

## フルオラスレゾルシンアレーン同族体の合成とその自己組織化特性

日大生産工 (院) ○末松 有紀  
日大生産工 市川 隼人・清水 正一

## 1. 緒言

近年、水素結合や配位結合などの比較的弱い結合によって形成される分子の集合体が、個々では見られない機能を発現するために関心がもたれ、超分子化学として発展してきた<sup>1)</sup>。その中でも、レゾルシンアレーンやピロガロールアレーンなどが形成する、6量体分子カプセルへの関心は高い。これまでに報告されてきたホスト化合物や水素結合による自己組織化分子カプセルと比べて、非常に大きな空孔を持つために、より大きな分子にもその適用範囲を拡張されるなど、大きな可能性を秘めている。例えば、Reekらはレゾルシンアレーン6量体分子カプセル中に(*i-Pr*-NHC)Au(OTf)錯体を包接させ、これを触媒として反応を行った結果、閉じられた空間では触媒の活性と選択性が著しく変化することを報告した<sup>2)</sup>。具体的にはこのNHC-Au錯体を触媒として4-Phenyl-1-butyneの水和反応を行い、カプセル内の制限された空間では、Markovnikov付加した通常の水和反応物の4-phenyl-2-butanoneの他に、anti-Markovnikov付加した4-phenyl-butanalが生成することを明らかにした。さらには、水が存在しない場合にだけ得られる分子内異性化した1,2-dihydronaphthaleneも生成することを報告している。しかしながら、これら分子カプセルの応用においては、空孔内の分子の分離や分子カプセルの回収などの課題も多い。

そこで、当研究室ではより実用性のあるホスト化合物を創製するため、その補助的ツールとしてフルオラス溶媒に着目し、この溶媒中での自己組織化カプセルの応用に関する研究を行っている。グリーン溶媒として知られるフルオラス溶媒は、水とも有機溶媒とも混ざらずにフルオラス相を形成し、用いた有機溶媒の種類によっては加熱すると均一相を形成する。このような独特の性質を有していることから、プロセス開発などにおいて、大きな貢献が期待

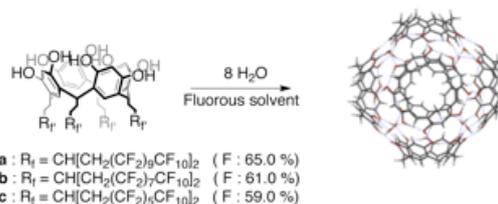
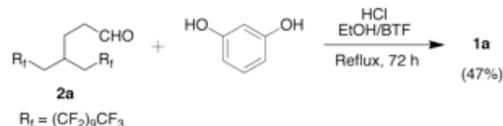


Figure 1. Structure of fluoros resorcinarene **1** and hexameric capsule **1**<sub>6</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>.

## Scheme 1



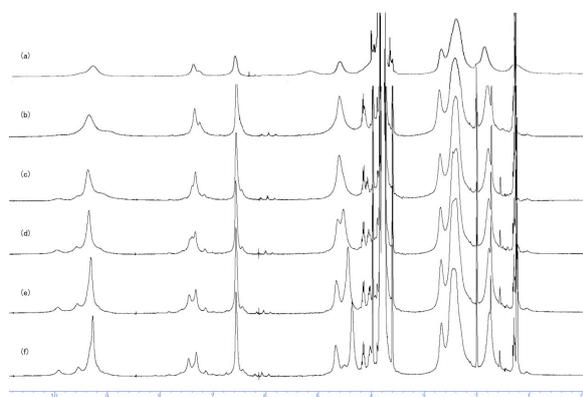
されている。当研究室では、フルオラス溶媒の特徴を活かした超分子化学の展開の一環として、これまでにスプリットポニーテール型パーフルオロアルキル鎖を有するレゾルシンアレーン**1a**を合成し、フルオラス溶媒中でも8分子の水と水素結合を介して6量体分子カプセル(**1a**)<sub>6</sub>を形成することを見出している (Figure 1)<sup>3)</sup>。また、フルオラス溶媒中では、ゲスト分子の会合定数が一般的な有機溶媒中よりも最大数百倍大きくなることと、その包接特性を利用して化合物の選択的分離が可能であることを報告した。そこで本研究では**1a**と、その同族体である**1b**、**1c**を合成し、その最適な利用法を明らかにするための基礎データとすることを目的として自己組織化特性を評価した。その結果、分子カプセル(**1a**)<sub>6</sub>が形成されているパーフルオロブチルメチルエーテル(HFE-7100)溶液にDMSO-*d*<sub>6</sub>を順次添加すると、分子カプセルと単量体が共存することが分かったので報告する。

## 2. 実験

2.1 フルオラスレゾルシンアレーン **1a**の合成  
パーフルオロデシルヨードを出発原料として、既報の合成法<sup>3)</sup>をもとに計6段階を経て、**2a**を全収率41%で得た(Scheme 1)。次いでレゾルシノールとの

## Synthesis and Self-Assembling Properties of Teflon-Footed Resorcinarene Homologues

Yuki SUEMATSU, Hayato ICHIKAWA and Shoichi SHIMIZU



**Figure 2.**  $^1\text{H}$  NMR spectra (400MHz, 300K) of **1a** and  $\text{DMSO-}d_6$  in HFE-7100 (a) **1a** /  $\text{DMSO-}d_6 = 6 / 0$ , (b)  $6 / 20$ , (c)  $6 / 40$ , (d)  $6 / 60$ , (e)  $6 / 80$ , (f)  $6 / 100$ .

環化縮合より、**1a**を収率47%で得た。

## 2.2 自己組織化分子カプセルの測定

**1a**を0.2459 gを秤取ってHFE-7100で1 mLにメスアップし、**1a**の50 mM HFE-7100溶液を調製した。この溶液 0.35 mLと、水 0.3  $\mu\text{L}$ をNMRチューブにシリンジで秤取った。これに2分間超音波を照射し、2分間静置後にさらに2分間超音波を照射することで試料溶液を調製し、 $^1\text{H}$  NMRスペクトルを測定した。続いて、この溶液に $\text{DMSO-}d_6$ を6量体分子カプセル(**1a**)<sub>6</sub>に対して10当量ずつ順次加え、同様に $^1\text{H}$  NMRスペクトルを測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 フルオラスレゾルシンアレーン **1a**の合成

各生成物の構造は $^1\text{H}$  NMR スペクトルによって確認した。**1a**のスペクトルにおいて、4.4 ppm付近にメチン架橋の水素に基づくシグナルが三重線として現れたことから、Crown型であることが確かめられた。

### 3.2 自己組織化分子カプセルの測定

HFE-7100 溶液中に極性溶媒を順次添加することで、6量体分子カプセル(**1a**)<sub>6</sub>とモノマーが共存する溶媒組成を明らかにする目的で、**1a**のHFE-7100溶液に $\text{DMSO-}d_6$ を(**1a**)<sub>6</sub>に対して10当量ずつ添加して $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した(Figure 2)。 $\text{DMSO-}d_6$ を添加していない場合(**1a** /  $\text{DMSO-}d_6 = 6 / 0$ )には、narrow rimの芳香族水素に帰属されるシグナルとメチン架橋の水素に帰属されるシグナルが、それぞれ $\delta = 7.40$  ppmと $\delta = 4.62$  ppmに認められた(Figure 2a)。これらのシグナルは、分子カプセルを形成しているレゾルシンアレーンによるシグナルである。

これに順次 $\text{DMSO-}d_6$ を添加し続け、60当量添加(**1a** /  $\text{DMSO-}d_6 = 6 / 60$ )した時点では芳香族水素のシグナルが7.40 ppmと7.33 ppmに、メチン架橋の水素のシグナルが4.62 ppmと4.49 ppmに分裂し始めた(Figure 2d)。ここで確認された新たなシグナルの出現は、分子カプセルと単量体が共存していることを示していると考えられる<sup>3)</sup>。さらに $\text{DMSO-}d_6$ を添加すると、シグナルの分裂がより明確になった(Figure 2e, 2f)。これらの添加量においては、分子カプセルよりも単量体が多く存在していることが推測される。120当量加えた時点では溶媒の相分離が起こり、サンプル溶液が混濁してしまい測定が不可能となった。

このような結果から、分子カプセル(**1a**)<sub>6</sub>が形成されているHFE-7100溶液中に $\text{DMSO-}d_6$ を順次添加すると、徐々に水素結合が切断され、分子カプセルと単量体が共存することが分かった。すなわち、これまで包接を再現性良く実現できていないピナフチルなどの嵩高いゲスト分子についても会合定数を測定できる可能性が示された。

今後は**1a**の同族体である**1b**、**1c**を合成し、これらの6量体分子カプセルと単量体が共存する系でのゲスト分子の包接実験を行い、その自己組織化特性を明らかにする予定である。

### 「参考文献」

- 1) (a) Rebek, J. Jr. "Simultaneous Encapsulation: Molecules Held at Close Range", *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, **2005**, 2068–2078. (b) Chapin, J. C.; Kvasnica, M.; Purse, B. W. "Molecular Encapsulation in Pyrogallolarene Hexamers Under Nonequilibrium Conditions", *134*, **2012**, 15000–15009.
- 2) Cavarzan, A.; Scarso, A.; Sagarbossa, P.; Strukul, G.; Reek, J. N. H. "Supramolecular Control on Chemo- and Regioselectivity via Encapsulation of (NHC)-Au Catalyst within a Hexameric Self-Assembled Host", *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2848–2851.
- 3) Shimizu, S.; Kiuchi, T.; Pan, N. "A "Teflon-Footed" Resorcinarene: A Hexameric Capsule in Fluorous Solvents and Fluorophobic Effects on Molecular Encapsulation", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6442–6445.