

水素結合部位を有する球状芳香族アミドの合成と分子間ネット

ワークの構築

日大生産工(院) ○唐松 里帆 千葉大工(院) 榊 飛雄真
日大生産工(院) 中釜 達朗

1. まえがき

ナノサイズの空孔を有する多孔性材料は、分子の選択的取り込みや貯蔵、分離などの機能を有する点から注目されている。このような材料として無機化合物ではゼオライトなどが古くから知られている。また、有機化合物で構成された多孔性材料は、有機金属構造体 (MOF) や水素結合性有機構造体 (HOF) などが知られている。MOFは金属と有機配位子が配位結合しているため剛直なフレームワークを構築するが、柔軟性に欠けるため、多様なゲスト分子を取り込むことが比較的難しいという問題点がある。一方、HOFは有機分子間の相互作用によって構築される構造体であるため、構造に柔軟性があり細孔構造を効果的に変更できるという利点がある。しかし分子間相互作用は金属との配位結合と比べ弱いため、大きな空孔の維持が難しいという問題点がある。そこで本研究では、適度な柔軟性と強固さを併せ持つ新たな有機多孔性材料の構築を目指し、そのビルディングブロックとして球状芳香族アミド四量体 (Figure. 1) に着目した。

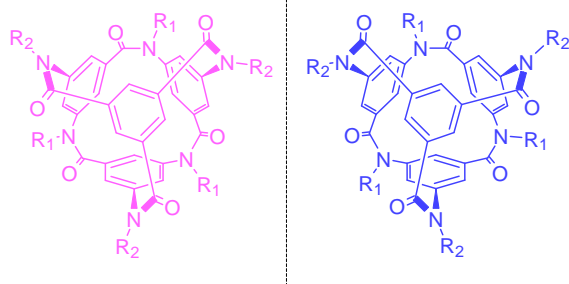


Figure. 1 本研究で目指している球状芳香族アミドの構造

2. 提案手法

本研究で基本骨格に用いる芳香族アミドは第二級では*trans*型をとるが、窒素上にアルキル基を有する第三級アミドでは*cis*型を優先的にとることが知られている。この立体特性を利用すると、環状三量体を効率的に合成することができる¹⁾。また芳香環のメタ位で結合した環

状芳香族アミド三量体にフタをするようにさらにもう一分子のモノマーを縮合させると、4つのベンゼン環と6つのアミド部位からなる球状芳香族アミド四量体が得られる。この球状芳香族アミドは内部に空孔を持つが、大きな出入口がないため分子内にゲスト分子を取り込むことはできない。しかし、結晶中で球状芳香族アミドが集積する際に、三次元的に高い分子同士の間空孔が形成され、そこに溶媒分子を取り込むことが報告されている (Figure. 2)^{2,3)}。先行研究では分子間のCH/O相互作用あるいは π/π 相互作用によって結晶中のネットワークが形成されていた。

またこの球状芳香族アミドには、アミド結合の向きに基づくキラリティーが生まれるためそれぞれのエナンチオマーを単離することが可能である⁴⁾。したがってこの化合物を適切に集合させることで、キララな多孔性構造の構築も期待できる。

これを踏まえ、本研究ではより強固なネットワーク構造を構築するために、アミド結合の一部を第二級アミドとすることで窒素上に水素結合部位を導入した球状芳香族アミド四量体を合成し、その結晶化によるネットワーク構造の構築を行う。

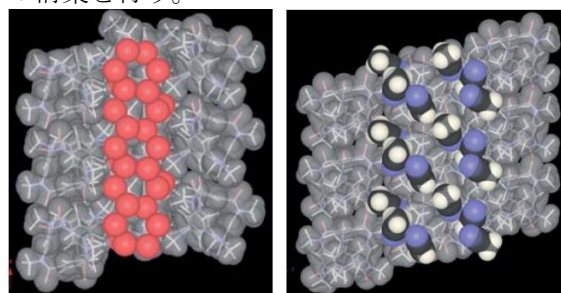


Figure. 2 球状分子のネットワーク構造：左は水分子、右はアセトニトリルを取り込んでいる

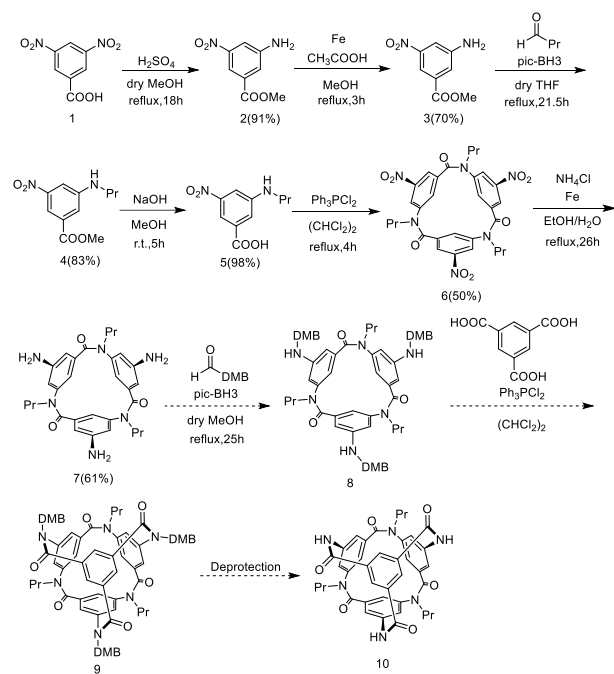
3. 実験方法および測定方法

3,5-Dinitrobenzoic acid **1**を出発原料とし、一方のニトロ基を還元し、アミノ基の窒素上置換基 (R₁) には結晶性と溶解度を考慮してプロ

Synthesis of Spherical Aromatic Amides with Hydrogen-Bonding Sites and Construction of Intermolecular Networks in crystal

Riho Karamatsu, Hyuma Masu and Taturo Nakagama

ピル基を導入したモノマーを合成した。これを環化縮合させることで環状三量体を合成した。また、残ったニトロ基を還元した後、アミノ基の保護基 (R_2) として2,4-Dimethoxybenzyl基 (DMB) を導入した。この環状三量体を1分子のトリメシン酸と縮合させることで球状芳香族アミド四量体を合成する (Scheme. 1)。



Scheme. 1 合成方法

合成した各段階の化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、高分解能質量分析 (HRMS) によって同定した。最終生成物は各種条件で結晶化を行い、得られた結晶は単結晶 X 線構造解析によって結晶構造を明らかにする。

4. 実験結果および検討

脱水したメタノールに溶解した原料 **1** に H_2SO_4 をゆっくり加え18時間還流したところ、エステル化した化合物 **2** を91%の収率で得た。次にメタノールに溶解した化合物 **2** に鉄と酢酸を加え一方のニトロ基の還元を行った。精製後、一方がアミノ基に還元された化合物 **3** を70%得た。続いて化合物 **3** をTHFに溶解させ、プロパナールと2-ピコリンボランを加えて21.5時間還流させ、化合物 **4** を83%の収率で得た。エステルを脱保護するため、水酸化ナトリウムを用いて加水分解を行い98%の収率で化合物 **5** を得た。次に環化を行うため縮合剤を加えて反応を行った⁵⁾。縮合剤にはジクロロトリフェニルホスホランを用い、化合物 **5** に対して縮合剤を2.4等量加えて4時間還流し、50%の収率で環状三

量体 **6** を得た。環状三量体 **6** のニトロ基三つをアミノ基に還元するため、鉄と塩化アンモニウムを用いて26時間還流し、環状三量体 **7** を61%の粗収率で得た。芳香族アミンは反応性が高く不安定であると考えられるため、精製を行わずに次の反応に使用した。2,4-Dimethoxybenzaldehydeと2-ピコリンボランの反応により環状三量体 **8** を48%の粗収率で得た。

現在環状三量体 **8** の合成まで成功している。今後は引き続き球状四量体 **9,10** の合成を行い、それらの単結晶作成を行う。単結晶の作成ができ次第、単結晶 X 線構造解析を行い球状分子の結晶中の様子を調査していきたいと考えている。

5. まとめ

本研究では柔軟な有機多孔性材料の新たなフレームワークの開発を目指し、球状芳香族アミド四量体の合成を行っている。現状、環状三量体 **8** の合成まで成功しているため、引き続き球状四量体の合成を行ってきたい。

先行研究では分子間の π/π 相互作用によってネットワークを構築し、溶媒を取り込んでいたが、本研究では球状芳香族アミドのアミド窒素上の一部を脱保護することで、結晶中で水素結合ができ分子間ネットワーク構造の構築が期待できる。また、球状分子はキラリティーを有するため、キラリティーを持った構造の選択的取り込みや分離などへの応用についても期待できる。

6. 参考文献

- 1) H. Kakuta, I. Azumaya, H. Masu, M. Matsumura, K. Yamaguchi, H. Kagechika, A. Tanatani, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 8254-8260
- 2) H. Masu, K. Katagiri, T. Kato, H. Kagechika, M. Tominaga, I. Azumaya, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 5143-5146
- 3) 丸山 翔, 千葉大学修士論文, **2016**
- 4) H. Masu, Y. Sagara, F. Imabeppu, H. Takayanagi, K. Katagiri, M. Kawahata, M. Tominaga, H. Kagechika, K. Yamaguchia, I. Azumaya, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 406-409
- 5) I. Azumaya, T. Okamoto, F. Imabeppu, H. Takayanagi, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 2325-2331