

六量体分子カプセルを基本モジュールとする超分子有機構造体の開発 - ビスレゾルシンアレーンを用いた Dumbbell 型構造体の調製 -

日大生産工(院) ○熊谷 拓耶

日大生産工 清水 正一

1. 緒言

超分子有機構造体 (SOFs) は、多孔質骨格を有するため、ガスの選択的吸着/分離や触媒の分野で注目を集めている¹⁾。SOFsは水素結合や分子間相互作用などの非共有結合によって自己組織化した集合体であり、その機能や構造は構成単位の化合物および官能基に依存している。そのため、構成する化合物のデザインにより様々な応用が考えられ、ここ数年で新規 SOFsの開発が盛んに行われるようになってきた。

一方、大環状化合物であるレゾルシン[4]アレーンなどのカリックス[4]アレーン類は、独自のボウル形状とupper-rimにフェノール性水酸基を持っていることから、SOFsのサブユニットとして有用であると考えられている。例えば、Atwoodら²⁾は、レゾルシン[4]アレーンとリンカー分子として1,2-ビス(4-ピリジル)エチレンを用いることで新規SOFsが得られることを報告している。これは、レゾルシン[4]アレーンのupper-rimのフェノール性水酸基がリンカー分子の窒素と水素結合することにより組織化した構造体であることを明らかにした。

また、レゾルシン[4]アレーンは、内部に疎水性の空孔を持つため、ゲスト分子を包接できるホスト化合物としても知られている。さらにレゾルシン[4]アレーンは、それ自体6分子と水8分子が自己組織化することで、六量体分子カプセル³⁾を形成する。このカプセルは、これまでのホスト化合物と比べ大きな内部空孔を有するため、より大きな分子が包接可能となった。それを利用したナノリアクター⁴⁾や分子認識などの応用についても活発に研究されているが、SOFsなどの材料としての利用を想定し、この六量体分子カプセルを研究した例は少ない。

そこで、本研究室では、この六量体分子カプセルを基本構造とした新規SOFsの開発を行っている。具体的には、二個のレゾルシン[4]アレーンのメチン架橋部同士がアルキル鎖で結合したビスレゾルシン[4]アレーンを用い、新規SOFsの構築を試みている。これは、その両端にレゾルシン[4]アレーン部位を有するため、六量体分子カプセルの構成分子として機能できることから、リンカー分子として働くものと

期待できる。本研究は、これらを用いて3次元へ展開したSOFsの構築を目指しており、今回はその両端に六量体分子カプセルを持つ“Dumbbell型”の構造体の形成を試み、期待された超分子構造が得られたので報告する。

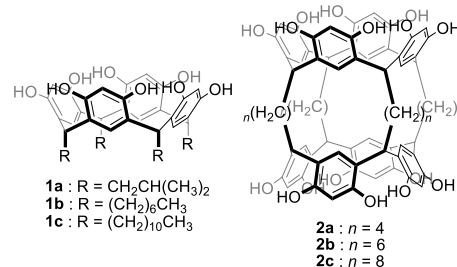


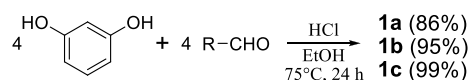
Figure 1. Structure of Resorcin[4]arene (1) and Bisresorcin[4]arene (2)

2. 実験

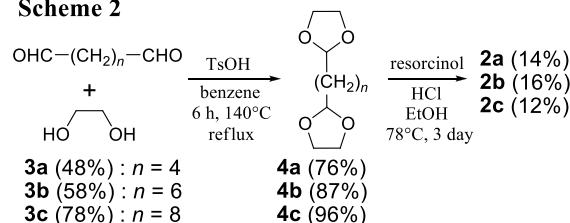
2-1. レゾルシン[4]アレーンおよびビスレゾルシン[4]アレーンの合成

既往の文献^{5, 6)}を参考にして、アルデヒドとレゾルシノールとの環化縮合反応によりメチン炭素に置換基としてイソブチル、ヘプチル、ウンデシル基が導入されたレゾルシン[4]アレーン1をそれぞれ収率86% (1a), 95% (1b), 99% (1c)で得た (Scheme 1)。また、ビスレゾルシン[4]アレーン2の合成は、原料のジオールのPCC酸化によるジオール3への変換、続くアセタール化による誘導体4、最後にレゾルシノールとの環化縮合反応を経て目的化合物をそれぞれ収率14% (2a), 16% (2b), 12% (2c)で得た (Scheme 2)。

Scheme 1



Scheme 2



2-2. Dumbbell型構造体の調製

Dumbbell型構造体の調製は、1と2を10:1のモル比でメノウ乳鉢を用いて混合し、さらに少

Development of Supramolecular Organic Frameworks with Hexameric Molecular Capsule as a Key Module

— Preparation of Dumbbell Type Structures by the Use of Bisresorcinarene —

Takuya KUMAGAI and Shoichi SHIMIZU

量の CDCl_3 を滴下し所定時間摩砕を行った。これを CDCl_3 溶液とし、その ^1H NMRスペクトルを測定することにより、生成した構造体の拡散係数を算出した。

3. 結果および考察

ビスレゾルシン[4]アレーン**2**の合成では、ジアール**3**を用いていたが、副反応のアルドール反応等により収率が向上しなかった。そこで、既往の文献⁶⁾で用いているジメトキシアセタール誘導体を参考にし、これを、1,2-エタンジオールとのアセタール誘導体**4**に置き換え、レゾルシノールとの環化縮合反応を行った。その結果、生成物の純度は向上したが、まだ収率の改善には至っていない。

次に、**1**と**2**の CDCl_3 中でのDumbbell型構造体の調製を行った。**1**は CDCl_3 中で自己組織化により六量体分子カプセルを形成することが知られている。そこで、本研究で用いる**1**と**2**をモル比10 : 1で CDCl_3 に溶解すれば、Dumbbell型構造体を形成するものと考えられ、その調製を試みた。まず、**1a**と**2c**の10 : 1混合物をメノウ乳鉢で混合し、さらに少量の CDCl_3 を滴下し、1 h摩砕した。その結果、均一な CDCl_3 溶液が得られたので、この溶液中の溶解物の拡散係数を測定するためDOSY法により ^1H NMRスペクトル測定を行った。比較のために**1**の六量体分子カプセル(**1a**)₆の拡散係数も測定した (Figure 2)。ここでは、溶液中の溶解物、すなわち構造体の拡散を測定しており、分子量が大きいほど拡散係数が小さくなる。濃度20 mMで比較すると(**1a**)₆の拡散係数は $3.01 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、(**1a**)₆についての文献値 ($3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) ⁷⁾とほぼ一致した。一方、**1a**と**2c**の10 : 1混合物では $1.98 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。この結果から(**1a**)₆よりも大きい構造体 ((**1a**)₁₀・**2c**) が形成されていると考えられる。次に、 CDCl_3 中の六量体分子カプセルに CD_3OD を添加することでカプセルが崩壊し、非常に大きな拡散係数を示すことが既に報告⁷⁾されていることから、これをDumbbell型構造体(**1a**)₁₀・**2c**でも試みた (Figure 3)。まず、(**1a**)₆に CD_3OD を添加した結果、(**1a**)₆に対して950当量添加では $5.81 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。これは、**1a**についての文献値 ($5.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) ⁷⁾とほぼ一致し、 CD_3OD 添加によりカプセルが崩壊して単量体となったことが確かめられた。一方、Dumbbell型構造体(**1a**)₁₀・**2c**が形成されていると考えられる溶液に CD_3OD を添加した結果、溶液が白濁し析出物が認められた。この白濁は100当量添加まで認められ、Fig. 3の測定値 (Δ) は、この析出物をろ過で取り除いて得られた溶液の拡散係数である。150当量添

加で(**1a**)₆とほぼ一致する拡散係数 ($2.95 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) を示し、950当量添加では**1a**の単量体とほぼ一致する拡散係数 ($5.85 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) を示したことから、析出物は**2c**と考えられる。**2**のみでは CDCl_3 に溶解しないため、**2**はDumbbell型構造体を形成することで溶解していると推測される。今後は、単結晶X線構造解析や超高分解能電子顕微鏡観察によりDumbbell型構造体の形成を確かめる予定である。さらに、Cube型のような3次元構造体や金属配位結合による金属有機構造体 (MOFs) への展開を目指す。

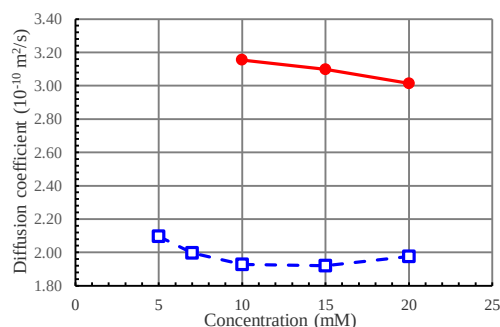


Figure 2. Diffusion Coefficient of (**1a**)₆ (●) and (**1a**)₁₀・**2c** (□) in CDCl_3 Solution at 298 K

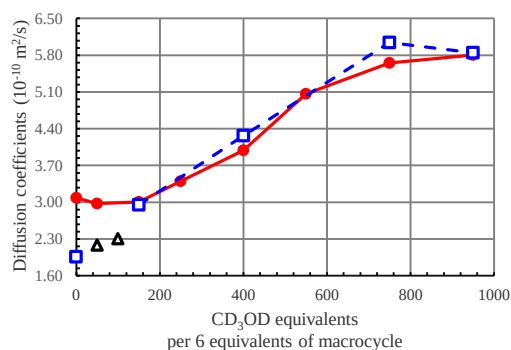


Figure 3. Diffusion Coefficient of (**1a**)₆ (●) and (**1a**)₁₀・**2c** (□, Δ) (in a 15 mM, 298 K) as a Function of the Number of Equivalents of CD_3OD Added to the CDCl_3 Solution

4. 参考文献

- 1) Tan, L. -L.; Li, H.; Tao, Y.; Zhang, S. X. -An.; Wang, B.; Yang, Y. -W. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 7027–7031.
- 2) Patil, R. S.; Kumari, H.; Barnes, C. L.; Atwood, J. L. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2304–2307.
- 3) MacGillivray, L. R.; Atwood, J. L. *Nature* **1997**, 389, 469–472.
- 4) a) Shimizu, S.; Usui, A.; Sugai, M.; Suematsu, Y.; Shirakawa, S.; Ichikawa, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 22, 4734–4737; b) Caneva, T.; Sporni, L.; Strukul, G.; Scarso, A. *RSC Adv.* **2016**, 6, 83505–83509.
- 5) Rodriguez, L. M.; Garmilla, J. O.; Kleij, A. W. *Chem. Sus. Chem.* **2016**, 9, 749–755.
- 6) Yamada, H.; Ikeda, T.; Mizuta, T.; Haino, T. *Org. Lett.* **2012**, 17, 4510–4513.
- 7) Avram, L.; Cohen, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11556–11563.