

# 柱型環状分子 Pillar[n]arene の創成と 超分子材料への展開

金沢大学理工研究域  
生越 友樹

## はじめに

空間を有した環状ホスト分子は、その構造からゲストを取り込むというホスト-ゲスト機能を示す。そのような機能から、シクロデキストリン、カリックスアレーン、ククルビツリルなど様々な環状ホスト分子が合成されてきた。その中で我々は、構造有機・ホスト-ゲスト化学の観点から前例がない柱構造という高対称性の環状分子 Pillar[n]arene を開発した (図 1)。<sup>1</sup> さらに Pillar[n]arene の反応性を利用したトポロジー・機能性分子の合成、Pillar[n]arene の正 n 角柱構造を活かした幾何学的デザインに基づく分子空間材料へと展開し、Pillar[n]arene 化学という新分野の端緒を切り拓いた。本講演では、Pillar[n]arene の開発から最新の成果について概説する。

## 柱構造という高対称性の環状分子 Pillar[n]arene の開発<sup>2</sup>

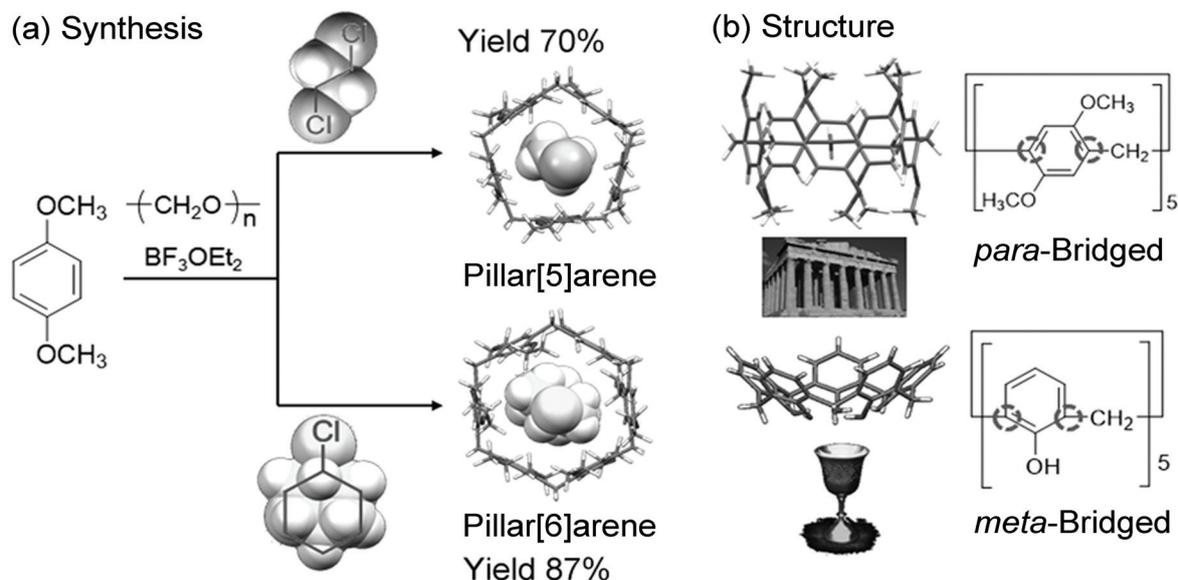


図 1. 柱型環状分子 Pillar[n]arene の (a) テンプレートによる選択合成と (b) 構造

我々は、1,4-ジメトキシベンゼンとパラホルムアルデヒドとの反応において、1,2-ジクロロエタンを溶媒とした場合、5員環分子 Pillar[5]arene が高収率で得られることを見出した (図 1 a)。<sup>2a</sup> 一般的に速度論的支配による環化反応では、環形成効率は極めて低い。一方 Pillar[5]arene では、溶媒の 1,2-ジクロロエタンが 5員環形成のためのテンプレートとして働く。そのため熱力学的支配で環化反応が進行し高収率で

Pillar[5]arene が得られた。合成の最適化により、安価な試薬から短時間（3分）で簡便な精製法（再結晶）により 70% の高収率で Pillar[5]arene が得られた。<sup>2b</sup> そのため Pillar[5]arene は 2014 年に試薬として販売され、世界中の化学者に利用される新たな鍵化合物となっている。さらに我々は、嵩高いクロロシクロヘキサンをテンプレート溶媒として用いると、6 員環 Pillar[6]arene が高収率で得られることも見出した。<sup>2c</sup> 一般にフェノールとアルデヒドを反応させると、メタ位でベンゼン環が連結した杯型カリックスアレーンが得られる（図 1b）。一方我々が合成した環状分子は、パラ位でベンゼン環が連結していることから、柱型“Pillar”である。我々は、構造有機化学の観点からも興味深い本柱型分子を Pillar[n]arene と名付けた。

### Pillar[n]arene の反応性を利用したトポロジー・機能性分子の合成<sup>3</sup>

位置選択的反応点の導入：Pillar[n]arene の上下に配するメトキシ基は、 $\text{BBr}_3$  を用いた脱保護反応により反応性フェノール基へと変換できた。メトキシ基に対して過剰量の  $\text{BBr}_3$  を反応させると、全てがフェノール基へと変換された Pillar[n]arene が得られた（図 2a）。<sup>2b</sup> 一方  $\text{BBr}_3$  の当量を調整すると、1 つのみがフェノール基である Pillar[n]arene を合成できた（図 2b）。<sup>3a</sup> 2 つ以上のフェノール基を有する Pillar[n]arene の合成において  $\text{BBr}_3$  を用いた場合、多くのコンフォーマーの形成により合成は困難であった。そこでベンゼンユニットの酸化・還元反応により、1 ユニットがフェノール基である 2 反応性 Pillar[n]arene の合成に成功した（図 2c）。<sup>3b</sup>

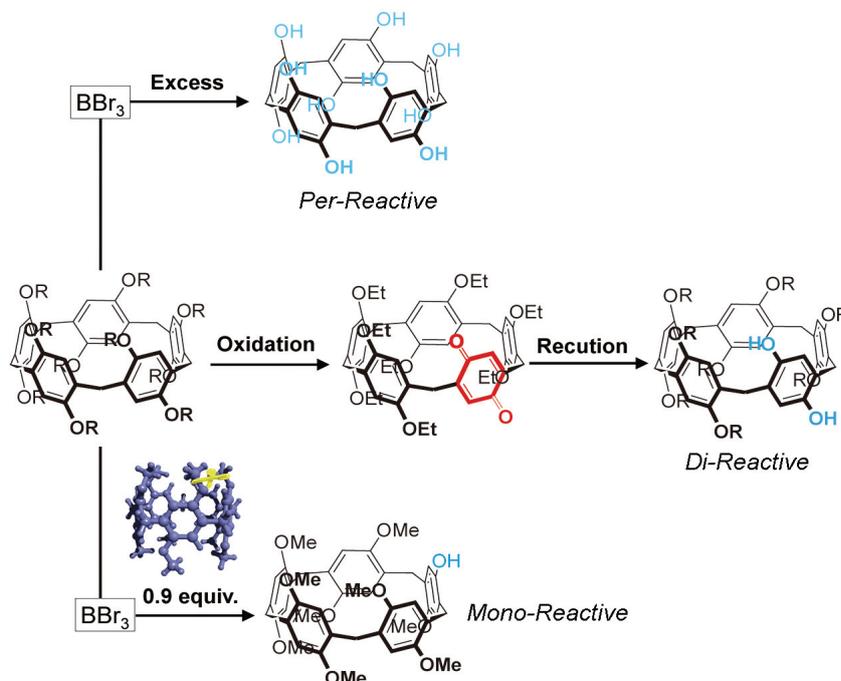


図 2. Pillar[5]arene の位置選択的な修飾

トポロジー分子：これら反応性 Pillar[n]arene を鍵化合物とし、多様なトポロジー分子の合成を行った。Pillar[n]arene はアルコキシ基の位置により、面不斉が生じる (図 3a)。<sup>3c</sup> 通常はベンゼンユニットの回転によりラセミ化が進行するが、Pillar[5]arene に嵩高いシクロヘキシル基を全置換すると、その嵩高さからベンゼン環の回転が抑制され *pS*、*pR* 体のエナンチオマーを単離できた (図 3b)。<sup>3d</sup> 2 反応性 Pillar[5]arene から得られる  $\pi$  共役骨格を導入した Pillar[5]arene においてもユニットの回転が抑制され、エナンチオマーを単離できた。<sup>3e</sup> また 2 反応性 Pillar[5]arene を利用し、異なるリング構造を 1 つの Pillar[5]arene ユニットの導入した、2 個の環を有する分子を合成した (図 3c)。そのリングが Pillar[5]arene 空孔内に包接された構造が安定であるため、ユニットの回転が抑制され、エナンチオマーを分離することができた。競争ゲストの添加より、空孔内のリングが Pillar[5]arene 空孔外に押し出され、その面不斉を動的に反転させることができた。<sup>3f</sup>

1 置換 Pillar[n]arene にゲスト部位を導入すると、Pillar[n]arene にゲスト部位が取り込まれ自己包接錯体・超分子ポリマーを形成した (図 3d)。<sup>3a</sup> 1 置換 Pillar[5]arene 同士を架橋することで、2 つの Pillar[5]arene が共同的にゲストを強く取り込むダイマーの合成にも成功した。<sup>3g</sup>

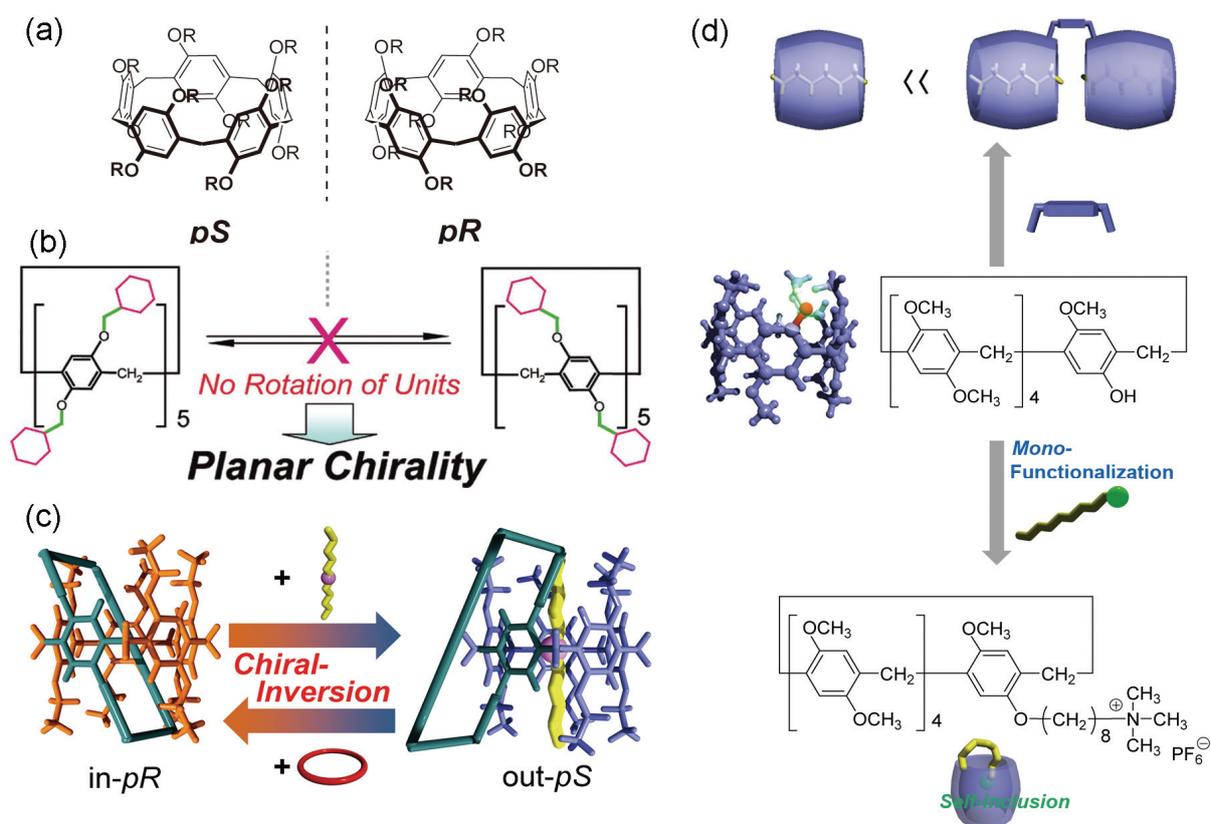


図 3. Pillar[5]arene を基にしたトポロジー分子の合成

機能性分子：全置換 Pillar[n]arene は、導入する官能基に Pillar[n]arene が被覆されるため、官能基に由来した機能を示す。例えばトリエチレンオキシド鎖を全置換した Pillar[n]arene (図 4a) は、その鎖が両親媒性のため水中で曇点を示し、錯形成により曇点を制御できた。<sup>3h</sup> オニウム基を全置換した Pillar[5]arene (図 4b) は、直鎖アルケンに酸化し、取り込まれない分岐アルケンに酸化しない、基質選択性を有した相間移動触媒として働くことを見出した。<sup>3i</sup>

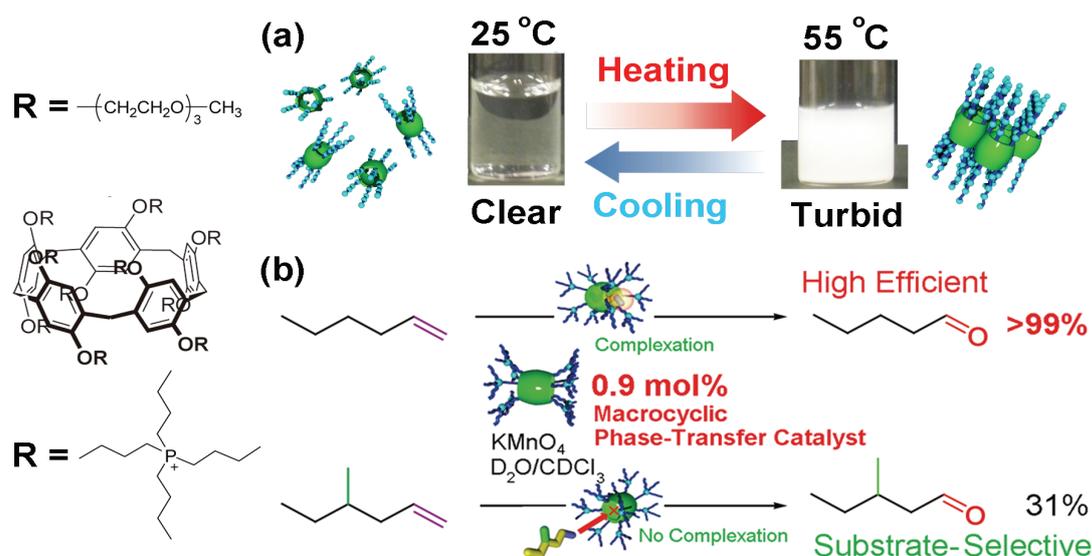


図 4. Pillar[5]arene を基にした機能性分子の合成

#### Pillar[n]arene の正 n 角柱構造を活かした幾何学的デザインによる分子空間材料<sup>4</sup>

6 角柱 Pillar[6]arene の部分酸化による 2 次元シート状集合体：Pillar[6]arene は正 6 角柱構造であるため、2 次元的にこの分子を敷き詰めることができれば 2 次元ヘキサゴナルシート構造を得ることができる。Pillar[n]arene のアルコキシ基を脱保護することで、ヒドロキノンから構成される Pillar[n]arene を得ることができる。ヒドロキノンは酸化によりベンゾキノンへと変換され、生じたベンゾキノンと残存するヒドロキノンと電荷移動錯体を形成する (図 5)。Pillar[6]arene (OH[6]) は 6 角柱構造であるために、電荷移動錯体の形成は分子間で進行し、6 角柱構造が集積化した 2 次元ヘキサゴナルシート (CT[6]) を得ることができた。モレキュラープローブ法から空孔サイズを算出した結果、モノマーの OH[6] は 4.10 Å、2 次元シート CT[6] は 4.04 Å の空孔サイズを有していた。モノマーである OH[6] の空孔サイズを有する 2 次元シート CT[6] を形成していることが分かった。さらに 2 次元シート構造を焼成して、ポラスカーボンシート PC[6] の合成を行った。モレキュラープローブ法から焼成体 PC[6] の空孔サイズを算出した結果、4.09 Å の空孔サイズを有していた。焼成後もモノマーである OH[6]、集合構造である 2 次元シート CT[6] と同様の空孔サイズを保持していることが分かった。通常は、無機の鋳型を用いてポラスカーボンは合成

されるが、今回は無機テンプレートを用いる通常の方法とは全く異なる方法論で新しいポーラスカーボンを作ることができた。<sup>4c</sup>

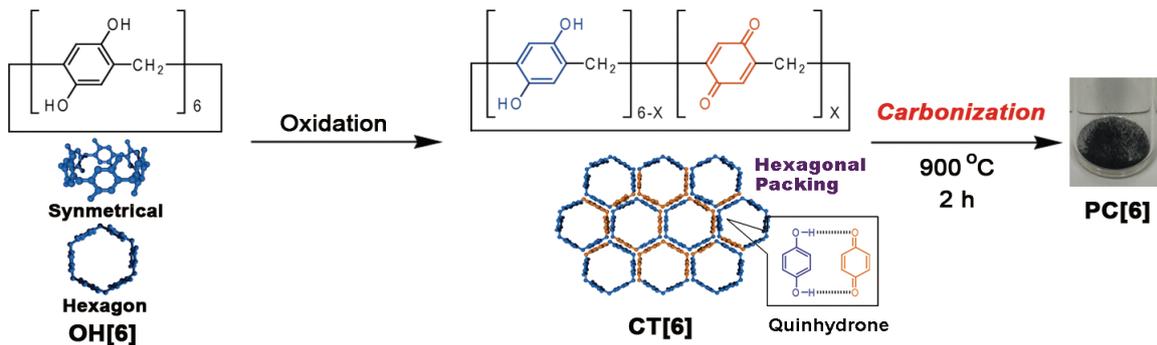


図 5. 6 角柱 Pillar[6]arene の部分酸化による 2 次元シート状集合体

6 角柱 Pillar[6]arene と 5 角柱 Pillar[5]quinone の共集合によるベシクル集合体の創製：より高次な集合体形成を目指し、フラーレン  $C_{60}$  を模倣した 3 次元ベシクル構造の形成を試みた。フラーレンは、6 角形構造の中に 5 角形構造が存在することで曲面を与え球状の構造となる。このことから 5 角柱構造の Pillar[5]arene が 6 角柱構造の Pillar[6]arene が形成する 2 次元シートに組み込まれれば、フラーレン様の球状集合体を得られると予測した (図 6)。対称性の低い 5 角柱 Pillar[5]arene が 6 角柱 Pillar[6]arene からなる 2 次元シートに組み込まれるように、5 つのベンゾキノンからなる Pillar[5]quinone を用いた。Pillar[6]arene のみもしくは過剰の場合では、6 角柱分子 Pillar[6]arene が敷き詰まることにより 6 角形の結晶が得られた。一方で Pillar[5]quinone のみもしくは過剰の場合では、ファイバー構造を形成した。一方、組成をフラーレンの比 (Pillar[6]arene : Pillar[5]quinone = 20:12) で混合すると球状の集合体を得られた。TEM 観察からも中空の球状構造が確認され、ベシクル構造を形成していることが分かった。通常ベシクル状分子は両親媒性分子の集合によって形成される。一方で本研究では、5 角形と 6 角形を混合して得られるベシクルであり、幾何学的デザインに基づく新しいベシクル形成法であるといえる。<sup>4d</sup>

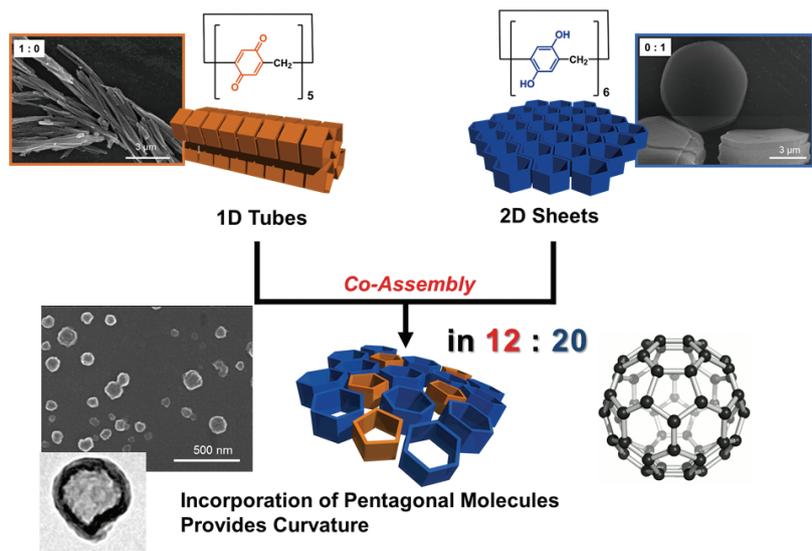


図 6. 6 角柱 Pillar[6]arene と 5 角柱 Pillar[5]quinone の共集合によるベシクル集合体

## おわりに

Pillar[n]arene は、①高収率で得ることができる、②位置選択的に官能基導入を行うことができる。これを基に様々なトポロジー・機能分子を創成することができた。また、③柱状の構造であり、正5角柱分子 Pillar[5]arene、正6角柱分子 Pillar[6]arene という Pillar[n]arene 特有の対称性を有している。このような特徴を利用することにより、2次元シート、3次元ベシクル集合構造を得ることができた。このような幾何学的なデザインに基づく集合体形成は、ナノスケールでの明確な構造体構築に向けた大きな指針になるといえる。

## 【参考文献】

- [1] Review and book on pillar[n]arenes: (a) Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7937. (b) *Pillararenes*: Ogoshi, T. Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2015. (c) Ogoshi, T.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4776. (d) Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Ogoshi, T. *Chem. Commun.* **2017**, DOI: 10.1039/C7CC01833A. (e) Murray, J.; Kim, K.; Ogoshi, T.; Yao, W.; Gibb, B. C. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, DOI: 10.1039/C7CS00095B. (f) Ogoshi, T. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2012**, *72*, 247. (g) Ogoshi, T.; Yamagishi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *86*, 312. (h) Ogoshi, T.; Yamagishi, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2961.
- [2] (a) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022. (b) Ogoshi, T.; Aoki, T.; Kitajima, K.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 328. (c) Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Akutsu, T.; Yamafuji, D.; Furuta, T.; Sakakibara, F.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5774.
- [3] (a) Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7164. (b) Ogoshi, T.; Yamafuji, D.; Kotera, D.; Aoki, T.; Fujinami, S.; Yamagishi, T. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 11146. (c) Ogoshi, T.; Kitajima, K.; Aoki, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 817. (d) Ogoshi, T.; Masaki, K.; Shiga, R.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1264. (e) Ogoshi, T.; Yamafuji, D.; Akutsu, T.; Naito, M.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8782. (f) Ogoshi, T.; Akutsu, T.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8111. (g) Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10290. (h) Ogoshi, T.; Shiga, R.; Yamagishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4577. (i) Ogoshi, T.; Ueshima, N.; Yamagishi, T. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3742.
- [4] (a) Ogoshi, T.; Takashima, S.; Yamagishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10962. (b) Ogoshi, T.; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Yamagishi, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15209. (c) Ogoshi, T.; Yoshikoshi, K.; Sueto, R.; Nishihara, H.; Yamagishi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6466. (d) Ogoshi, T.; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Yasuhara, K.; Yamagishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8064.