

解説

大環状ホスト・チアカリックスアレーンの分子認識とその応用

濱田 文男**

Molecular Recognition and Application in Industrial Field Based on Macrocyclic Host Thiocalixarene System

Fumio Hamada**

Abstract

Thiocalixarene (TCA), which is a macrocyclic host molecule, where benzene rings are combined with sulfur atom. TCA has unique capability such as making an inclusion compound in the cavity by non-covalent interactions such as hydrophobic, hydrogen bonding, π - π , and van der Waals interactions. Such an interaction between intra molecule or inter molecules are making beautiful 3D architecture, which is able to create intelligent molecular such as nanoscale capsules and cage structures. Those interactions play an important role in the living systems, frequently occur in supramolecular assemblies. These assemblies have great potential for selective guest encapsulation, drug delivery, transport, and catalysis in many applications, since the interior spaces can be functionalized to achieve different desirable functions. In an addition, TCA has affinity for the metal ion because of due to sulfur, which seems to be preferable for infinite intermolecular interaction in the solid state because their bridging sulfur moieties have a high affinity toward a wide range of metal ions, moreover in even the application field, metal extraction capability in especially for the platinum group metals (PGM) is so large.

1. はじめに

p-tert-ブチルフェノールと SCl_2 との逐次反応で *p*-tert-ブチルフェノールが 4 個環状に連なった *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーンが 1993 年, 曾根ら⁽¹⁾により初めて合成された. その合成収率は低く機能性の開発研究に必要な原料確保には至らなかった. 1997 年に宮野らの研究グループと (株) コスモ総合研究所との共同⁽²⁾で 2 段階反応による大量合成法が確立された. 当時, メチレン鎖で環状に連なった *p*-tert-ブチルカリックスアレーンは聖杯の形をとる有機分子として注目されていた. ちなみにキリスト教の儀式である聖餐に用いられる杯をカリスと称しラテン語では *Calix* という. カリックスアレーンとは芳香族を意味するアレーンと杯を意味するカリックスの造語であり芳香族由来で聖杯の形を有する有機分子という意味である. 杯に由来する空孔に様々な有機分子の取り込みにより包接化合物形成を行う超分子のキャンディデートである. *p*-tert-ブチルカリックスアレーンと呼称する場合と *p*-tert-ブチルを省略し単にカリックスアレーンと称する場合がある. *p*-tert-ブチルチアカリックスアレーンのチアは硫黄を意味し連結基が硫黄である

カリックスアレーンの類縁体という意味である. 図 1 と図 2 に水 3 分子を包接した 4 量体の水溶性カリックス[4]アレーンと聖杯カリスの構造をそれぞれ示す.

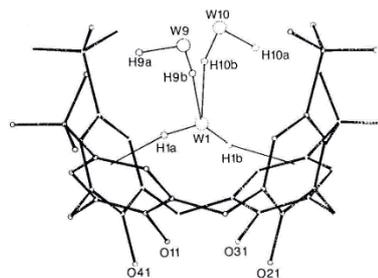


図 1 水溶性カリックス[4]アレーンが水 3 分子を包接した結晶構造⁽³⁾



図 2 聖杯カリス

2016 年 8 月 24 日受理

**秋田大学大学院理工学研究科, Graduate School of Engineering Science, Akita University

チアカリックスアレーンの機能は空孔内に有機分子を取り込み包接化合物の形成、空孔を分子フラスコと見做し、空孔内での有機合成や触媒としての機能及び空孔に薬物を取り込み局所に薬物を輸送するシステム、あるいは光応答性残基を導入しゲスト認識に伴う波長シフトによるセンシング応答など数多くの機能が報告されている⁽⁴⁾。 *p*-*tert*-ブチルチアカリックスアレーンは分子内に硫黄原子を含むことから、孤立電子対及び 3d 軌道の空軌道に由来する金属親和性及び電子の受け入れ能力で新たな結合の可能性があり、チアカリックスアレーンには無いチアカリックスアレーンに特有な機能性と反応性に由来する開発研究が可能となる。本稿においては(1)チアカリックスアレーン合成法について、(2)チアカリックスアレーン金属錯体結晶について、(3)水溶性チアカリックスアレーンの金属錯体構造について、(4)金属を介さない超分子形成について、(5)チアカリックスアレーン白金族金属に対する金属捕捉について解説する。

2. チアカリックス[n]アレーン合成法について

曾根らによるチアカリックス[4]アレーン合成法は多段階反応を経るため合成収率は低い⁽¹⁾。図3に合成ルートを示す。

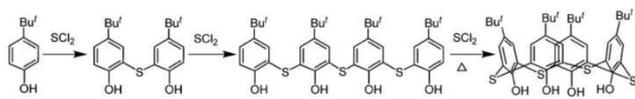


図3 曾根らによる多段階合成反応⁽¹⁾

宮野らは図4に示す方法にて *p*-*tert*-ブチルフェノールと硫黄を塩基存在下、加熱することで硫化水素の発生を伴って 4 量体の *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン(1)を反応混合物から 54%の収率を得ている⁽²⁾。6 量体(2)、8 量体(3)の生成も確認している。

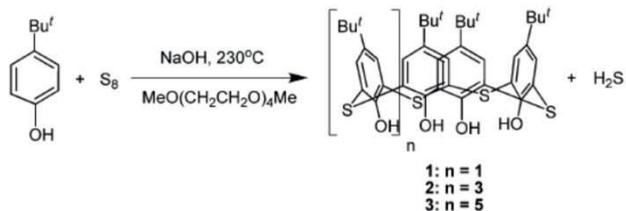


図4 宮野らによる合成法⁽²⁾

さらに宮野ら⁽⁵⁾は図5示す方法で硫黄架橋フェノール 2 量体を出発原料として環化させることで 83%の高収率で目的物を単離している。このとき条件を選ぶことで 6 量体である *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンを 5%、8 量体である *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[8]アレーンを 4%

の収率で得ている。

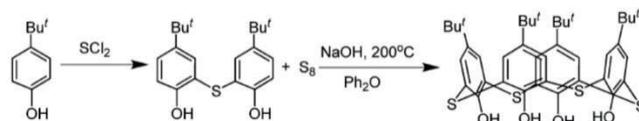


図5 2 量体からの *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンの合成⁽⁵⁾

表1 鑄型効果⁽⁶⁾

Run	Template	Yield (%)		
		TC4A	TC6A	TC8A
1	Terephthalic acid	41.9	5.2	1.6
2	Phthalic acid	64.2	0	0
3	Isophthalic acid	12.6	3.6	0.8
4	Benzoic acid	24.2	9.1	0
5	Glutaric acid	41.5	5.9	0
6	Acetic acid	13.3	10.6	0
7	Phenol	25.2	3.4	0.5
8	No template	20.7	2.0	0

Temperature: 230°C, Reaction Time: 4h, Catalyst: NaOH

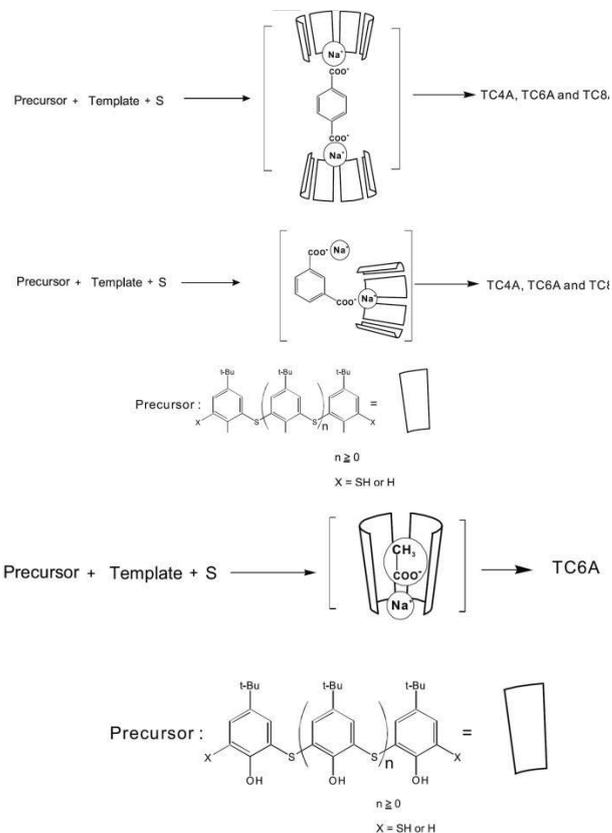


図6 近藤らによる改良合成法⁽⁶⁾

これは硫黄架橋フェノール 2 量体からの収率であり、*p*-*tert*-ブチルフェノールからの収率ではないため、さらに簡便で且つ収率の高い合成法が求められた。6, 8 量体の改良合成法については近藤⁽⁶⁾、木室ら⁽⁷⁾の報告がそれぞれある。近藤らは環サイズを制御する目的で鑄型となるテレフタル酸を用い強塩基の水素化ナトリウムの存在下、*p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーン(TC6A)を 8.8%、*p*-*tert*-ブチルチアカリックス[8]アレーン(TC8A)を 7.8%の収率で得ている。表 1 に鑄型効果を示す。近藤らの合成法を図 6 に示す。その後、木室らは *p*-*tert*-ブチルフェノールを 180 度にて 24 時間反応し非環状オリゴマーの合成を行い、反応温度を 230 度に上昇させることで環化反応に進み、5 時間の反応で *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンを 18.1%の収率で得ている。一方、24 時間反応では *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンを 77%、*p*-*tert*-ブチルチアカリックス[8]アレーンを 4.6%の収率で得、*p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンは得られなかった。これは一度生成した *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンが長時間の加熱により分解・非環化の後に 4 量体に変換されるためである。表 2 に反応時間によるそれぞれの収率 (収量) を示している。

表 2 チアカリックスアレーン一段階反応; 反応時間及び *p*-*tert*-ブチルフェノールと NaOH のモル比⁽⁷⁾

Run	Conditions		Yield %/g ^c		
	NaOH ^{a,b}	T °C:time h ^b	1	2	3
1	0.004/0.1	180:24/230:5	10.1/3.6	18.1/6.5	0/0
2	0.004/0.1	180:24/230:12	53.4/19.3	7.5/2.7	2.7/1.0
3	0.004/0.1	180:24/230:24	77.0/27.8	0/0	4.6/1.7
4	0.004/0.1	180:24/230:48	72.8/26.3	0/0	1.5/0.5
5	0.004/none	180:24/none	1.6/0.6	0/0	0/0
6	0.002/0.102	180:24/230:5	15.0/5.4	12.6/4.6	0/0
7	0.02/0.084	180:24/230:5	29.3/10.6	7.9/2.9	0.3/0.1

^a Molar ratio with 0.2 mol of *p*-*tert*-butylphenol

^b For the first/second step, respectively

^c Isolated yields of 1, 2, and 3

3. チアカリックスアレーン金属錯体結晶について

金属錯体は中心金属と有機配位子の組み合わせから、多様な電子状態となる多彩な幾何構造のビルディングブロックとして幅広く利用されている。チアカリックスアレーンはフェノール性水酸基及び架橋硫黄、さらには硫黄残基を酸化することで生成するスルホニル基、スルフェニル基を有しており多座配位子として多核錯体を生成することが期待される。当初、チアカリックスアレーン多核金属錯体結晶に関しては遷移金属との錯体形成が報告された⁽⁸⁾。図 7 に *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン

と遷移金属ニッケルとランタナイド金属であるデスプロシウム (Dy) 錯体(1) 及びテリブウム (Tb) 錯体(2)の二核錯体構造を示す。Dy 錯体のみが単分子磁石の特徴である遅い磁気緩和が観測され 3d 多核の場合よりはるかに高い温度で長い磁気緩和時間を有している (図 8)。

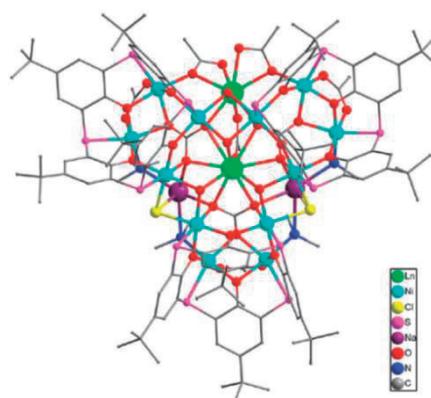


図 7 *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンと遷移金属(ニッケル)とランタノイド金属デスプロシウム錯体(1: Ln=Dy)及びテリブウム錯体(2: Ln=Tb)二核錯体構造⁽⁸⁾

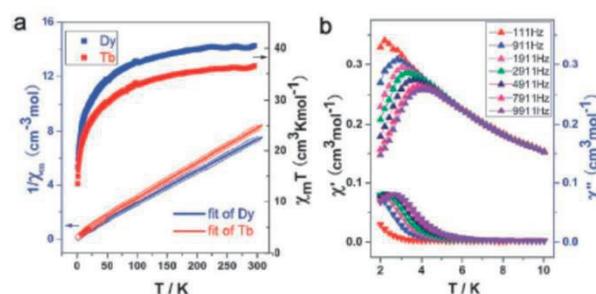


図 8 (a) 1000 Oe (エルステッド)での 1 (Dy) 2 (Tb) の磁化率の温度依存性。実線はキュリー・ワイス則にフィットしている。(b) 直流 2000 Oe, 交流 3 Oe の静的な磁場下での錯体 1 の交流磁の in phase 成分 (top) と out of phase 成分 (bottom) の温度依存性⁽⁸⁾

Yan らはマンガン (Mn) 錯体について、*p*-*tert*-ブチルスルホニルチアカリックス [4]アレーン, KF, MnCl₂ 錯体(1) 及び *p*-*tert*-ブチルスルホニルチアカリックス[4]アレーン, 18-クラウン-6, MnCl₂ との錯体結晶 (2) の合成を行い図 9 及び図 10 に示す x 線結晶構造を明らかにし、その光物理的挙動について報告した⁽⁹⁾。多くの金属錯体は特有の美しい色を持つ。これは金属原子の d 軌道が配位によって分裂し、このエネルギー差が可視光領域の光

エネルギーと一致するためである。図 11 に励起波長 350 nm による ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ d-d 遷移に基づく発光スペクトルを示す。666 nm に最大発光強度をもつ。351, 283 nm の最大発光は $\pi-\pi^*$ に由来するものである。

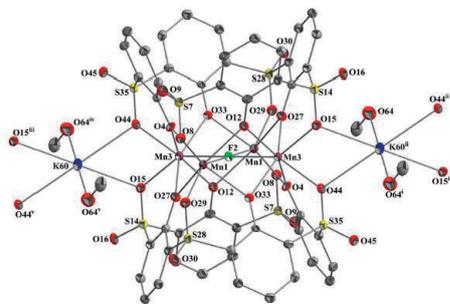


図 9 錯体 1 の ORTEP 図⁽⁹⁾

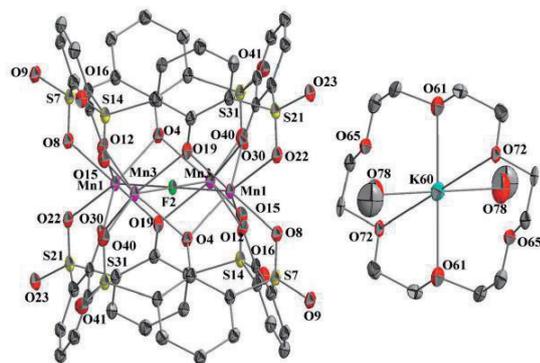


図 10 錯体 2 の ORTEP 図⁽⁹⁾

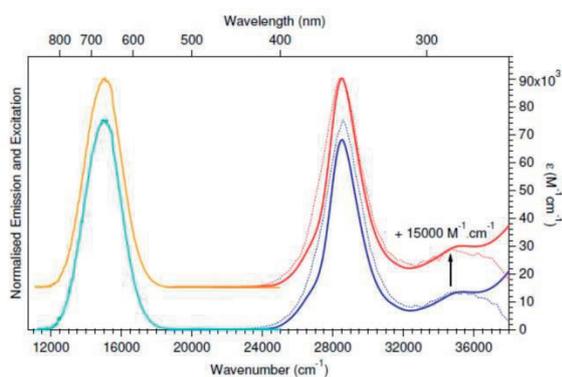


図 11 1 及び 2 の DMF 溶液中での吸収スペクトル (1:赤の曲線, 2:濃い青の曲線); 励起スペクトル (1:赤の点線の曲線, 2:青の点線の曲線); 発光スペクトル (1: オレンジの曲線, 2: 淡い青の曲線) ⁽⁹⁾

このように金属錯体は中心金属と有機配位子の組み合わせから、多様な電子状態と多彩な幾何構造の創製が可能となる。原子、分子を制御するボトムアップ式の利点は形状制御と共に電子状態制御できる点であり、トップダウン式では難しい“特異なナノサイズ磁石”を創製することが可能である。触媒や分子認識素子としてのみならず、分子集合体のビルディングブロックとして幅広く活用される。

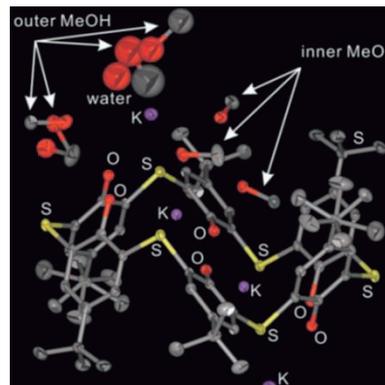


図 12 *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の結晶構造⁽¹⁰⁾

アルカリ金属塩に関しては遠藤ら⁽¹⁰⁾による *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーンとカリウム錯体の報告が最初である。カリウム錯体を図 12 に示す。外部に位置するアウターメタノール 4 分子, 内部に位置するインナーメタノール 3 分子を包接していることが分かる。結晶の下側にも同様の数のメタノールが包接されているため 1 分子の *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体は 14 分子のメタノールを包接していることになる。図 13 に *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の分子シート構造と *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の透視図を示す。*p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体はゼオライト様多孔質結晶構造のため空孔を有していることが分かる。

分子集合体を形成する際にターシャールブチル基が隣接した *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーンが疎水相互作用により接近していることが分かる。図 14(a)に *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体からメタノールを脱着した時の PXRD パターン(1), 再度メタノールを吸着した後の PXRD パターン(2), 及び *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の結晶構造から計算により得た PXRD パターン(3)を示した。メタノール再吸着後の PXRD パターンは *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体の結晶構造から得た PXRD パターン(3)により近似している。図 14(b)では *p*-tert-ブチ

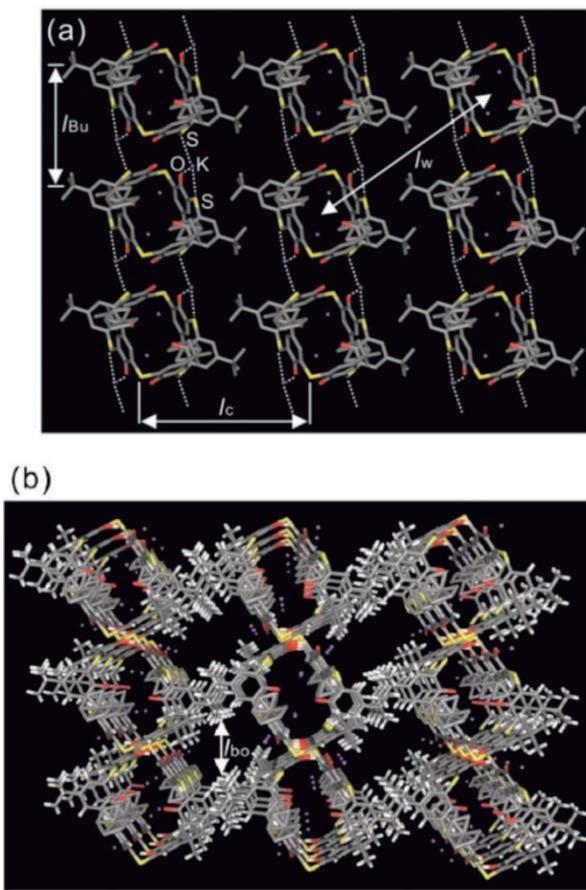


図 13 (a) a - c 平面から見た p - $tert$ -ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体の分子シート構造
(b) b 軸から見た p - $tert$ -ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体の透視図. $l_c = \text{ca. } 16.6 \text{ \AA}$, $l_w = \text{ca. } 9.9 \text{ \AA}$, $l_{bo} = \text{ca. } 7.2 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰⁾

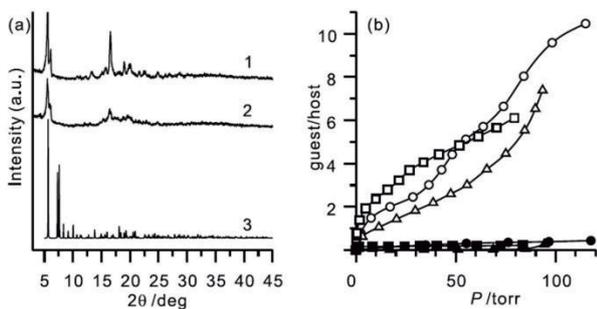


図 14 (a) p - $tert$ -ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体の PXRD パターン(1-3),
(b) p - $tert$ -ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体 (○: メタノール, △: ベンゼン, □: 酢酸エチル) 及び p - $tert$ -ブチルチアカリクス[6]アレーン (●: メタノール, ▲: ベンゼン, ■: 酢酸エチル) の揮発性有機物ガス吸着挙動⁽¹⁰⁾

ルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体からメタノールを脱着後の揮発性有機分子の吸着挙動を示してしている. 対象として p - $tert$ -ブチルチアカリクス[6]アレーンそのものの吸着挙動についても検討している. その結果, p - $tert$ -ブチルチアカリクス[6]アレーン・カリウム錯体には揮発性有機物の吸着能があり, 有機物コンテナとして有効であることが分かる.

近藤ら⁽¹¹⁾は 8 量体である p - $tert$ -ブチルチアカリクス[8]アレーンのカリウム錯体(1)の結晶構造及び揮発性有機ガス吸着能について報告している. 図 15 では 1 の空孔はカリウム 4 個と 2 個のインナーメタノールと 2 個のアウトターメタノールが包接され結晶の下側にも同様の数のメタノールが包接されているため 1 分子の p - $tert$ -ブチルチアカリクス[8]アレーン・カリウム錯体は 8 個のメタノールで満たされていることになる.

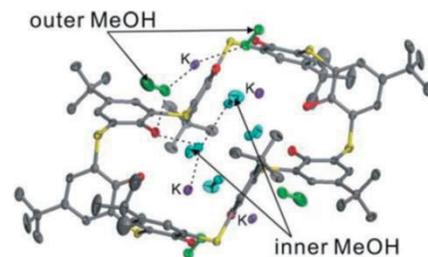


図 15 p - $tert$ -ブチルチアカリクス[8]アレーンのカリウム錯体(1)の X 線結晶構造⁽¹¹⁾

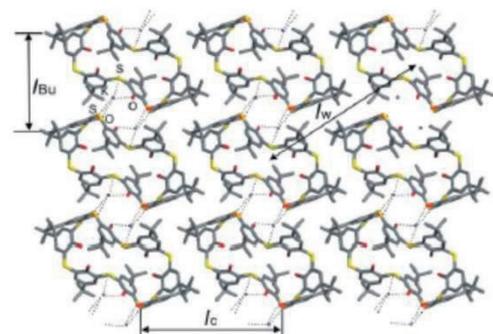


図 16 ac 平面での 1 の分子シート構造⁽¹¹⁾

互いに隣接する 1 同士は(O, S)-K-(O, S) 配位結合により a 軸に沿って連結している. l_c は鎖間の距離を示し凡そ 16.8 \AA , l_{Bu} は $tert$ -ブチル間の距離を示し凡そ 11.6 \AA である. ワイドスパン l_w は凡そ 21 \AA である (図 16).

6量体のボトルネック(l_{bo})はca. 5.7 Åであるが8量体では非常に小さいことが分かる(図17)。図18に *p*-tert-ブチルチアカリックス[8]アレーン・カリウム錯体のガス吸着挙動を示した。メタノールを脱着したアポホストは新たにゲスト分子を吸着できる柔軟性を有していることが推定される。ベンゼンは10分子程度の吸着が可能と推定された。

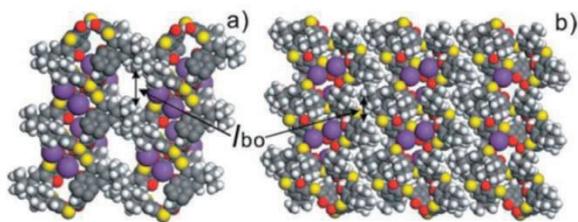


図17 チアカリックスアレーンのチャンネル構造
a) *b* 軸から見た6量体 *p*-tert-ブチルチアカリックス[6]アレーン・カリウム錯体のチャンネル構造
b) *b* 軸から見た8量体 *p*-tert-ブチルチアカリックス[8]アレーン・カリウム錯体のチャンネル構造⁽¹¹⁾

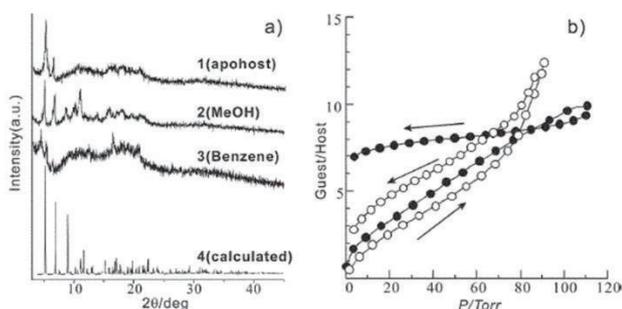


図18 a) 単結晶からメタノールを脱着した場合のPXRDパターン(1, apohost), メタノールを再び吸着させた場合のPXRDパターン(2, MeOH), ベンゼンを吸着させた場合のPXRDパターン(3, benzene), 単結晶から計算したPXRDパターン(4, calculated)
b) *p*-tert-ブチルチアカリックス[8]アレーン・カリウム錯体のメタノール(●), ベンゼン(o)のガス吸着等温線⁽¹¹⁾

山田ら⁽¹²⁾は *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーンとカリウム錯体について報告している。図19に2量体形成図を示した。*p*-tert-ブチル基が疎水相互作用により隣接する *p*-tert-チアカリックス[4]アレーンの空孔に張り込み2量体を形成していることが分かる。

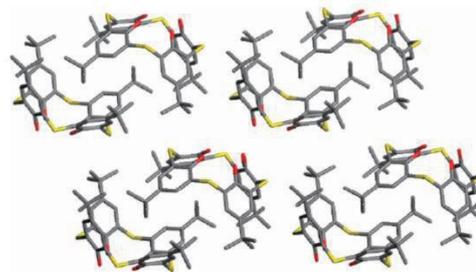


図19 2量体形成図⁽¹²⁾

図20ではカリウムによる2量体形成を示している。これは(O, S, O)⋯K⋯(S)による配位結合に起因している。これら相互作用にて生成した超分子構造は非多孔質結晶であるが揮発性ガスであるメタノール, 酢酸エチル, ベンゼンを吸着した。一方, カリウムの存在しない *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーンは吸着効果を示さなかった(図21)。メタノール再吸着後のPXRDパターン(3)はメタノール脱着後のアポホストのPXRDパターン(2)と大きな差異は認められないが, 一方, 酢酸エチル(4), ベンゼン再吸着(5)の場合には大きく変化している。これはゲスト種によりゲストの取り込みを容易にするため *p*-tert-ブチルチアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体のコンフォメーション変化が起きていると推定できる。

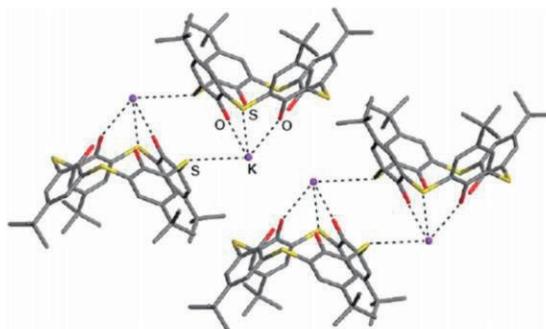


図20 カリウムによる2量体形成⁽¹²⁾

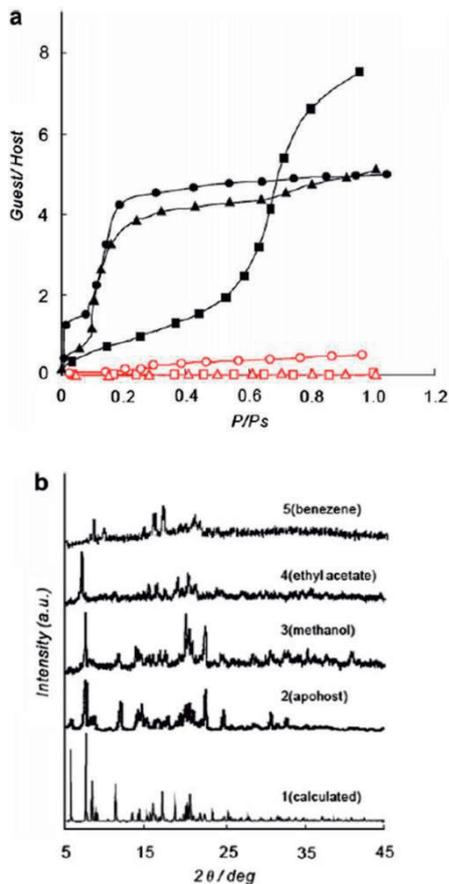


図21 a) *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体のメタノール脱着後のアポホストの吸着等温線 (●:メタノール, ▲:酢酸エチル, ■:ベンゼン), *p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンの吸着等温線 (○:メタノール, △:酢酸エチル, □:ベンゼン)
b) 単結晶から計算された PXRD パターン (1, calculated), メタノール脱着後のアポホストの PXRD パターン (2, apohost), メタノール再吸着後のアポホストの PXRD パターン (3, methanol), 酢酸エチル再吸着後のアポホストの PXRD パターン (4, ethyl acetate), ベンゼン再吸着後のアポホストの PXRD パターン (5, benzene) ⁽¹²⁾

山田ら⁽¹³⁾はターシャールブチル基を除去したチアカリックス[4]アレーン (1・4H: 図22) とアルカリ金属との錯体構造体及びその機能について報告している。図23に2量体構造を示した。4個のカリウムが硫黄とフェノール性水酸基と配位結合しサンドイッチ型の2量体を形成していることが分かる。さらに2分子のメタノールがカリウムと配位結合している。この2量体は分子間相互作用に

より超分子を形成する。図24に配重合体構造を示す。チアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体はカリウム-硫黄配位稀有号, π - π 積層相互作用 (ピンク波線で表示) により金属結合を介したポリマー構造を生成している。隣接するチアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体は90度回転し転結している。

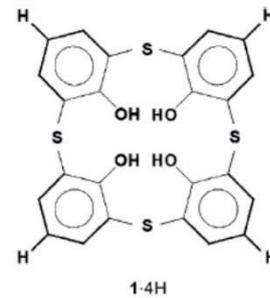


図22 *p*-*tert*-ブチル基を除去したチアカリックス[4]アレーン (1・4H) の構造⁽¹³⁾

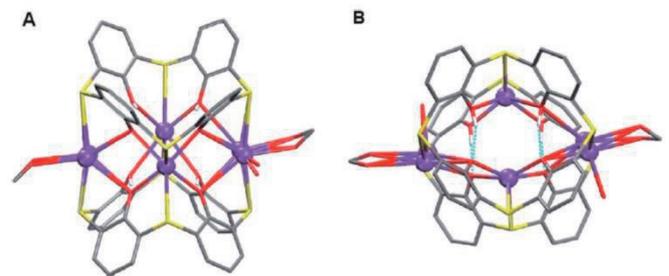


図23 (A)チアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体構造
(B)チアカリックス[4]アレーン・カリウム錯体サンドイッチ型2量体の上面透視図 (K = 紫, S = 黄色, O = 赤, C = グレイ, H = 白) ⁽¹³⁾

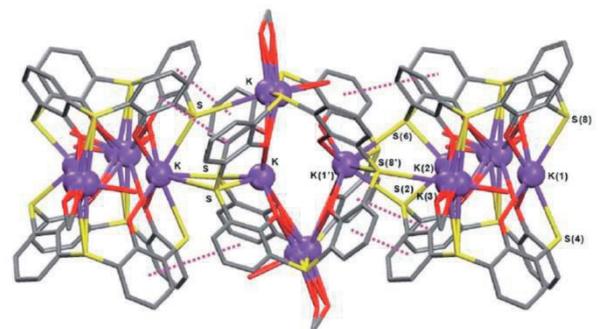


図24 配重合体構造⁽¹³⁾

山田らはチアカリックス[4]アレーンとセシウム(Cs)あるいはルビジウム(Rb)金属錯体はサンドイッチ様二量体構造を報告している. 図 25 に Cs 錯体構造を示した.

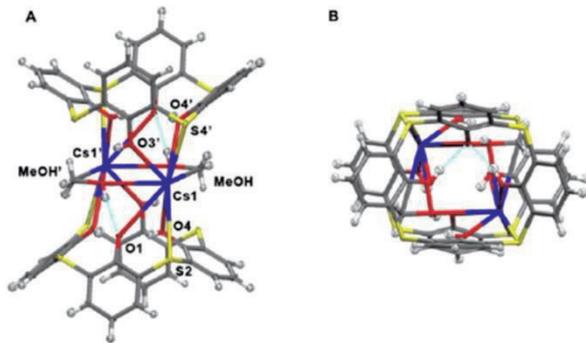


図 25 Cs 錯体のサンドイッチ様構造⁽¹³⁾

図 26 に示したレイヤー構造では面-面間 π - π 相互作用(紫の点線で表示)やエッジ-面間 π - π 相互作用(緑の点線で表示)が見られる. 図 27 にはセシウム錯体の超分子全体構造を示した. 二つの異なる方向のレイヤーが積層し超分子構造を形成しているのが分かる.

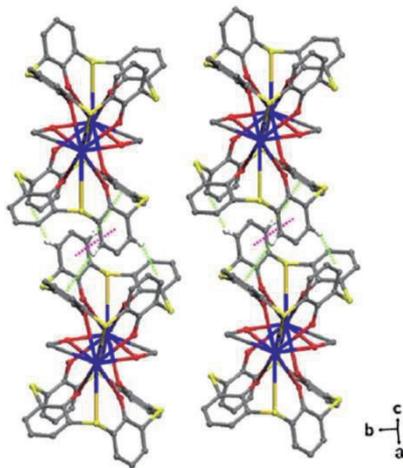


図 26 レイヤー構造⁽¹³⁾

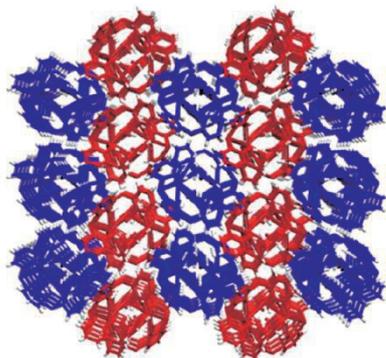


図 27 全体構造図⁽¹³⁾

4. 水溶性チアカリックスアレーンの金属錯体

水溶性チアカリックス[4]アレーンの合成は宮野ら⁽¹⁴⁾により報告されている. 濃硫酸を用い 100 度に加熱することで水不溶性のチアカリックス[4]アレーンが水溶性に変換される. その結晶構造は Zhu ら⁽¹⁵⁾により報告され 4 個の Na と 9 分子の水及び 1 個のエタノールが包接された $\text{Na}_4[\text{thiacalix}[4]\text{arene sulfonate}] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ の構造で有機層と無機層からなる二層構造である (図 28).

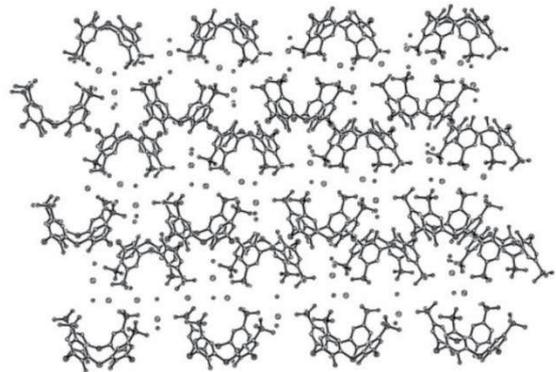


図 28 水溶性チアカリックスアレーンの二層構造⁽¹⁵⁾

6 量体については山田ら⁽¹⁶⁾の報告がある. 合成法は 4 量体に準じるが得られた結晶は Na が 2 個包接された $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}[\text{thiacalix}[6]\text{arene sulfonate}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ の分子式である. 合成法を図 29 に示す.

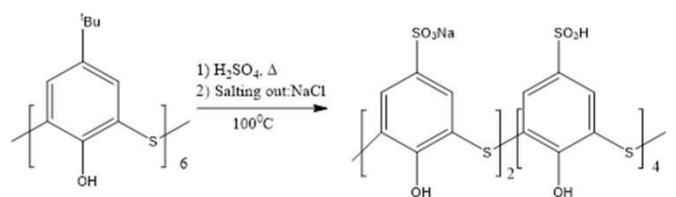


図 29 合成ルート⁽¹⁶⁾

Na 原子は水分子 5 分子を配位し水和体を形成しチアカリックスアレーンに包接されている (図 30). 6 量体は π - π スタッキングを介した分子間相互作用により超分子を形成している (図 31).

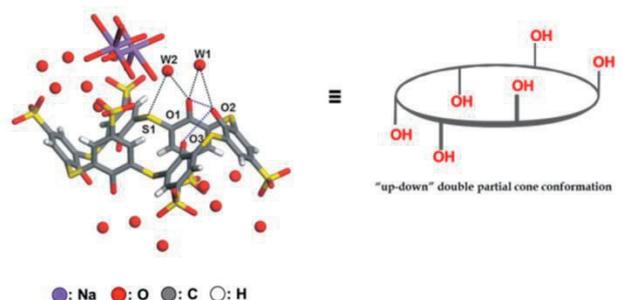


図 30 水溶性 6 量体の X 線結晶構造⁽¹⁶⁾

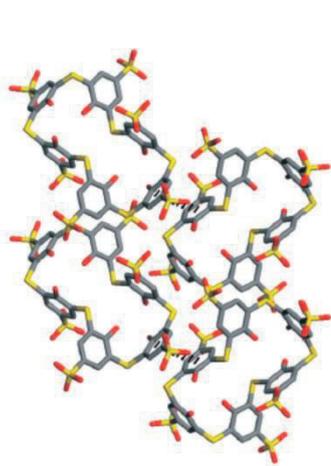


図 31 π - π スタッキング分子間相互作用⁽¹⁶⁾

さらに Na 金属を介して分子間で結合が確認された。水和した水分子とスルホン酸との水素結によるものである (図 32)。有機層と無機層が交互に配置した 2 量体構造を取っている (図 33)。

チアカリックス[6]アレーンスルホン酸塩はランタニドと錯体を形成する⁽¹⁷⁻¹⁸⁾。ランタニドとの反応を図 34 に示す。

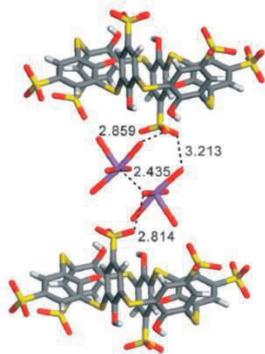


図 32 硫酸イオンと水和ナトリウムの相互作用⁽¹⁶⁾

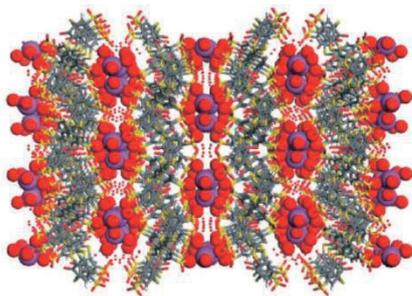


図 33 水溶性 6 量体超分子の全体構造⁽¹⁶⁾

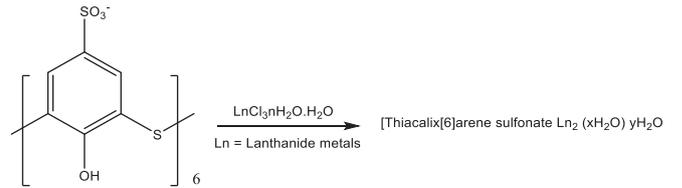


図 34 チアカリックス[6]アレーンスルホン酸塩とランタニドとの反応⁽¹⁸⁾

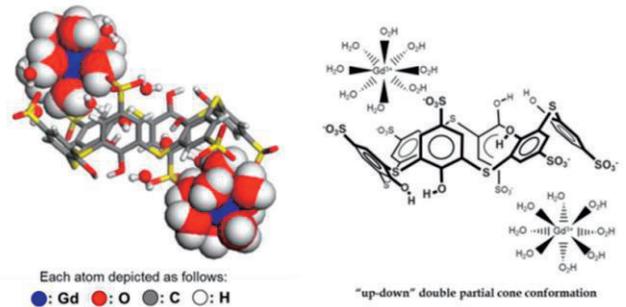


図 35 Gd 錯体の X線構造⁽¹⁸⁾

ガドリニウム(Gd) 錯体の単結晶構造を図 35 に示す。Gd は 8 分子の水と配位し 1 分子の 5 に 2 個の Gd が取り込まれたアップ・ダウン型構造であることが分かる。

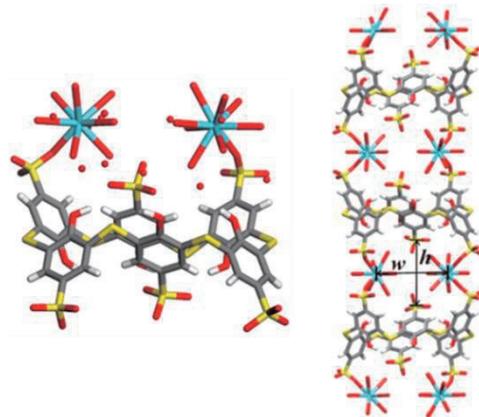


図 36 La 錯体構造

La = light blue, S = yellow, O = red, C = gray, H = white, h = 7.214 Å, w = 7.620 Å⁽¹⁸⁾

同様の構造は Eu, Tb, Tm, Yb 及び Lu の場合に確認されている。一方, La, Ce との錯体は一次元的梯子状構造を示す。図 36 に La 錯体構造を示す。このように水溶性スルホン酸 6 量体の金属親和性は顕著である。

5. 金属を介さない超分子形成

濱田ら⁽¹⁹⁾はチアカリックスアレーンによるヘキサメリック構造について報告している. 図 37, 38 ではモノマー(1)がシクロヘキサンによる再結晶後にヘキサメリック(6量体)を形成し中心の空孔にシクロヘキサンを包接している.



図 37 ヘキサメリック構造体の合成⁽¹⁹⁾

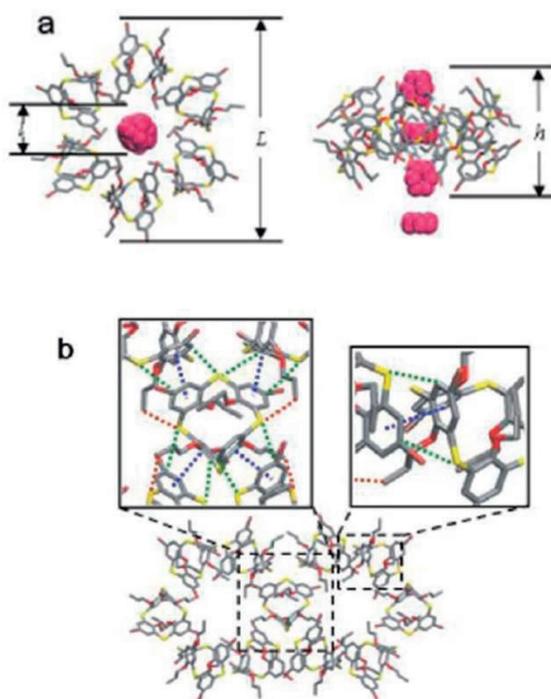


図 38 ヘキサメリック構造
(a)[001]方向(左)と[100]方向(右); L (inside diameter)=9.08 Å, L (outside diameter)=28.95 Å, h (height of the hexameric complex of 2)=11.97 Å
(b) ヘキサメリック構造での分子間相互作用; π - π 相互作用(紫の点線で表示), S- π 相互作用(緑の点線で表示), メチル-H...S 水素結合(ブラウンの点線で表示)⁽¹⁹⁾

図 38 ではシクロヘキサンが交互に縦, 横に配置し包接されている. 図 39 には超分子の構造を示してある.

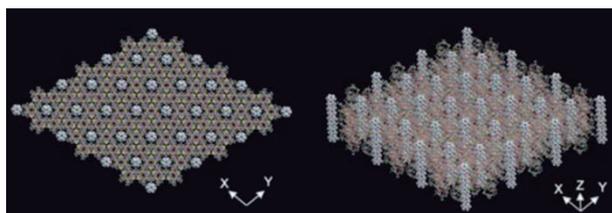


図 39 超分子の全体構造⁽¹⁹⁾

6. チアカリックスアレーン白金族金属に対する金属捕捉

チアカリックスアレーンの金属親和性については白金族元素(Platinum Group Metals: PGM)に対する親和性及び選択性について報告している⁽²⁰⁾. チアカリックスアレーンは硫黄原子を有することから孤立電子対及び3d軌道の空軌道に由来する金属親和性及び電子の受け入れ能力で新たな結合の可能性については前述した. 図 40 に9つの金属を含む自動車用触媒からの浸出液の金属抽出能を示した. 6量体が4量体よりも抽出能に優れPdとZrに高い選択性を示している. 6量体チアカリックスアレーンは柔軟性に富む誘導適合型⁽²¹⁾の分子認識するためと考えられる.

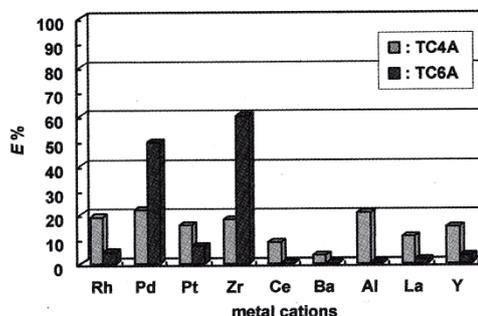


図 40 *p-tert*-ブチルチアアカリックス[4]アレーン及び*p-tert*-ブチルチアアカリックス[6]アレーンの金属抽出能⁽²⁰⁾

その後, 数多くの誘導体が合成され高い抽出能及び選択性が達成された. 6量体の抽出能が顕著であるため誘導体の合成は主に6量体について検討された. エステル誘導体(1)及びカルバモイル誘導体(2)の抽出能⁽²²⁾について図 41 に示す. エステル体はPdとZrに選択性を示したがカルバモイル基を導入した6量体ではPdに対してのみ選択性を示し, かつ抽出は100%である. Pt(白金)に対する選択性を高めるためアミノ基の導入を試みた⁽²³⁾. 図 42 及び表 3 にそれぞれの構造とPtに対する抽出能を示す.

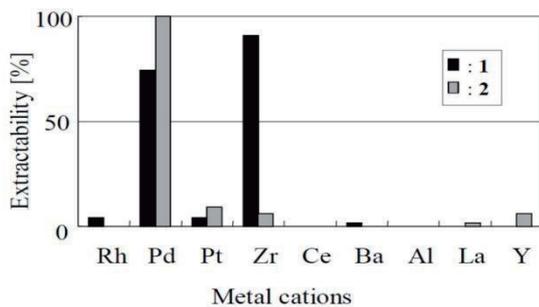
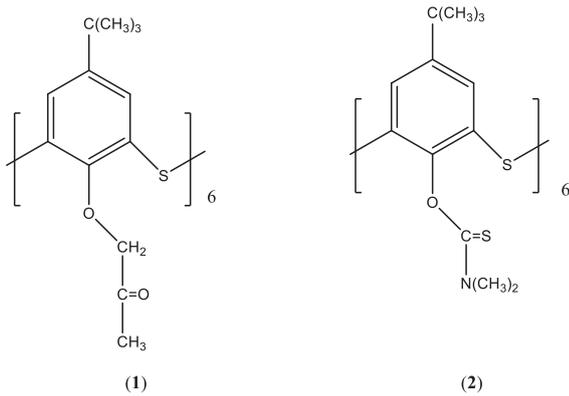


図 41 1 及び 2 の構造と金属イオン抽出能⁽²²⁾

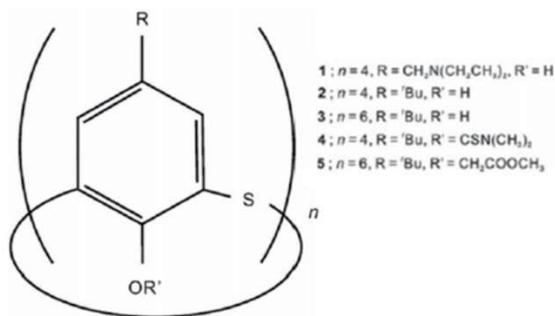


図 42 チアカリックスアレーン誘導体の構造⁽²³⁾

表 3 各種誘導体による白金抽出能⁽²³⁾

pH	Pt(IV) E%				
	1	2	3	4	5
1	64	0	0	4.9	1.2
2	80	0	0	3.8	1.8
3	72	0	0	2.0	3.1
4	40	0	0	1.7	4.0

Note: [M] = 1.0 mM; [E] = 1.0 mM; time = 24 h; temperature = 20 ± 1°C.

アミノ基を導入した 1 のみに抽出能が認められ pH=2 の場合、最も高い抽出を示している。これはアミノ基が 4 級塩化し強酸性下での白金種が $PtCl_2^{2-}$ であるためと考

えられる。

次にリン官能基の導入を試みた⁽²⁴⁾。リン酸化エステル体(1)の合成法と構造を図 43 に示す。リンを導入することで新たにイットリウム(Y)に対して抽出挙動が現れた(図 44)。異なるタイプのリン官能基を導入した誘導体では異なる抽出挙動を示すものもある。

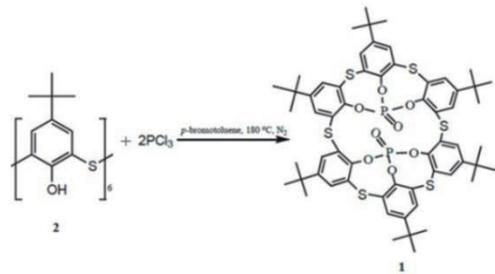


図 43 リン酸化エステル体(1)の合成と構造⁽²⁴⁾

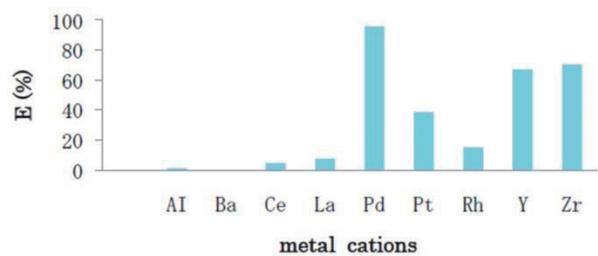


図 44 1 の PGM に対する抽出挙動
 抽出条件: 抽出剤濃度=0.292 mM, time=0.5 h, pH=3.68⁽²⁴⁾

ラオらは 4 量体⁽²⁵⁾、6 量体⁽²⁶⁾の下縁部にリン酸エステル基を導入した誘導体を合成した。図 45 に合成ルート及び構造を示す。抽出挙動を図 46 に示す。Pd にのみ選択性を示し高い抽出能力を示している。ターシャルブチル体(2a)及び脱ターシャルブチル体(2b)では Zr に対する抽出挙動が異なっているが大きな差異は認められない。

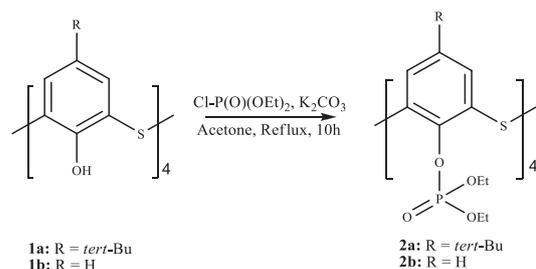


図 45 4 量体の合成ルートと構造⁽²⁵⁾

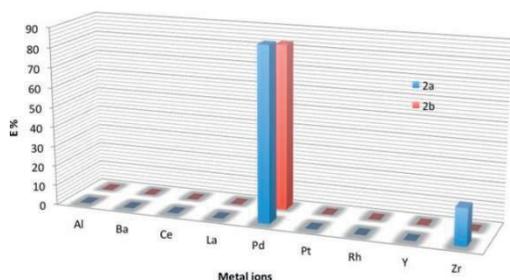


図 46 2a 及び 2b の Pd(II)抽出能⁽²⁵⁾

6 量体の合成ルートを図 47 に示す。6 量体はターシャルブチル体だけの検討を行った。抽出挙動を図 48 に示す。4 量体のターシャルブチル体で僅かに認められた Zr に対する抽出が 6 量体ではほぼ 100%の抽出能を示している。

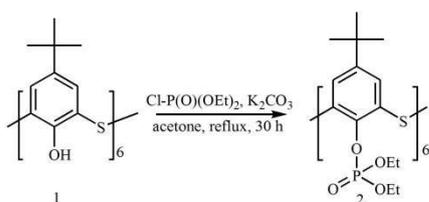


図 47 リン酸化 6 量体の合成⁽²⁶⁾

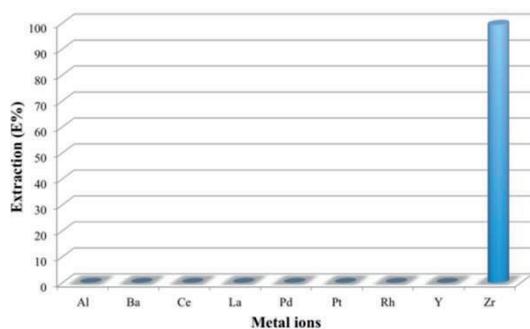


図 48 2 の PGM 溶液からの選択的 Zr 抽出挙動⁽²⁶⁾

7. まとめ

大環状分子であるチアカリックスアレーンの合成法，金属有機構造体のナノサイズ磁石の創製，分子集合体のビルディングブロック体としての有用性等についてこれまでの報告を基に概説した。金属リガンドを有する非環状分子においても金属の捕捉は可能である。しかし環状構造がための金属への選択性や超分子を創製できるモチーフとして，いかに環状構造が重要であり魅力あふれる構造体とは言え機能性を発揮できる分子デザインをいかに構築するかが最も重要な課題となる。

参考文献

- (1) Ohba, Y., Moriya, K., Sone, T. (1991): *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 64, pp. 576-582.
- (2) Kumagai, H., Hasegawa, M., Miyanari, S., Sugawa, Y., Sato, Y., Hori, T., Ueda, S., Kamiyama, H., Miyano, S. (1997): *Tetrahedron Letters*, Vol. 38 (22), pp. 3971-3972.
- (3) Atwood, J. L., Hamada, F., Robinson, K. D., Orr, W., Vincent, R. (1991): *Nature*, Vol. 349, pp. 683-684.
- (4) Kumar, R., Lee, Y. O., Bhalla, V., Kumar, M., Kim, J. S. (2014): *Chemical Society Review*, Vol. 43 (13), pp. 4824-4870.
- (5) Iki, N., Kabuto, C., Fukushima, T., Kumagai, H., Takeya, H., Miyanari, S., Miyashi, T., Miyano, S. (2000): *Tetrahedron*, Vol. 56, pp. 1437-1443.
- (6) Kondo, Y., Hamada, F. (2007): *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, Vol. 58, pp. 123-126.
- (7) Kimuro, T., Yamada, M., Hamada, F. (2015): *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, Vol. 81, pp. 245-249.
- (8) Xiong, K., Wang, X., Jiang, F., Gai, Y., Xu, W., Su, K., Li, X., Yuan, D., Hong, M. (2012): *Chem. Commun.*, Vol. 48, pp. 7456-7458.
- (9) Yan, S., Niall, O'T., Andreas, H., Erwann, J., Amaud, B., Cédric, D. (2015): *Dalton Trans.*, Vol. 44, pp. 7991-8000.
- (10) Endo, K., Kondo, Y., Aoyama, Y., Hamada, F. (2003): *Tetrahedron Letters*, Vol. 44 (7), pp. 1355-1358.
- (11) Kondo, Y., Endo, K., Hamada, F. (2005): *Chem. Commun.*, Vol. 6, pp. 711-712.
- (12) Yamada, M., Kondo, Y., Iki, N., Kabuto, C., Hamada, F. (2008): *Tetrahedron Letters*, Vol. 49, pp. 3906-3911.
- (13) Yamada, M., Hamada, F. (2011): *CrystEngComm.*, Vol. 13, pp. 2494-2499.
- (14) Iki, N., Fujimoto, T., Miyano, S. (1998): *Chem. Lett.*, Vol. 27, pp. 625-626.
- (15) Yuan, D., Zhu, W. X., Ma, S., Yan, X. (2002): *J. Molecular Structure*, Vol. 616, pp. 241-246.
- (16) Yamada, M., Kondo, Y., Akimoto, K., Kabuto, C., Hamada, F. (2007): *New J. Chemistry*, Vol. 31, pp. 1874-1877.
- (17) Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F. (2008): *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, Vol. 15, pp. 50-56.
- (18) Yamada, M., Hamada, F. (2013): *CrystEngComm.*, Vol. 15, pp. 5703-5712.
- (19) Hamada, F., Yamada, M., Kondo, Y., Itoh, S., Akiba, U. (2011): *CrystEngComm.*, Vol. 13, pp. 6920-6922.
- (20) Yamada, M., Shibayama, A., Kondo, Y., Hamada, F. (2007): *Int. J. Soc. Eng. Resour.*, Vol. 15 (1), pp. 13-15.
- (21) Ueno, A., Moriwaki, F., Osa, T., Hamada, F., Murai, K. (1988): *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 110 (13), pp. 4323-4328.

- (22) Kondo, Y., Ulzii, M., Yamada, M., Hamada, F. (2014): *Int. J. Soc. Eng. Resour.*, Vol. 20 (1), pp. 103-108.
- (23) Yamada, M., Gandhi, M. R., Kondo, Y., Hamada, F. (2014): *Supramolecular Chemistry*, Vol. 26 (7-8), pp. 620-630.
- (24) Ulzii, M., Rao, K. U. M., Yamada, M., Hamada, F. (2014): *Heterocycles*, Vol. 89 (11), pp. 2554-2561.
- (25) Rao, K. U. M., Kimuro, T., Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F. (2015): *Heterocycles*, Vol. 91 (5), pp. 989-1000.
- (26) Rao, K. U. M., Kimuro, T., Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F. (2016): *Heterocycles*, Vol. 92 (1), pp. 55-63.