

光と水を用いたクラウノファン類の合成と機能

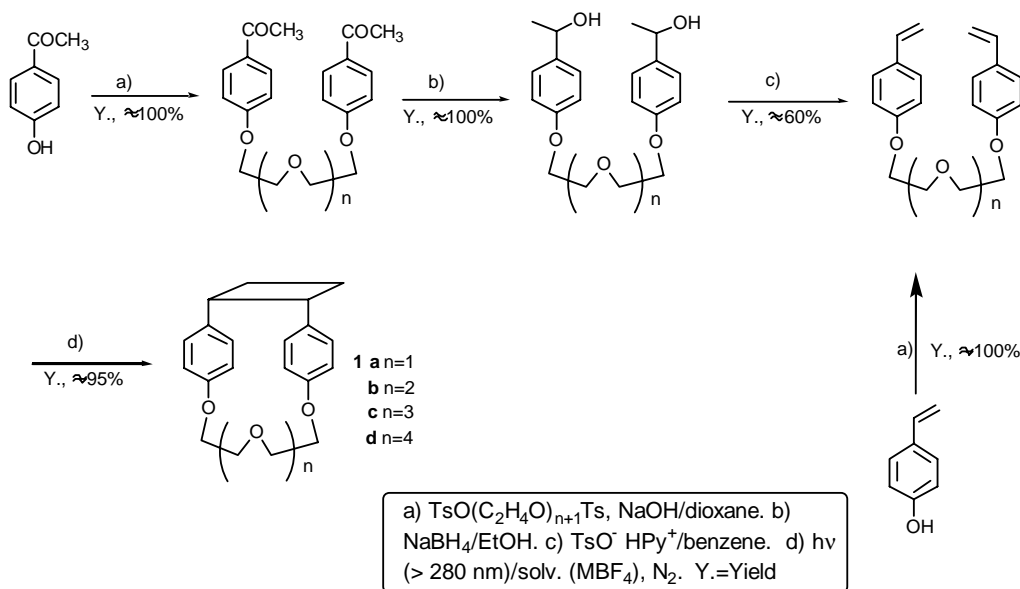
猪熊精一、西村 淳

群馬大学工学部・材料工学科

ホスト分子の代表例として、シクロデキストリン、クラウンエーテルおよびカリックスアレーンをあげることができる。また、芳香族系環状構造化合物にシクロファンがある。演者らは、クラウンエーテルとシクロファンが融合した形の化合物をスチレン誘導体の分子内光環化反応によって、効率よく合成する方法を見出し、これまでにそれらの構造と機能の関係について検討してきた。今回はそれらの合成が簡便であること並びに、それらの機能が特異であることを述べたい。

クラウンエーテル類の高効率合成は、主として分子間反応によるポリマーの副生を回避することによって達成されている。すなわち、高度希釈法、テンプレート添加法などが適用されている。

筆者らは、オリゴオキシエチレン鎖を連結部とするスチレン誘導体の分子内 [2 + 2] 光環化付加反応で、簡便かつ高効率にクラウノファンを合成することに成功した。



Scheme 1. Preparation of crownphanes

当初は、4-ヒドロキシアセトフェンを出発物質としていたが、4-ヒドロキシスチレンの入手が容易になり、反応段階が短縮されるとともに、光反応の適切な条件設定によって、総括収率が100%に近いものになった。本法の光環化反応は、前駆体オレフィンの各種有機溶媒溶液に、パイレックスフィルターを通して400 W 高圧水銀灯により光照射するものである。従来のクラウンエーテル類の合成法とは異なり、テンプレートも使用せず、高度希釈条件下でないにも拘わらず、このような高収率を与えた。

クラウノファン前駆体のオレフィンの吸収波長は、低い吸光係数ながら長波長領域まで存在するため、太陽光によってもほぼ定量的に光反応が進行する。例えば、水溶性の比較的高いオキシエチレンユニット6のオレフィンの水溶液へ太陽光を照射したところほぼ定量的に光反応が進行した。以上のように原型のクラウノファンの合成は、省資源並びに省エネルギーの観点から、注目に値するものと考えられる。

リチウムは、古くから軽合金及び硝子添加剤などに用いられている。金属リチウムを負極活物質とするリチウム電池は、電圧、容量、及び貯蔵寿命の点から、従来のものに比べはるかに優れている。このため近年、リチウムの需要は高くなっている。

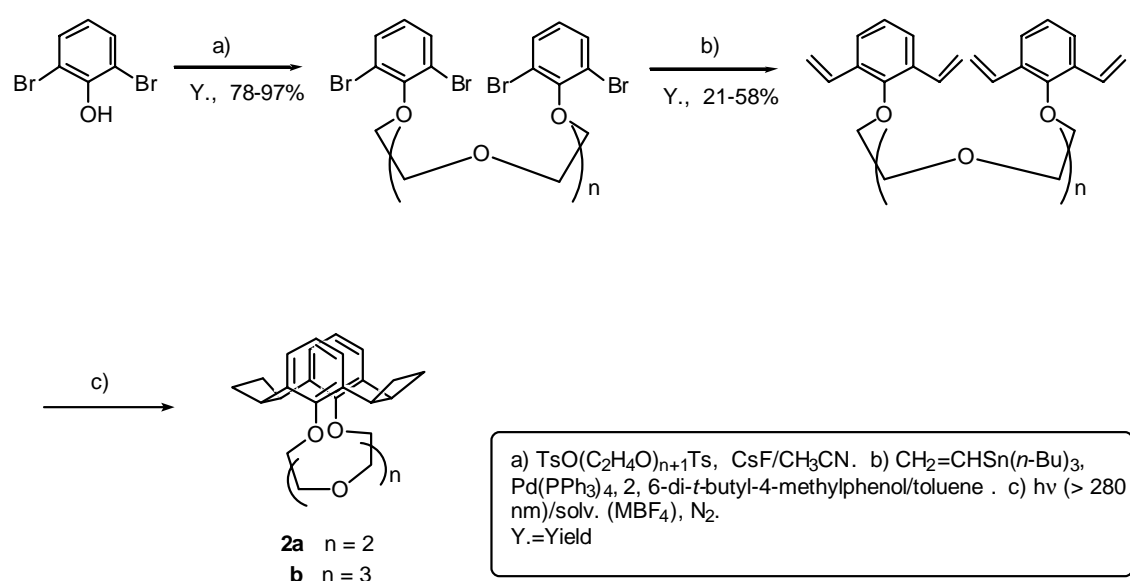
リチウム資源は、リシア輝石 (Spodumene, $\text{NaLiSi}_2\text{O}_6$) が主要なものであった。最近、チリや米国の塩湖に高濃度のリチウムが含まれていることが確認された。また海水には、0.17 ppm のリチウムが含まれ、その総量は 2,295 億 t に達するすることを考慮すると、今後水中からのリチウム採取が試みられるであろう。その際、化学的性質の類似したナトリウムの排除が重要な課題となろう。

クラウンエーテルは、リチウムイオンを含めてアルカリ金属イオンに対する特異的選択性を持っており、広範な分野への応用研究が行われており、リチウムイオンの抽出に関しても多くの研究が行われている。

合成したクラウンファンのアルカリ金属イオンに対する錯形成能を、以下に示す条件下、固-液抽出実験から調べた。即ち、各種アルカリ金属チオシアン酸塩にクラウンファンを含むジクロロメタンを加え、室温で 2 4 時間かき混ぜた。固-液相を分離後、液相の溶媒を留去して得た残渣の窒素含有量を測定し、抽出率を求めた。この方法は金属イオンの脱水和過程を含まないため、特に水和エネルギーの大きいリチウムイオンをターゲットにする場合有効な方法である。

エーテル酸素 4 個の **1a** は抽出能を示さなかったが、エーテル酸素 5 個の **1b** はリチウムイオンを定量的かつ選択的に抽出した。**1a** に抽出能がないのは、2 個のベンゼン環がシクロブタン環によって連結されているため、それらの立体反発により 2 個のベンゼン環の *p*-位の間が広げられる。そのため、比較的小さなクラウンエーテル環は伸び切った配座を取り、いかなるイオンに対しても誘起適合することができない状況になっているものと考えられる。**1b** の抽出能は、フェノキシ酸素原子以外の 3 個のエーテル酸素原子の大きな寄与によってもたらされることが、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおけるエーテル酸素原子に隣接するメチレンプロトンの化学シフトが、塩添加前後で顕著に変化することから推測された。

先に述べた原型クラウンファン **1** の自由度に制限を与えると同時に更なる高度前組織化を図るため、2 個のシクロブタン環によって架橋された構造の化合物、クラウンパドラン **2** を合成した。合成経路を図式 2 に示す。

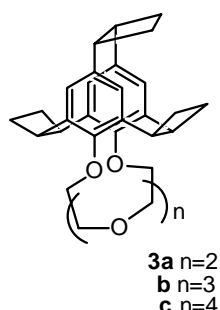


Scheme 2. Synthesis of three-bridged crownpaddlanes

エーテル酸素原子数 5 個の **2b** は非選択的にアルカリ金属イオンを抽出する。一方、**2a** は高効率かつほぼ独占的にリチウムイオンを抽出している。

2a の X-線構造解析の結果、その空孔径はリチウムイオンのサイズに適応することが明らかとなった。また、2 個のシクロブタン環の立体障害により、2:1 (ホスト:ゲスト) サンドイッチ錯体形成が極度に抑制される結果、原型のクラウンファン **1** の場合とは異なりエーテル酸素原子 4 個のものが Li^+ イオンに高い親和性を示すものと考えられる。

ナトリウムイオンの検出は生体系との関連において重要である。大環状ポリエーテル中で、15-クラウン-5 誘導体がナトリウムイオン選択性であると言われている。しかしながら、均一系および不均一系でのカリウムイオンに対する選択性を測定した結果、高選択性とは言えない。演者らは、クラウンファンの自由度を更に低下させて、サイズ適合性だけでなく独占的に 1 : 1 化学量論の錯体のみを形成することによって、ナトリウムイオンに高い選択性を示すホスト分子の構築を目指し、3 個のシクロブタン環で架橋されたクラウンファン (4 架橋パドラン **3**) を合成した。



3 の中で、エーテル酸素原子数 5 個の **3b** は液-液抽出実験、および均一系における錯安定度定数測定の結果、ナトリウムイオンに高い選択性を示した。表 1 に示したように、既存の 15-クラウン-5 **4** がナトリウムイオン選択性と言われているにもかかわらず、むしろ低いカリウムイオン選択性であるのに比べ、**3b** はカリウムに対するナトリウム選択性が 900 に近く、クラウンエーテルの分野ではトップクラスの優れたものであった。この要因を ESI-MS 分析によって調べたところ、**3b** は当初の計画に反することなくナトリウムイオンと高選択的に 1 : 1 化学量論の錯体のみを形成していることが明らかになった。

Table 1. Complexing stability constants of crown compounds with Na^+ or K^+

Crown Compounds	log Ka		Selectivity Na^+/K^+
	Na^+	K^+	
3b ^{a)}	5.85	2.91	871
4 ^{b, c)}	3.48	3.77	0.51

a) in MeCN-d_3 . b) in MeOH .

ピクリン酸ナトリウム-**3b** の単結晶をそのメタノール溶液から得、X-線結晶構造解析を行ったところ、図 1 に示すように、**3b** の空孔の中央部にナトリウムイオンが位置して 1:1 錯体を形成している。これにメタノールが配位しており、対アニオンのピクリン酸アニオンはナトリウムイオンに近接することなく **3b** のシクロブタン環およびフェニルプロトンと相互作用していることが観測された。

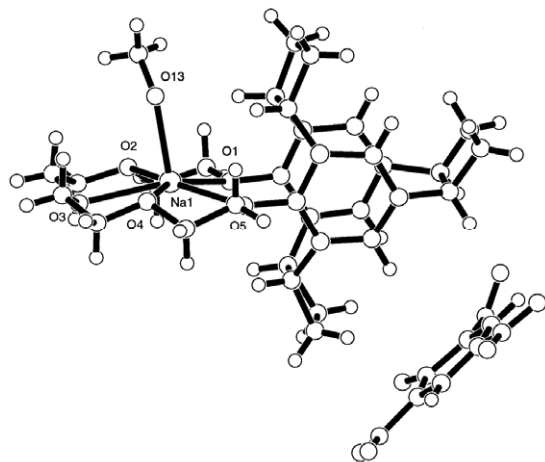


Figure 1. Crystal structure of sodium picrate-**3b** complex.

参考文献

- [1] Crownophanes: Photochemical Synthesis and Unique Complexing Ability, S. Inokuma, T. Funaki, and J. Nishimura, "In Cyclophane Chemistry for the 21ST Century," ed by H. Takemura, Research Signpost: India, **2002**; Chapter 7, p149.
- [2] Synthesis and Complexing Property of Four-bridged Crownopaddlanes, S. Inokuma, T. Sakaizawa, T. Funaki, T. Yonekura, H. Satoh, S. Kondo, Y. Nakamura, and J. Nishimura, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 8183.