

分子の世界の“レゴ遊び”

—超分子合成化学の魅力—

福山 勝也

ブロック遊びで有名なLEGO（レゴ）は、様々な形状のピースを様々な組み合わせることにより、例えば“家”であったり“車”であったり、あるいは“動物”であったりと、全く異なる形状のものを、ある程度の制約の下で自在に作ることが可能である。化学合成も、フラスコやビーカーなどの中で様々な分子を組み合わせることで反応させることによって、形状、性質の全く異なる分子を作り出すものであることから、この“レゴ遊び”にも似た感覚があると言っても過言ではない。（もちろん、それなりに危険も伴う“遊び”ではあるが。）

実際、「分子の世界の“レゴ遊び”」とも言えるような、奇妙な構造を有する分子を合成する試みが数多くなされている。その代表例が“ナノキッド” [1] や“ナノカー” [2] である。“ナノキッド”は、分子式が $C_{39}H_{42}O_2$ で示される粘性のある黄色固体であるが、その構造式はまるで人が両手両脚を広げているようにも見えることから、そう呼ばれている。まさに身長約2 nmの“小人”である。また“ナノカー”は、髪の毛の太さのおよそ2万分の1の大きさの、文字通り“車”のような形状をしたもので、端の部分にサッカーボール状分子である“フラーレン”を4個結合させ、これを“タイヤ”に見立てている。しかもこの“車”は実際に金の表面をまっすぐに動くことが、走査型トンネル顕微鏡（STM）によって確認されている。

なお今回の発表の副題にもある超分子（supra molecule）とは、複数の分子が共有結合以外の弱い結合や比較的弱い分子間相互作用により秩序だって集合した化合物のことである。この超分子に分類される化合物の世界においても、例えば“ダンベル”のように両端が嵩高い形状をした棒状の分子の軸の部分に小さな“リング”状の分子を通し、その立体障害によって“リング”が抜けられないようにした形状の“ロタキサン” [3] や、5つの大きな環状の化合物が、まるでオリンピックのシンボルマークのように、潜って組み合わさった形状の“オリンピアダン” [4] など、奇妙な構造を有する分子を合成する試みが数多くなされている。

筆者は昨年度の在外研究において、自身のこれまでの研究テーマである多孔質炭素材料の細孔構造解析にも関連して、細孔の内外で親水性・疎水性が制御された新奇な多孔質炭素材料を志向した大環状超分子化合物の合成を試みることにした。

まず“Friedel-Crafts アシル化反応”により、1,3-ジメトキシベンゼン1分子に対して塩化ベンゾイル2分子を作用させて、4,6-ジベンゾイルレゾルシノールを得た（図1）。ここで得られた4,6-

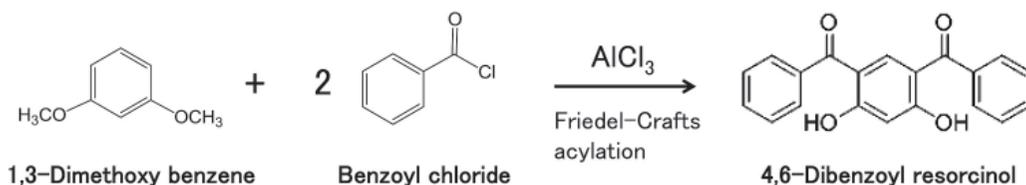


図1 Friedel-Crafts アシル化反応による4,6-ジベンゾイルレゾルシノールの合成

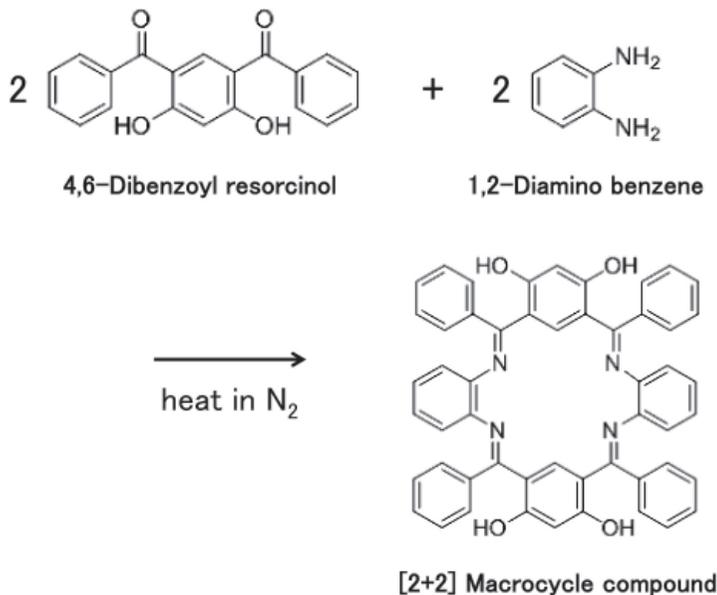


図2 シッフ塩基 [2+2] 大環状化合物合成の試み

ジベンゾイルレゾルシノール2分子に対して1,2-ジアミノベンゼンを2分子作用させて、シッフ塩基（イミン）の [2+2] 大環状化合物を合成することを試みた（図2）。しかし、様々な反応条件を検討しながら合成を試みたものの、残念ながら目的の大環状化合物を得るには至らなかった。1,2-ジアミノベンゼンで環化させるのは立体化学的に“窮屈”である可能性もあり、今後は1,2-ジアミノベンゼンを1,3-ジアミノベンゼンに換えて、より大きな

環を有する [3+3] の大環状化合物の合成を試みる予定である。また、細孔の内外の親水性・疎水性を制御する目的から、環の外側の疎水性をより高めるために、1,3-ジメトキシベンゼンのかわりにベンゼンなどを用いた合成もあわせて試みることにしている。

ところで、このシッフ塩基大環状化合物の合成を行う過程で行った核磁気共鳴（¹H-NMR）測定において、ベンゼン環の2つの水酸基（OH）に挟まれた部位の水素原子（H）のシグナルだけが、時間とともに徐々に減衰するという挙動が確認された。質量分析を行ったところ、この減衰挙動は、¹H-NMR測定の際に用いる「重水素化溶媒」のもつ重水素原子（質量数2の水素原子のことで、Dと表記）との間でC-H / C-D交換が起きていることで生じていることが示唆された。一般にベンゼン環の水素原子におけるC-H / C-D交換は、高温条件での反応や貴金属触媒の存在下で生じることが知られており [5-7]、今回のように貴金属触媒が不要で、しかも室温条件において、単に重水素化溶媒に溶解しただけで交換反応を生じることが示されたことは、極めて興味深い。ここで、得られた結果の一例を図3に示す。NMRチューブに2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドを入れ、これにエタノールアミンを触媒量加え、さらに重水素化したメタノール（CD₃OD）を加えて溶解させたところ、ベンゼン環がもつ3つの水酸基（OH）にそれぞれ挟まれた2つの水素原子（H_b）においてC-H / C-D交換が起こることが確認され、その半減期は33時間であると見積もられた。また、エタノールアミンを加えずに重水素化メタノールと重水（D₂O）を体積比1:1で混

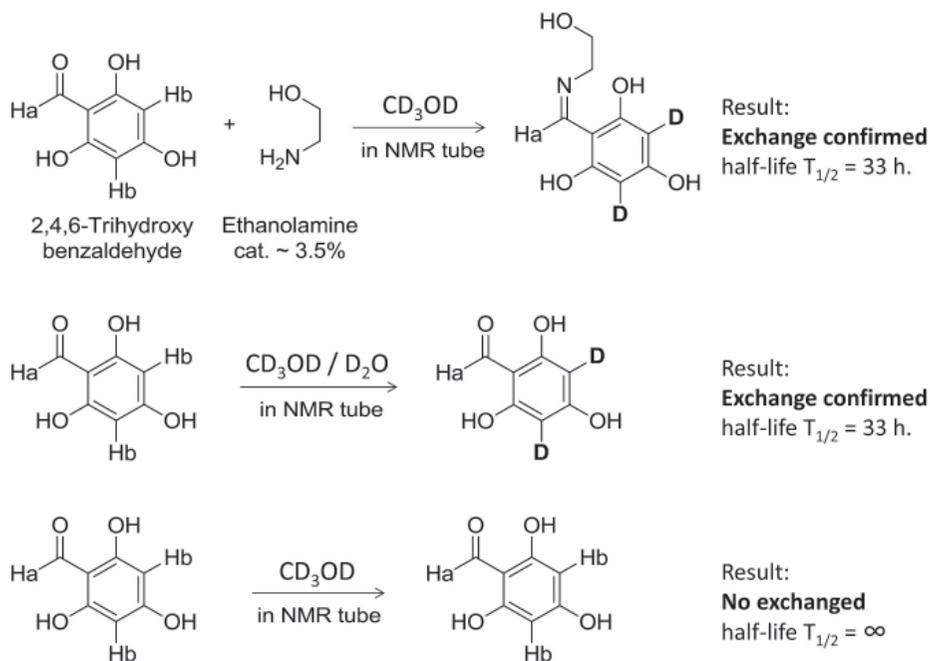


図3 2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドのC-H / C-D交換反応

合した溶媒中に2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドを溶解させたところ、同様にC-H / C-D交換が起こることが確認され、その半減期は同じく33時間であると見積もられた。一方、2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドを重水素化メタノールだけに溶解させた場合、C-H / C-D交換は確認されなかった。このことから、2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドにおいてC-H / C-D交換を生じるためには、重水素化メタノールだけでなくアミン（エタノールアミン）と反応させてシッフ塩基（イミン）とするか、あるいは重水素化メタノールと重水の混合物を用いるかのどちらかが必要であることが明らかとなった。また、水酸基（OH）とメトキシ基（OCH₃）に挟まれた水素原子や、2つのメトキシ基に挟まれた水素原子ではいずれもC-H / C-D交換が起こらないこともあわせて確認しており、現在このメカニズムについて考察しているところである。

文献

- [1] Chanteau, S. H.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8750.
- [2] Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Kelly, K. F.; Tour, J. M. *Nano Lett.* **2005**, 5, 2330-2334.
- [3] Harrison, I. T.; Harrison, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5723-5724.

- [4] Amabilino, D. B.; Ashton, P. R.; Reder, A. S.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1286-1290.
- [5] Gerhards, M.; Unterberg, C.; Schumm, S. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 7966-7975.
- [6] Price, D.; Dawkins, J. V.; Higgins, J. S. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2000**, 6, 1-11.
- [7] Ito, N.; Esaki, H.; Maesawa, T.; Imamiya, E.; Maegawa, T.; Sajiki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 278-286.