

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620035

研究課題名(和文) 縮環マロナミドの配座キラリティー制御に基づく次元制御型キラル集合体の構築と応用

研究課題名(英文) Construction of Dimensional-controlled Structures based on Conformational Chirality Control in Ring-fused Malonamides

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：2,2-インダンジカルボキサミド類はアミド基間の水素結合形成により強固な二次元シート構造へ集合する。本研究ではその縮環部にキラル構造を導入することでマロナミド部の配座キラリティーを一方に偏らせ、水素結合様式を制限することでシート間やチューブ構造に包接空間を創出することを目的とした。キラルなビナフチル縮環体において、置換基の高さに応じて、配座キラリティーの偏りがより大きくなり、さらに集合状態も二次元シート構造から一次元螺旋構造へと集合様式も変化することを見出した。また、架橋ビスマロナミドを用いた多孔質構造の構築を検討し、包接した溶媒の吸脱着が可能な誘導体を見出した。

研究成果の概要(英文)：We have found that 2,2-indandicarboxamides assembled into the robust 2D-sheet structures based on formation of eight hydrogen bonds per molecule in the solid state. These sheet structures densely stack on one another in an interdigitated manner, therefore, any cavities, in which guests could be included, were formed among these sheets. In this work, we prepared chiral ring-fused malonamides, such as binaphthalene-fused malonamides, to create inclusion crystals with chiral inclusion cavities among these sheets by biasing the conformational chirality of the malonamide moiety toward either one, and by regulating possible hydrogen-bonding patterns. We found that the substituents at the 3,3'-position of the binaphthalene moiety effect on the conformational chirality of malonamide moiety and change the assembling dimensionality from 2D-sheet to 1D-helical structures. Furthermore, we also prepared pi-bridged bis(malonamide)s to construct hydrogen-bonded pillared-layer porous frameworks.

研究分野：超分子化学、有機化学

キーワード：水素結合、クリスタルエンジニアリング、アミド、X線構造解析、キラル空間、らせん、多孔質構造、ナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

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きた(図 1、河合, *CrystEngComm.*, 2012, 5717)。この際、マロナミド骨格上の 2 つのアミド基は 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が形成される。2 次元シートの上下には縮環部が配列されるが、置換基の嵩高さに応じて互いの連結方向や水素結合数が増減することが明らかとなっている (図 1)。

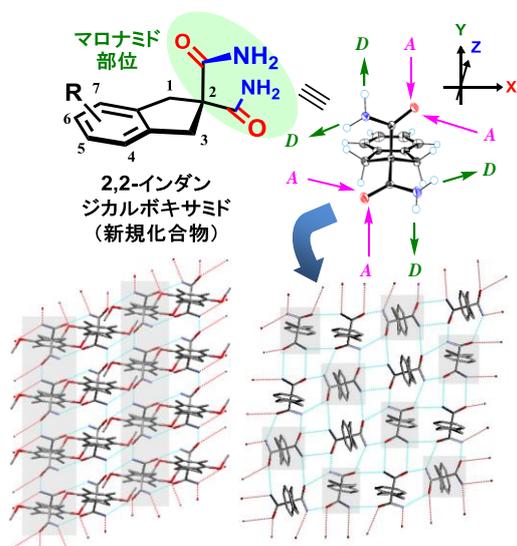


図 1. インダンジカルボキサミドにおける水素結合様式

さらにこの水素結合形成能を利用して、これまでインダン骨格部の連結 (Z 軸連結) に基づく 3 次元格子構造の構築 (図 2)、XY 軸方向それぞれへ立体障害を導入することによる 1 次元チューブ構造の形成について検討を行ってきた。中でもチューブ構造の構築では、トリプチセン誘導体においてチューブ構造が形成されることを粉末 X 線構造解析により明らかにしてきた (図 3)。

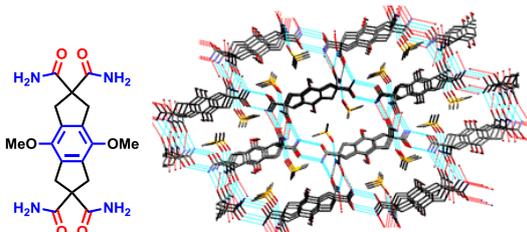


図 2. ヒドリンダセントテトラアミドにおけるハニカム状 3 次元格子構造形成

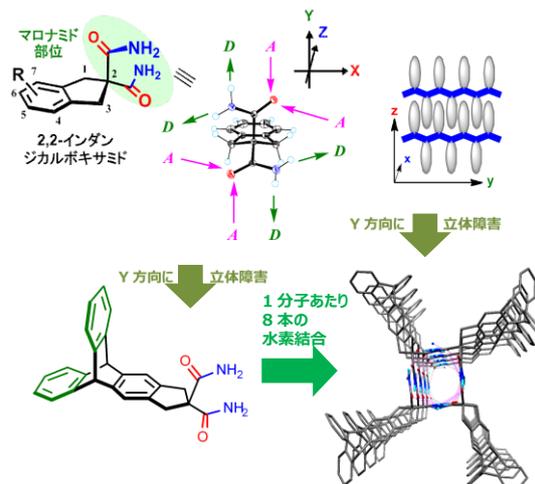


図 3. 粉末 X 線構造解析によって明らかになったトリプチセン縮環マロナミドのチューブ状構造

2. 研究の目的

先の研究において、様々な次元制御構造の構築に成功してきたものの、シート構造やチューブ構造では密に詰まった構造を形成しゲスト包接に適したサイズの空孔を形成しなかった。その要因の一つとして、マロナミドの配座キラリティー (図 4 上、 $(P) \leftrightarrow (M)$) が常に (P) と (M) となる組合せで水素結合形成することが問題だと考えた。

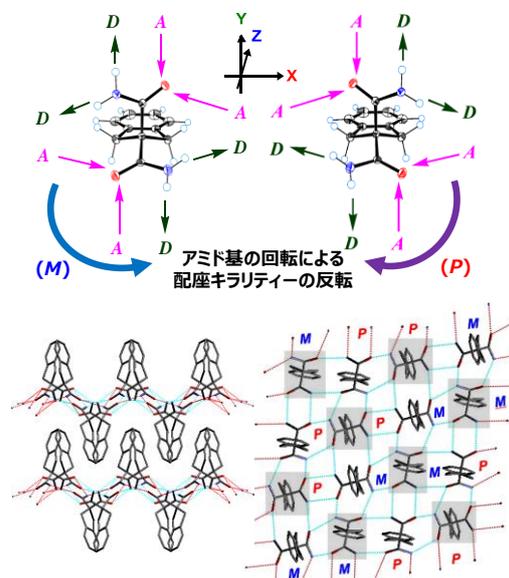


図 4. インダンジアミドの水素結合様式および配座キラリティー

そこで本研究では、縮環マロナミドの次元制御型構造構築にマロナミドの配座キラリティー制御を組み込むことで、一方の配座キラリティーに偏らせることができれば、縮環マロナミドが形成する次元制御型集合体構造に空孔を創出し、そのキラル空間 (空孔) に基づく機能性の開拓が可能になると考えた。この目的のもと、インダン骨格などの縮

環部に不斉点を導入した誘導体を合成し、その集合体形成能および機能性をラセミ体やアキラル類縁体間で比較し、本システムがもつ集合体形成能および機能性の確立を行う。

3. 研究の方法

- ① キラル部位の導入によるマロナミド配座キラリティーへの影響調査

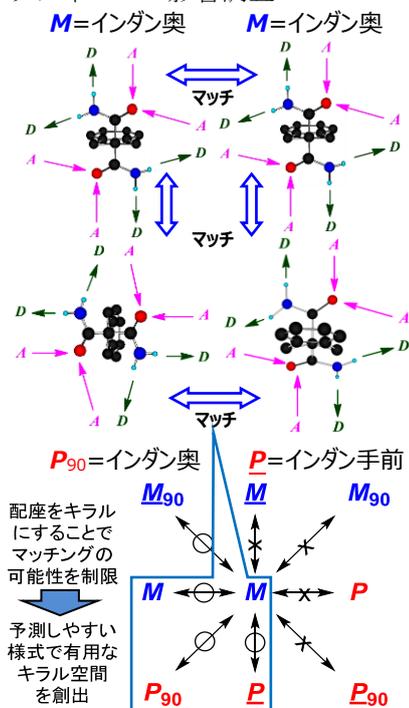


図 5

集合体を形成する際、マロナミド部分は、(M)または(P)の配座キラリティーを有し(研究目的 図4)、水素結合ドナー(D)・アクセプター(A)パターンを考えると、(M)は(M)同士で並べば水素結合可能である(図5上段)。一方、(M)と(P)では横に並ぶと水素結合配列がミスマッチとなる(図4)。しかしながら、骨格ごと90°回転した(P₉₀)では(M)と同じ水素結合パターンとなることで水素結合形成可能となる(図5左列)。また、図において(M)-体はインダン骨格が紙面奥に突き出した配座として書かれているが、インダン骨格が手前に突き出した(P)-体においては再び(M)-体とマッチした関係となる(図5右)。そこで配座キラリティーを誘起することにより水素結合形成がマッチする配座を減らし(Mに偏ればMとM₀のみの水素結合のみ可)、予測しやすい集合体形成能へ導くことを目指し、どのような骨格が配座キラリティーの偏りに有効か検証する。

- ② 配座キラリティーの導入に伴う2次元シート構造および3次元格子構造内へのキラル空孔創出

これまで調査してきた縮環マロナミド誘導体の調査から、XY方向の幅がともに水素結合ネットワーク単位である7x8Åより小さい縮環構造を持つ場合、2次元シート構造が形成され水素結合ネットワークの上下に縮環

部が位置するが、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。これは図5で示した配座キラリティーと配列の関係において、空間を充填するのに最適な組合せが採択されていることを意味する。そこでキラル部位を導入した誘導体を合成することにより、配座キラリティーに優先性を持たせることができれば、水素結合可能な配列を半数に制限し、これによりinterdigitate型に重なることを防ぎ、ゲスト包接に適したキラル空孔が形成されると期待される。これらキラル空孔の創出とゲスト包接について調査を行う。

- ③ 縮環マロナミドに基づくナノチューブの拡幅化

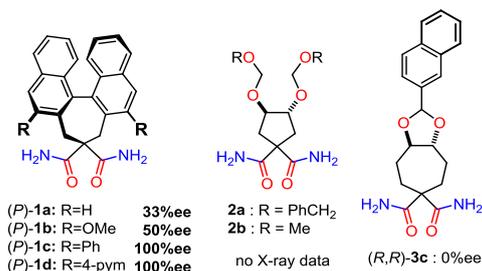
トリプチセン縮環マロナミドが形成するナノチューブ構造(図3)の内径を拡大し、親水性ゲストの内包を可能とするため、配座キラリティーの導入による集合能への影響を調査する。すなわち、これまで形成されていたナノチューブはラセミ配座に基づく小径のチューブであった。そこで、マロナミドに配座キラリティーを誘起するために縮環部位にキラル部位を導入した誘導体を合成し、そのチューブ構造に与える影響を調査する。

- ④ ゲスト分子の内包、分離および反応場としての触媒特性の発現

上述のキラル空孔が形成された場合、ゲスト分子の包接や触媒能としての応用が期待される。また、骨格によってはアミド基の一部が空孔へ張り出した構造を取りうる。アミド基の水素結合性支持基としての特性を応用し、空孔内での反応性や触媒機能についても検討を行う。

4. 研究成果

① 縮環部位に不斉点もしくは軸不斉を有する縮環マロナミド1~3を合成し、結晶中でアミド配座キラリティーに偏りは生じるか調査を行った。キラルなシクロアルカンジオール誘導体では、X線構造に適した構造が得られない、もしくは配座キラリティーに関し(P)と(M)-体を1:1で含む結晶を与えるのみであり、結晶中の配座キラリティーに関し0%eeであった。一方(P)-ビナフチル縮環体においては、1a, bにおいて複数の配座を含む結晶を与えそれぞれ33%ee, 50%eeとある程度の偏りを誘起できることが分かった(図6)。



さらに高い置換基を有するフェニル体 **1c**, 4-ピリミジル体 **1d** では一方の配座キラリティーに偏らせることに成功した(100%ee)。

(C₂₅H₂₀N₄O₂)₂·(THF)₂·cyclohexane at 123K
Orthorhombic P2₁2₁2₁

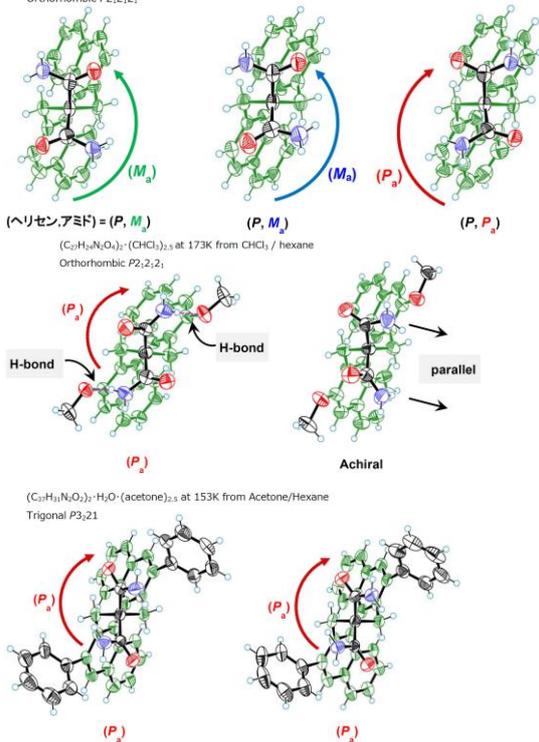


図6. ビナフチル縮環マロナミド **1a-c** における結晶中での配座キラリティーの優先性

②上記の配座キラリティーに偏りをもつキラルなビナフチル誘導体においては、結晶中に複数種の溶媒を包接した結晶構造を与えた(図7)。

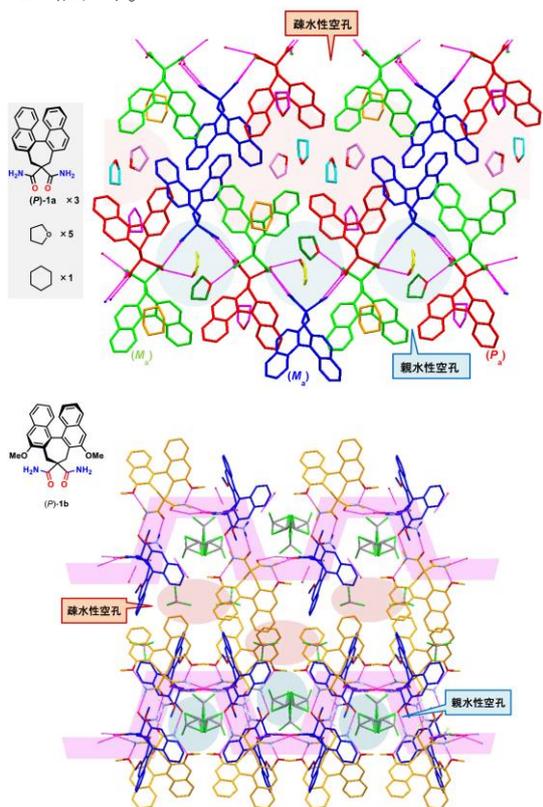


図7. ビナフチル縮環マロナミド **1a** (上) および **1b** (下) が形成するゲスト包接結晶

また、キラル体ではないが包接したゲストの脱着を目的とした検討として、 π 骨格で架橋したビスマロナミド体 **4~7** に基づく3次元多孔性構造の構築とその物性調査を行った。

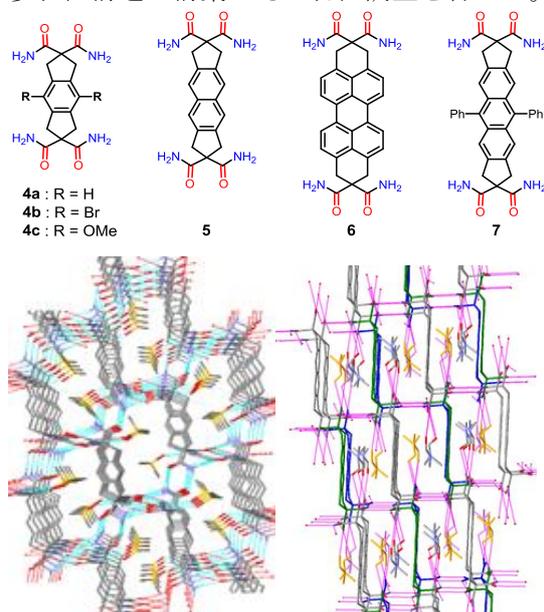


図8. π 架橋ビスマロナミド **4a**·(DMSO)₂ および **5**·(DMF)₂ の結晶構造

π 架橋ビスマロナミド **4a**·(DMSO)₂ および **5**·(DMF)₂ は溶媒分子を取り込んだハニカム構造を形成していたことから(図8)、そのゲスト吸脱着能をPXRD, TG-DTA, 比表面積測定により調査した。**4a** はDMSO以外の溶媒は吸着されないことが明らかになった。**5** はDMFが抜けるものの、格子構造が戻らないことから溶媒が抜けることでより安定な密にパッキングした構造に変っている可能性があると考えられた。結果として二つのマロナミドを架橋した**4a**, **5** では溶媒が抜けてしまうと溶媒を取り込める穴がつぶれてしまっている可能性が高いことが分かり、安定な水素結合性多孔性構造を保つには更なる(3次元的な)架橋が必要であるという指針が得られた。

④縮環マロナミドに基づくナノチューブ構造に関しては、主に2つの結果が得られた。先の①で合成したフェニル置換ビナフチル体 **1c** において、水分子を水素結合ネットワークに組み込みながら1ピッチ4分子から成る右巻きの一次元螺旋構造を形成し、その螺旋の溝に位置するアミドNH基に水素結合するように溶媒が取り込まれることを見出した(図9)。一方、マロナミド間の水素結合は4本と、母体のインダンジカルボキサミドやトリプチセン縮環マロナミドナノチューブで形成されていた8本の水素結合と比べると強度が弱いと考えられる。また、インダンジカルボキサミド誘導体において先の

トリプチセン体よりも内孔が大きく径が拡張された水素結合ネットチューブが形成されることを見出した。現在その形成条件やゲスト取り込み能について検討を行っている。

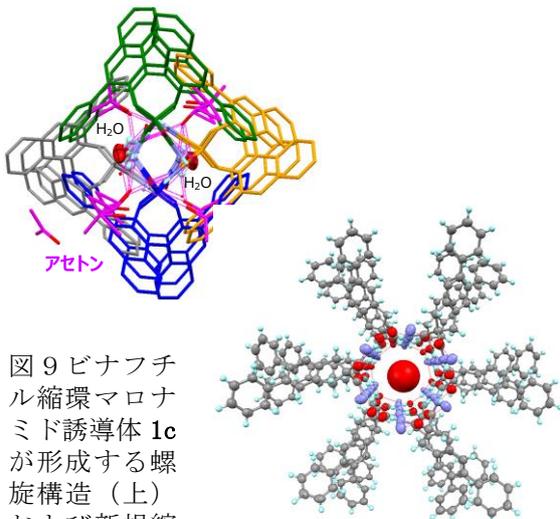


図9 ビナフチル縮環マロナミド誘導体 **1c** が形成する螺旋構造 (上) および新規縮環マロナミドナノチューブ (右) の X 線構造

④上記で得られたキラル空孔を利用した応用として、ゲスト包接が可能な (*P*)-**1c** の螺旋構造を利用し、 α , β -不飽和ケトンへの芳香族アミンの共役付加反応への触媒としての機能を調査した。すなわち反応基質となる不飽和ケトンを水素結合により螺旋ピッチ間に捕捉し活性化させることで反応が促進されると考え、2-シクロヘキセノンに対するアニリンの付加反応を検討したところ、(*P*)-**1c** を固体として添加することで反応の加速が認められることから不均一触媒として機能する可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- ① Y. Ishigaki, H. Kawai, R. Katoono, K. Fujiwara, H. Higuchi, H. Kikuchi, T. Suzuki, Bis(diarylethenyl)thiophenes, -bithiophenes, and -terthiophenes: A New Series of Electrochromic Systems that Exhibit a Fluorescence Response, *Can J. Chem.*, 査読有, vol. 95, 2017, 243-252, DOI: 10.1139/cjc-2016-0222.
- ② H. Kawai, Hydrindacenes as Versatile Supramolecular Scaffolds, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, vol. 88, 2015, 399-409, DOI: 10.1246/bcsj.20140313.
- ③ T. Suzuki, T. Takeda, E. Ohta, K. Wada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, Bis(10-methylacridinium)s as a Versatile Platform for Redox-Active Functionalized Dyes and Novel Structures, *Chem. Rec.*, 査読有, vol. 15, 2015, 280-294, DOI: 10.1002/tcr.201402073.

〔学会発表〕 (計 11 件)

- ① 清水貴広, 河合英敏, ビナフチル縮環マロナミド類の配座キラリティー制御に基づく次元制御構造の構築, 第 27 回基礎有機化学討論会, 2016. 9. 2, 広島国際会議場(広島県・広島市)
- ② 清水貴広, 河合英敏, ビナフチル縮環マロナミド類のアミド配座キラリティー制御に基づく包接結晶の設計, 日本化学会第 96 春季年会, 2016. 3. 25, 同志社大学(京都府・京都市)
- ③ 西城圭, 河合英敏, π 架橋ビスマロナミドを用いた強固な水素結合性ピラードレイヤー型格子構造の構築とそのゲスト吸脱着能, 日本化学会第 96 春季年会, 2016. 3. 25, 同志社大学(京都府・京都市)
- ④ Takahiro Shimizu, Hidetoshi Kawai, Conformational Chirality in the Hydrogen-bonded Assembly of Chiral Ring-fused Malonamides, 14th Symposium on Chemical Approaches to Chirality, 2015. 11. 18, Morito Memorial Hall (Tokyo, Shinjuku-ku)
- ⑤ 清水貴広, 河合英敏, キラルな縮環構造を有する縮環マロナミドの配座キラリティー及び集合特性, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015. 9.25, 愛媛大学(愛媛県・松山市)
- ⑥ 清水貴広, 河合英敏, 新しい水素結合モチーフとしての縮環マロナミド: 嵩高い骨格の導入によるチューブ構造への集積, 第 15 回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2014. 10. 27, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都・目黒区)
- ⑦ 西城圭, 河合英敏, 縮環マロナミド部を両端に有する π 拡張分子を用いた 3 次元格子構造の構築, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ, 2014. 10. 16, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

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

(4) 研究協力者

福島 孝典 (FUKUSHIMA Takanori)
東京工業大学・化学生命科学研究所・教授
研究者番号: 70281970

田所 誠 (TADOKORO Makoto)
東京理科大学・理学部第一部化学科・教授
研究者番号: 60249951

小野 公輔 (ONO Kosuke)
東京理科大学・理学部第一部化学科・助教
研究者番号: 30579313