

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) ○藤澤将暉、北沢裕、木村睦

2022 年にビスクロ[3.1.1]ヘ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、ビスクロ[3.1.1]ヘ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、ビスクロ[3.1.1]ヘ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スクロ[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スクロ[3.1.1]ヘ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スクロ[3.1.1]ヘプタンジカルボン酸誘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 4.79\AA であり、ビスクロ[3.1.1]ヘ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、ビスクロ[3.1.1]ヘ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($a:24.82\text{\AA}$, $b:4.95\text{\AA}$, $c:9.76\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90.0^\circ$)で二次元水素結合ネットワーク中に 5\AA 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。

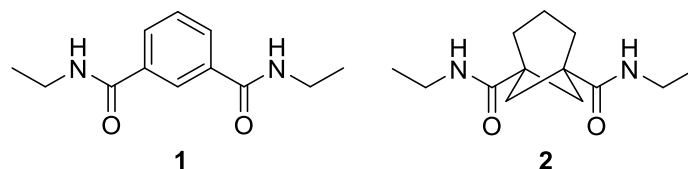
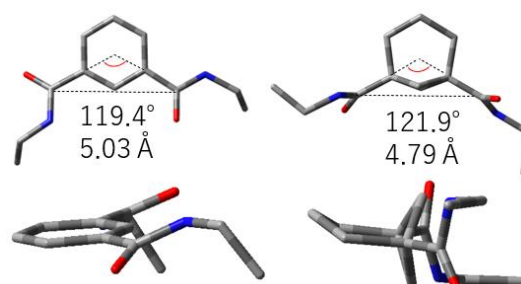
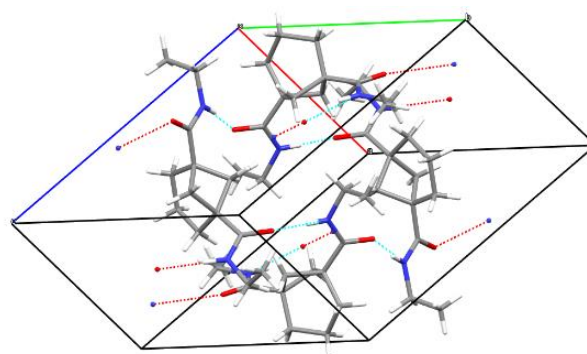
図 1 メタ置換ベンゼン **1** とビスクロ環化合物 **2**

図 2 DFT 計算(B3LYP)による結合距離・角度

図 3 **2** の単結晶 X 線構造解析($a:10.71\text{\AA}$, $b:11.48\text{\AA}$, $c:12.39\text{\AA}$, $\alpha:114.9^\circ$, $\beta:105.6^\circ$, $\gamma:95.0^\circ$)

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