

フルオラス相中で機能する超分子化合物の開発 (1) —新規フルオラスレゾルシンアレーンおよびその誘導体の合成—

日大生産工 (院) ○木内 敏之
日大生産工 清水 正一・佐々木 保之

1. 緒言

フルオラスとは「親フルオロカーボン性の」という意味であり、アルカンやアルケンの水素分子を全てフッ素に置き換えたパーフルオロアルカンなどのフルオラス溶媒は、ほかの一般的な有機溶媒や水と混ざらない性質を持っている。近年、グリーン・サステイナブルケミストリーが推進されており、フルオラス溶媒はリサイクル可能な反応溶媒として、主に二相系反応用の溶媒として注目されている。しかし、最近、フルオラス溶媒の新しい利用法として、有機相と有機相あるいは有機相と他の液体試薬との間を仕切る Phase screen というコンセプトが開発された。例えば、Curran ら¹は酵素触媒によるフルオラストグを結合したラセミ体エステルの光学分割への応用を報告している。このようにフルオラス溶媒は極めて魅力的な溶媒であり、今後さらに新しい利用法が開発される可能性を秘めている。

一方、超分子化学の分野では、カリックスアレーンは分子内に疎水性空孔を持ち、有機分子や金属イオンを包接できるため、機能性分子としての利用が研究されている。しかし、これまで報告された機能性分子としてのカリックスアレーンの利用は、有機溶媒あるいは水溶媒にほぼ限られている。最近、イオン性液体中で抽出剤として機能するカリックスアレーン²が見出され、銀イオンがイオン性液体に極めて効率よく抽出されることが報告された。しかし、フルオラス溶媒中で機能する包接化合物の報告はなく、その合成は興味深い。

一般に、有機化合物の F 含量が 60wt%を越える

とその化合物はフルオラス相に効率よく分配されると考えられており、フルオラス相中で機能する包接化合物は 60wt%を越えていることが望ましい。これまでに、パーフルオロアルキル基を有するカリックスレゾルシンアレーンは、特許³として一例だけ知られているが、撥水剤としての利用を目的にデザインされた分子であり、F 含量が 60wt%未満である。また、包接化合物としての機能は研究されておらず、公開されている合成法では同族体の合成は困難である。

そこで本研究では、F 含量が 60wt%を越えるような一連のフルオラスカリックスレゾルシンアレーンを得るために、アルキル側鎖にさまざまなパーフルオロアルキル鎖を有する **1a-c** をデザインし、その合成に成功したので報告する (FIGURE 1)。

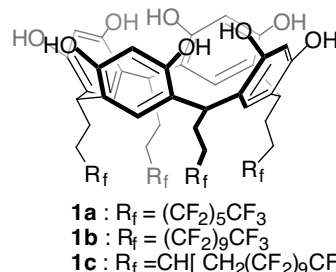
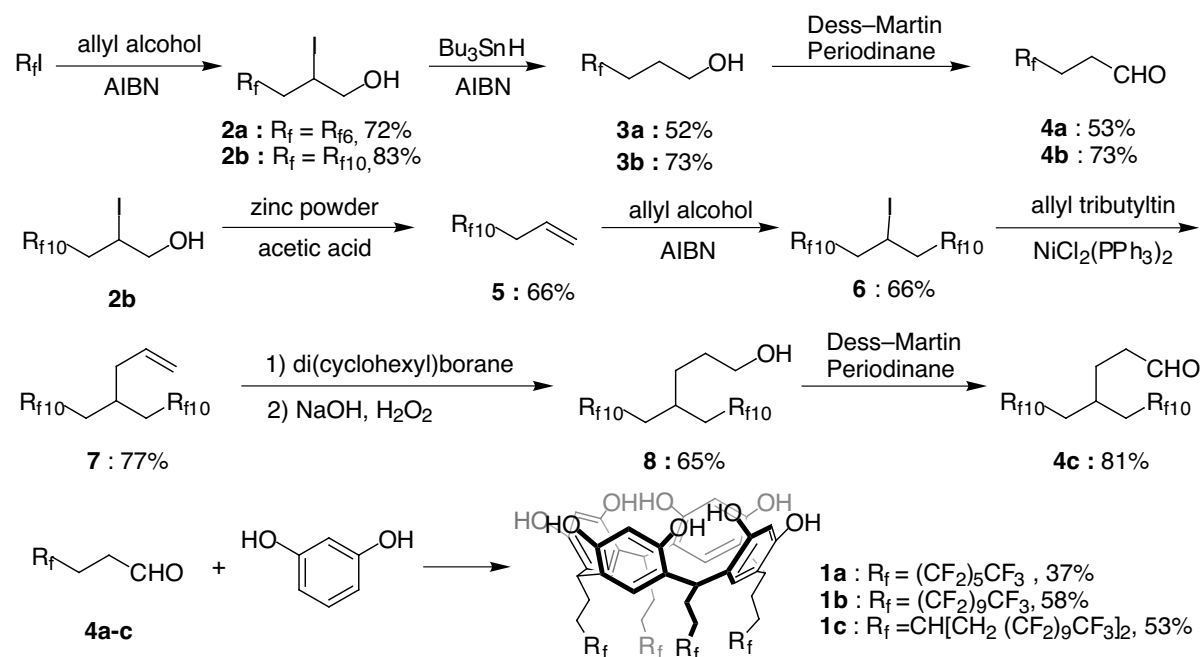


FIGURE 1. Structures of Calixresorcinarene bearing perfluorinated alkyl group.

2. 実験

既住の文献を参考にして、SCHEME 1 に示した経路で合成を行った。**1a** および **1b** の原料となるアルデヒド **4a** および **4b** は、パーフルオロアルキルヨージドのラジカル反応、脱ハロゲン化、Dess-Martin ペルヨージナンを用いた酸化反応により合成した。

SCHEME 1



2本のパーフルオロアルキル鎖が結合したアルデヒドは、**2b**の脱ハロゲン化、パーフルオロアルキルヨードとのラジカル反応、アリルトリブチルスズとのラジカルクロスカップリング反応⁴、ジシクロヘキシルボランを用いたヒドロホウ素化-酸化、Dess-Martin ペルヨージナンを用いた酸化反応により合成した。このようにして得られた**4a-c**を用いてレゾルシノールとの環化縮合により、目的化合物**1a-c**を好収率で得た。

2,8,14,20-tetrakis(3-perfluorodecylmethyl-4-perfluorodecylbutyl)pentacyclo-[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),-21,23-dodecaene-4,6,10,12,16,18,22,24-octol (1c)
¹H NMR (CD₃COCD₃/C₆F₆, 3/1 v/v, 400 MHz) δ 8.60 (br, s, 8H), 7.36 (s, 4H), 6.21 (s, 4H), 4.41 (t, *J* = 7.30, 4H), 2.64–2.26 (m, 28H), 1.76 (br, s, 8H).

3. 結果及び考察

1a および **1b** の ¹H NMR スペクトルでは、それぞれ 4.5 ppm 付近にメチレン鎖のプロトンに基づく特徴的な三重線が確認できたことから、環化縮合生成物であることが確認できた。**1a** および **1b** よりも F 含量を上げるために、パーフ

ルオロアルキル鎖の本数を増やした **1c** をデザインした。**8**, **4c** および **1c** の合成では生成物の F 含量が 60wt%を越えるため、通常の有機溶媒では溶解せず、反応が進行しなかった。そこで、反応溶媒として両親媒性溶媒のパーフルオロブチルメチルエーテル(ノベック)あるいはベンゾトリフロライドを用いることで反応が進行し、目的生成物が好収率で得られた。**1c** の ¹H NMR スペクトルでも同様に、4.5 ppm 付近にメチレン鎖のプロトンに基づく特徴的な三重線が確認できたことから、環化縮合生成物であることが確認できた。今後、**1a-c** の誘導体を合成し、各種有機溶媒/フルオラス溶媒の組み合わせにおける分配率の測定を行い、フルオラス溶媒中での包接能の検討を行う予定である。

4. 参考文献

- 1) Luo, Z.; Swaleh, S. M.; Theil, F.; Curran, D. P. *Org. Lett.* **2002**, 2585–2587.
- 2) Shimojo, K.; Goto, M. *Chem. Lett.* **2004**, 320–321.
- 3) Stirling, C. J. M.; Davis, F. G. B. Patent, **1997**, WO 9739077.
- 4) Marc, W.; Florian, S.; John, A. G. *J. Fluorine Chem.* **2003**, 45–54.