

カリックスアレーンを骨格とする超分子ナノチューブの合成

Synthesis of Supramolecular Nano-tube Derived from Calixarenes

研究代表者 九州工業大学工学部物質工学科助教授 荒木孝司

Associate Professor, Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology

Koji ARAKI

Conformationally-immobile biscalix[4]arenes were synthesized by the linkages at the upper rims with two spacers and showed the high inclusion ability for various quaternary ammonium ions and metal ions. Comparison with reference compounds established that the enhanced inclusion ability is due the cooperative action of tube-shaped calix[4]arenes.

1. 研究目的

近年、イオン伝導材料への応用や化学的情報の伝達と蓄積の興味からチャンネル構造を有するイオン伝導素子の開発が盛んに行われている。従来このようなチャンネル構造を持つイオノファーの合成は、ゲスト認識能を有する大環状ホスト分子を連結させることによって試みられてきた。例えばシクロデキストリンをエピクロロヒドリンで架橋した分子チューブや、非天然アミノ酸を含む環状ペプチドを自己組織的に配列させることによるチャンネル状の構造体が報告されている。しかしながら前者では、高分子的合成法であるため、後者では水素結合を駆動力とする多分子の会合であるため目的とする単一の長さの分子チューブを得ることは困難である。いくつかのクラウン化合物もイオンチャンネルのモデル化合物として報告されたものもあるが、構造が柔軟であるため、チャンネル構造の証拠に乏しいものもある。従って、選択的な分子、

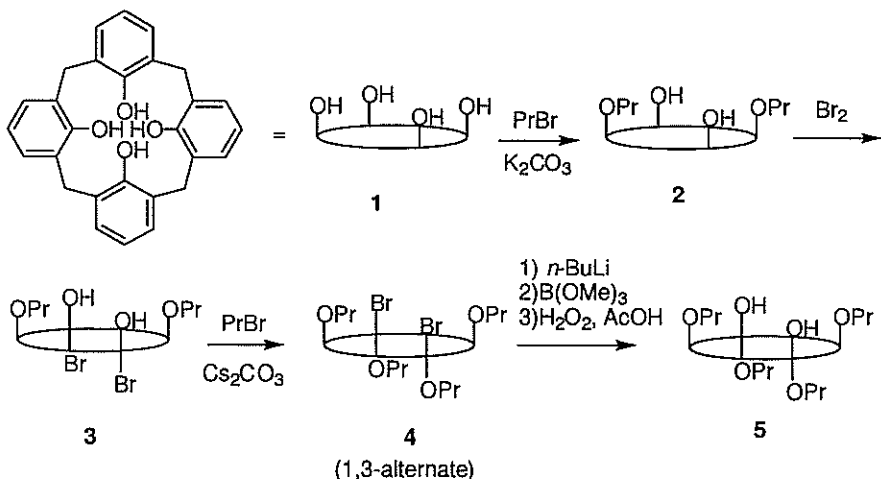
イオン認識能を有し、かつ目的とする長さの分子チューブを合成するためには、構造が剛直であり、かつ認識能が高いイオノファーを骨格として用い、これを逐次連結する手法の開発が望まれる。

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の一種である「カリックスアレーン」はこの要求を満たしており、認識能を有する分子チューブを合成するための材料として優れていると考えられる。本研究では、ベンゼン環から囲まれる π -空孔を有する環状化合物「カリックスアレーン」、一次元的に延伸したナノチューブの合成を検討した。

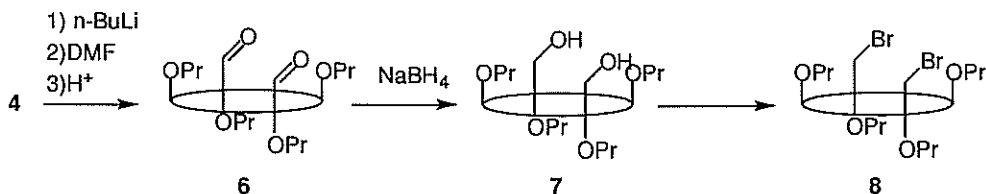
2. 研究経過

2. 1 合成

calix[4]arene (1) を出発原料として K_2CO_3 存在下 PrBr と反応させることにより dipropoxycalix[4]arene (2) を得た。Br₂ で 2 の水酸基の *p*-位をプロモ化し dibromodipropoxycalix[4]arene (3) を得た。3 を CS_2CO_3



scheme 1

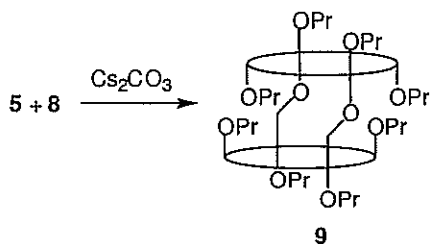


scheme 2

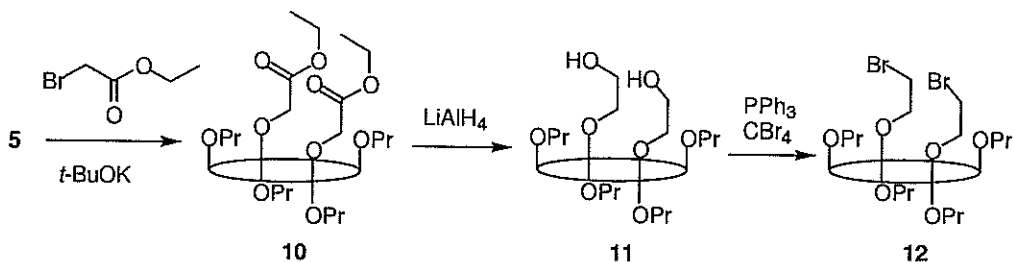
存在下 PrBr と反応させることにより di-bromotetrapropoxycalix[4]arene の 1,3-alternate 異性体 (4) を選択的に合成した。(以下の誘導体は全て 1,3-alternate 異性体である。) 4 を *n*-BuLi でリチオ化し、B(OMe)₃ と H₂O₂ で処理することによって、dihydroxytetrapropoxycalix[4]arene (5) を得た。(scheme 1)

4 を *n*-BuLi でリチオ化し、DMF と反応させ加水分解することによって、diformyltetrapropoxycalix[4]arene (6) を得た。NaBH₄ で還元し bishydroxymethyltetrapropoxycalix[4]arene (7) を得た。さらに PBr₃ と CBr₄ で処理して bisbromomethyltetra-

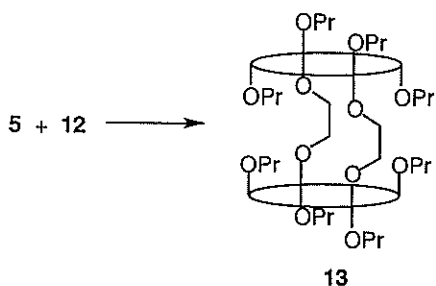
propoxycalix[4]arene (8) を得た。(scheme 2) 5 と 8 の環化により tetrapropoxycalix[4]arene の 1,3-alternate 異性体 2 分子が 2 本の CH₂O で架橋した biscalix[4]arene 誘導体 (9) を得た。(scheme 3)



scheme 3



scheme 4



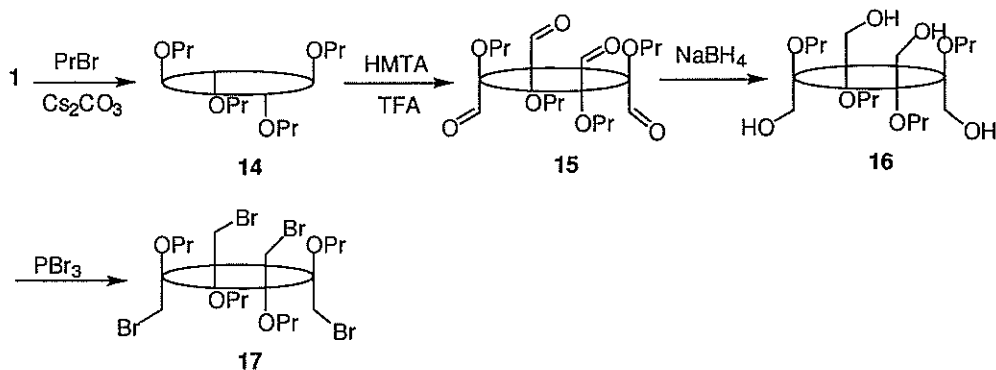
scheme 5

5 をプロモ酢酸エチルと反応させジエステル誘導体 (10) を得た後、 LiAlH_4 で還元しジオール体 (11) へ変換し、 PPh_3 と CBr_4 で処理してジプロモ体 (12) を合成した。

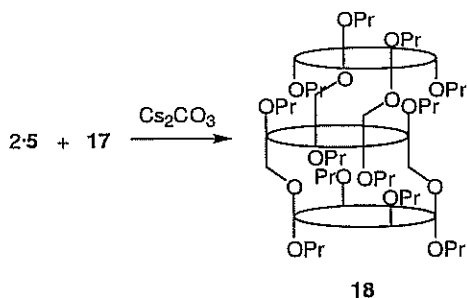
(scheme 4) 5 と 12 を反応させ、tetrapropoxycalix[4]arene の 1,3-alternate 異性体 2 分子が 2 本の $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ で架橋した bisalix[4]arene 誘導体 (13) を得た。(scheme 5)

1 を Cs_2CO_3 存在化 PrBr と反応させ tetrapropoxycalix[4]arene の 1,3-alternate 異性体 (14) を得た後、HMTA と TFA と反応させテトラホルミル体 (15) を合成した。15 を NaBH_4 で還元し、テトラヒドロキシメチル体 (16) へ変換し、 PBr_3 によって tetrabromomethyltetrapropoxycalix[4]arene (17) を得た。(scheme 6) 17 と 2 等量の 5 を反応させ、tetrapropoxycalix[4]arene の 1,3-alternate 異性体 3 分子が 2 本ずつの $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ で架橋した bisalix[4]arene 誘導体 (18) を得た。(scheme 7)

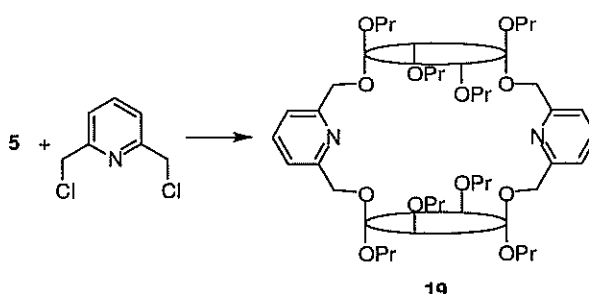
5 と 2,6-bis(chloromethyl)pyridine を反応させスペーサーに金属イオン配位部を持つビスカリックス[4]アレーン誘導体 (19) を合成した。(scheme 8)



scheme 6



scheme 7



scheme 8

2. 2 結果および考察 分子チューブの構造

合成した分子チューブ **13** と **18** について X線単結晶構造解析を行った。**13** と **18** 共に個々のカリックス[4]アレーンの 1,3-alternate 構造はほとんど変化なく保たれており、カリックス[4]アレーンのコンホメーションが剛直であることがわかる。カリックスアレーンのベンゼン環は交互に反対方向を向き、同方向を向くベンゼン環はほぼ平行であった。

分子チューブの金属イオン結合能

分子チューブ **9**、**13**、**19** について液液 2 相系抽出実験を行い、金属イオン結合能を評価した。対象化合物として **14** を用いた。**9** と **13** は **14** と比較して、 K^+ イオンに対する抽出率が減少したが、 Cs^+ と Ag^+ イオンに対する抽出率はほとんど変化しなかった。NMR の化学シフトを検討したところ、金属イオンは **9**、**13** についてはスペーサーを持たないカリックスアレーンの *p* 位炭素に挟まれて結合しており、スペーサーの酸素原子は配位に関与していない。これに対し **19** はスペーサーの窒素原子が金属イオンへの配位に関与しており、このため K^+ に対する選択性を与えたものと思われる。

Table 1. Extraction % of metal ions with calix[4]arenes at 25 °C^{a)}

	Ex%			
	$\text{Na}^{+b)}$	$\text{K}^{+b)}$	$\text{Cs}^{+b)}$	$\text{Ag}^{+c)}$
9	0	3	22	37
13	0	11	21	37
19	0	16	7	
14	0	35	26	36

a) Determined by absorption spectral changes of picrate ions in aqueous phase. Organic phase: [calixarene] = 2.50 mM, 5 ml of CH_2Cl_2 . b) Aqueous phase: [Mpic] = 0.250 mM, [MOH] = 100 mM, [MCl] = 500 mM, 5 ml of H_2O . c) Aqueous phase: [Picric acid] = 0.238 mM, AgNO_3] = 10.0 mM, 5 ml of H_2O .

3. 研究成果

カリックス[4]アレーンの 1,3-alternate 異性体からなるチューブ状の分子を合成した。内空孔に金属イオンが包接されることが明らかとなった。

4. 今後の課題と発展

合成されたチューブ分子をイオンチャンネルとして作用させるための方法の確立と機能評価が望まれる。

5. 発表論文リスト

Molecular Tubes Derived from 1,3-Alternate Isomers of Calix[4]arene, K. Araki, S. Sato, R. Yokogawa, H. Hayashida, Chem. Lett. (投稿中)