

(様式 1-1)

提出日：2026 年 5 月 8 日

2025 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

研究成果報告書

(1) 事業名

MicroED

(2) 研究代表者

氏名：岡本 昭子

所属機関名・部局名・職名：東京農工大学大学院・工学府応用化学専攻・講師

(3) 研究課題名（申請時に記載したものと同一課題名を記入してください。）

共平面的に芳香環が集積したナフタレンジケトン類縁体群の結晶構造解析：

非古典的水素結合相互作用と分子集積構造の相関解明

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：栗栖 源嗣 教授

(研究室名：蛋白質結晶学研究室)

(5) 研究成果の概要

【背景および目的】 申請者は「芳香環が非共平面的に配置した立体構造を有するナフタレンジケトン類縁体群」の効率的合成方法を見い出している。それらの分子群の結晶中では炭素に結合した水素原子(C-H)が水素原子ドナーとして関わる水素結合である、非古典的水素結合、が頻度高く観察されるという特徴がある。キラリティーの観点で整理すると、この分子群はベンゼン環とナフタレン環をつなぐカルボニル基の、カルボニル炭素とナフタレン炭素の C-C 結合に基づく軸性キラリティを有する。しかし、溶液中では配座が相互変換しており、アキラルな分子として振る舞う。一方、結晶中では配座が固定され、ナフタレンジケトン化合物の場合、*R,R*-体、*S,S*-体が区別される。類縁体の多くは結晶空間に *R,R*-体、*S,S*-体が等量ずつ含まれる存在形態を示したが、いくつかは単一の鏡像異性体のみが存在する形態を示した。そこで申請者は系統的に設計したナフタレンジケトン類縁体群をプローブとして、その結晶空間に働く非古典的水素結合を抽出し、類縁体間で相互作用の形成方向と強さを比較・整理して、動的にアキラルな分子が分子間相互作用により配座がキラルに固定されて生じる超分子キラリティの要因の解明を目指すこととした。

【方法と結果】 2023 年度申請では、X 線結晶構造解析と MicroED を併用して、結晶構造データを効率よく獲得できた。2024 年度は対象分子を拡張し、NMR による溶液中の配座に関する知見の収集と 2023 年度測定いただいた試料のデータ解析を貴研究所の先生方に相談しながら進めた。2025 年度は 2023 年度に測定対象とした類縁体のうち、キラルな結晶を与えた類縁体に対して、比較的大きな修飾・変更を行った。具体的にはアロイル基の置換位置の変更 (ナフタレンの α -位から β -位)、 π 共役面の拡張 (ベンゼンからナフタレン、アントラセン)、アロイル基の置換基の変更である。合成した化合物群のうち、二つは X 線結晶解析による構造解析を達成し、 $P2_12_12_1$ 空間群を有するキラルな結晶を形成する分子の例を追加することができた。この化合物と比較する類縁体として、(申請者の報文により)既報の 3-ベンゾイル化体($P2_1/c$)、3-(1-ナフトイル)化体($P2_1/c$)を設定し、三つの 3-アロイル化合物の共通母骨格 2,7-ジメトキシナフタレン($P2_12_12_1$)との相互作用の相違点を整理することで有効な非古典的水素結合と分子集積の特徴との相関を明らかにした。