## メタ置換アレーン等価体への変更による分子機能改変

(信州大学) 〇藤澤将暉、北沢裕、木村睦

2022 年にビシクロ[3.1.1]へプタンがメタアレーンの生物学的等価体であることが報告され、ビシクロ[3.1.1]へプタンを用いて薬物類似体の合成および物性評価等を行ったところ薬物類似体の代謝安定性の向上とその他の類似体の性能向上の可能性があることが報告された 1,2)。この中で、ビシクロ[3.1.1]へプタンはメタ置換アレー

ンの生物学的等価体として薬物類似体の代謝安定性の向上が見出されているが、繊維を含む材料への展開はまだ進んでいない。本研究では、構造変換による新たな材料物性の発現を目指し、既存のメタ置換アレーンが原料となる化合物のベンゼン環をビシクロ[3.1.1] ヘプタン環に変更した材料を合成した。

メタ置換アレーン誘導体とビシクロ[3.1.1]へプタン 誘導体の比較を目的とし、中心骨格が異なるアミド体 1 と 2 を合成した(図 1)。合成はエチルアミンとイソフ タル酸およびビシクロ[3.1.1]へプタンジカルボン酸誘

図1 メタ置換ベンゼン1とビシクロ環化合物2

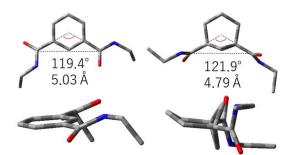


図 2 DFT 計算(B3LYP)による結合距離 角度

導体を酸クロライド化してアミド合成を行った。まず、DFT 計算を用い 2 つ化合物の結合距離と角度を見積もった(図 2)。1 の結合角は 119.4°に対し 2 は 121.9°で、さらにカルボニル炭素同士の距離は 5.03 と

4.79Å であり、ビシクロ[3.1.1]へプタンがメタアレーンと似た結合距離・角度を持つことがわかった。また、2のアミド基は平面になく1とは異なることも予想された。そこで、1と2の融点測定および単結晶X線構造解析を行った.

1 は融点 146°Cであったのに対し、2 は融点 207°Cを示し、ビシクロ[3.1.1]〜プタンへの変更 によって融点が上昇した。融点の違いを考察するため、単結晶 X 線構造解析を行った。1 は直 方晶(a:24.82 Å, b:4.95 Å,c:9.76 Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90.0$ °)で二次元水素結合ネットワーク中に 5Å

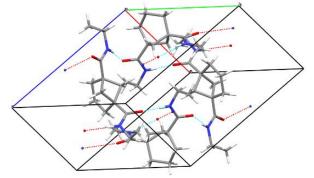


図 3 **2** の単結晶 X 線構造解析(a:10.71 Å, b:11.48 Å,c:12.39 Å, α:114.9°, β:105.6°, γ:95.0°)

程度の間隔でベンゼン環が一次元状にスタッキングした構造を持つことがわかった。一方、**2** は、図 3 に示すように三斜晶を示し、分子間で三次元状の水素結合ネットワークが形成されていた。これは、アミド側鎖の立体配置の違いによるものと考えられ、骨格の違いによって物性変化が得られることが期待できる。

発表では、屈曲型液晶およびメタアラミド誘導体での構造変更による物性変化についても報告する。

## 1) N. Frank et al., Nature, 611, 721-726 (2022); 2) T. Iida et al., JACS, 144, 21848 (2022)

Modification of Molecular Properties by changing to *m*-substituted Arene Equivalents, Masaki FUJISAWA Yu KITAZAWA, and Mutsumi KIMURA: Faculty of Textile Science and Technology & RISM, Shinshu University, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda 386-8567, Japan. Tel & FAX: 0268-21-5499, E-mail: 23fs419b@shinshu-u.ac.jp