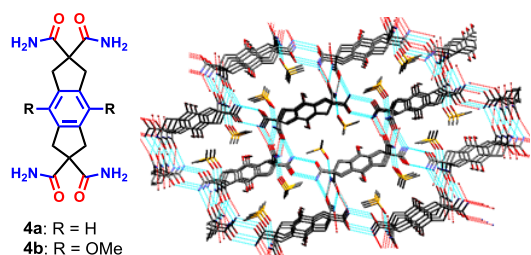


図4. ヒドリダセンテトラアミド **4b** におけるハニカム状3次元格子構造形成

(3)、インダン骨格のY軸方向に立体障害を導入することで、シートが筒状に丸まり、一次元方向にのみ伸長したチューブ状構造が形成されるのではないかと考え、Y軸方向に立体障害をもつ骨格としてトリプチセン型縮環マロナミド**5**を設計し、その合成および固相や溶液中での集合化挙動の調査を行った(図5)。種々の溶媒からの結晶成長およびゲル形成を行った結果、ブロモベンゼンやテトラヒドロフランからゲルやファイバー状の集合体を形成することがわかった。SEM観察から、幅50~100 nm、長さ数百

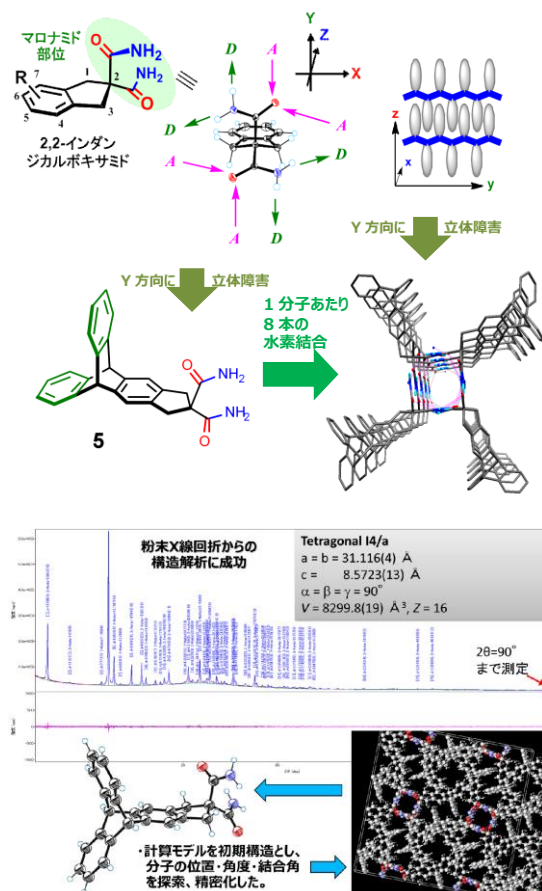
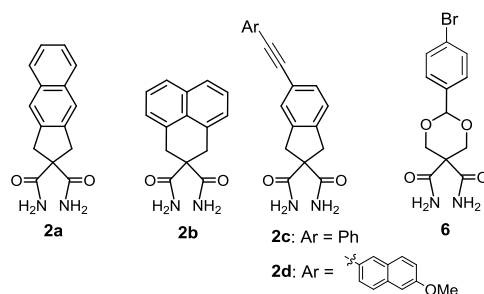


図5. 縮環マロナミドに基づくチューブ構造の設計とトリプチセン縮環マロナミド**5**の粉末X線構造解析によって明らかになったチューブ状構造とその水素結合様式

$\mu\text{m}$ のファイバー構造が観察され、目的とする強固な一次元伸長構造を形成することが確かめられた。また粉末X線構造解析により、**5**のファイバー状構造体の結晶構造の同定に成功し、この場合においても1分子あたり8本の水素結合が形成され、2分子 $\times$ 2を構成単位としたチューブ構造が形成されていることが明らかとなった。

(4) XY両方向への立体障害導入により水素結合性カプセル構造の構築が可能になると考え、より嵩高い骨格を有するピナフチル骨格を有する縮環マロナミドを合成した。その溶液中での集合体形成能についてはまだ詳細には調査できていない。種々の誘導体合成とともに今後の検討課題となった。

(5) 次元制御構造を用いた機能性の開拓として、インダン骨格のZ軸(5,6位)方向へ蛍光性発色団を導入した基質**2a-d**を合成し、その溶液中および固体中での発光特性を調査した。**2a,b**ともに固体中での発光波長領域は溶液中とほとんど変わらず、量子収率20%程度で発光することがわかった。2次元シート構造上に蛍光団が規則正しく配列していることに起因する効果と考え、今後も調査を継続していく予定である。また、より簡便な



機能性部位の導入を実現する目的でアセタール交換や鈴木カップリングにより構造修飾が可能な汎用性縮環マロナミド**6**を合成した。また、ヒドリダセンテトラアミド**4**を用いたゲスト包接能や触媒能の発現に関しては、現在検討を行っている。

このように本研究では、新たに見出した縮環マロナミドの集合特性を様々な誘導体を用いて明らかにし、1次元チューブ構造や2次元シート構造、3次元格子構造のような次元制御された構造体を構築する分子設計を実証してきた。この新しい水素結合モチーフとしての縮環マロナミドを利用し、今後も様々な機能性材料の開発を行っていきたい。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① K. Wada, T. Takeda, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki, Geometrical Remote Steric Effects in 4,5-Disubstituted-9,10-dihydrophenanthrene

- s: Expansion of Prestrained C9–C10 Bond in Di(spiroacridan) Derivatives, *Chem. Lett.*, 査読有, vol. 42, 2013, 1194-1196, DOI: org/10.1246/cl.130502.
- ② T. Takeda, Y. Uchimura, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuki, Hexaphenylethanes with an ultralong C-C bond: Expandability of the C-C bond in highly strained tetraarylpyracenes, *Chem. Lett.*, 査読有, vol. 42, 2013, 954-962, DOI: org/10.1246/cl.130598.
- ③ M. Miura, H. Chiba, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, S. Suzuki, K. Okada, T. Suzuki, Stable Neutral Radicals Based on the Polyazaacene Skeleton that Exhibit High Electrochemical Amphotericity, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, vol. 53, 2012, 6561-6562, DOI: org/10.1016/j.tetlet.2012.09.095.
- ④ H. Kawai, D. Hosoda, Assembly of Robust Two Dimensional Sheet Structures from Crystalline Ring-Fused Malonamides via Cooperative Hydrogen Bonding of Amide Groups, *CrystEngComm*, 査読有, vol. 14, 2012, 5717-5719, DOI: 10.1039/C2CE26003D.
- ⑤ H. Sugino, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, Molecular Gyroscope with a trans-Cyclohexane-1,4-diimine Rotor Unit: Isolation and Characterization of a Geometric Isomer as a Formal Intermediate of Hindered Rotation, *Chem. Lett.*, 査読有, vol. 41, 2012, 79-81, DOI: 10.1246/cl.2012.79.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 河合英敏, インダンジカルボキサミドに基づくシート構造およびチューブ構造の構築とその結晶構造, 第22回有機結晶シンポジウム, 2013. 10. 31, 札幌
- ② 高田知伸, 河合英敏, トリプチセン縮環マロナミドが形成するチューブ状構造: X線構造解析により明らかになった水素結合様式, 第24回基礎有機化学討論会, 2013. 9.5, 東京都豊島区
- ③ 高田知伸, 河合英敏, トリプチセン縮環マロナミドの水素結合ネットワーク形成による1次元伸長構造への自己集合, 日本化学会第93春季年会, 2013. 3.23, 草津
- ④ 河合英敏, アミド基の協同性を利用した超分子および次元制御構造の構築, 2012 高分子・ハイブリッド材料研究センター (PHyM) 若手フォーラム, 2012. 12. 21, 仙台
- ⑤ 河合英敏, 縮環マロナミドを水素結合モチーフとする次元制御構造の構築, 第23回基礎有機化学討論会, 2012. 9. 21, 京都
- ⑥ 河合英敏, インダンジカルボキサミドを水素結合モチーフとする次元制御構造の構築, 第72回応用物理学会学術講演会, 2011. 8. 30, 山形

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 英敏 (KAWAI, Hidetoshi)  
東京理科大学・理学部第一部化学科・准教授  
研究者番号 : 50322798

### (2) 研究分担者

鈴木 孝紀 (SUZUKI Takanori)  
北海道大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号 : 70202132