

## 4つのアントラセン環を有する分子ナノチューブ： 水溶化と分光学的性質

(東工大・資源研) ○萩原啓太, 吉沢道人, 穂田宗隆

### Molecular nanotubes containing four anthracene rings: water-solubilization and fluorescent properties

(Chem. Res. Lab., Tokyo Tech) ○Keita Hagiwara, Michito Yoshizawa, Munetaka Akita

【背景】 これまでに、飽和炭化水素から成る大環状分子が数多く報告されている。例えば、シクロデキストリンは水溶性のホスト分子として機能し、種々のゲスト分子の内包が可能である。しかしながら、ホスト自体の発光性は無い。一方、近年では芳香環のみから成る大環状分子が盛んに研究され、それらは特異な発光性を有するが水溶性を示さ無いため、ホスト分子としての利用は限られている。我々はこれまでに4つのアントラセン環を *m*-フェニレンおよび *m*-ビフェニレン鎖によって連結した分子ナノチューブ **1** の合成に成功した<sup>[1]</sup>。ナノチューブ **1** は、X線結晶構造解析により芳香環で囲まれた1 nm サイズの内部空間を有すること、蛍光測定により溶液中でアントラセン環に由来する強い青色蛍光を発することが明らかとなった。本研究では、ナノチューブ **1** の機能開発を目指して、単段階反応での **1** の合成と外面に親水基（スルホネート基）の導入による水溶性ナノチューブの構築を目標とした（図1）。芳香環のみから成る **1** の周囲を親水基が覆うことで水溶性を向上させ、強い蛍光性を維持しながら内部空間を効率的に利用できると思った。

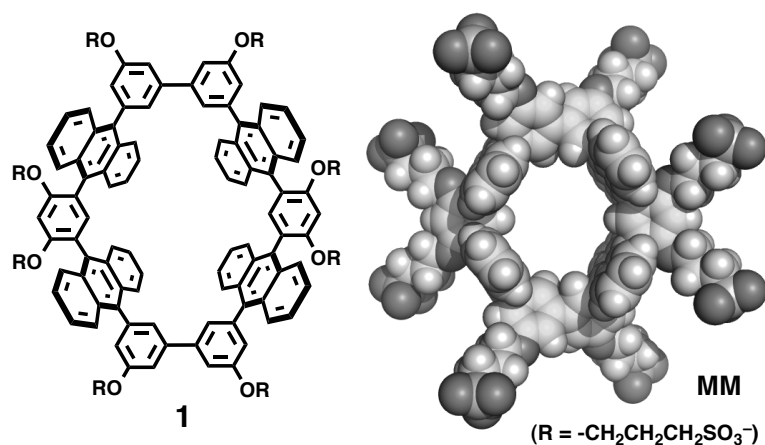


図1 分子ナノチューブ **1** の構造および計算による最適化構造

【実験・結果・考察】 まず、目的の分子ナノチューブ **1** の前駆体 **2** を鈴木-宮浦クロスカップリング反応により合成した。次に、外面官能基に保護基のメトキシメチル基を導入した。**2** の Ni(cod)<sub>2</sub> 触媒を用いたホモカップリング反応により分子チューブを合成して、最後に外面官能基を親水性のスルホネート基に変換することで、目的物 **1** の合成を達成した。分子ナ

ノチューブ **1** の構造は、NMR および ESI-TOF MS によって決定した。

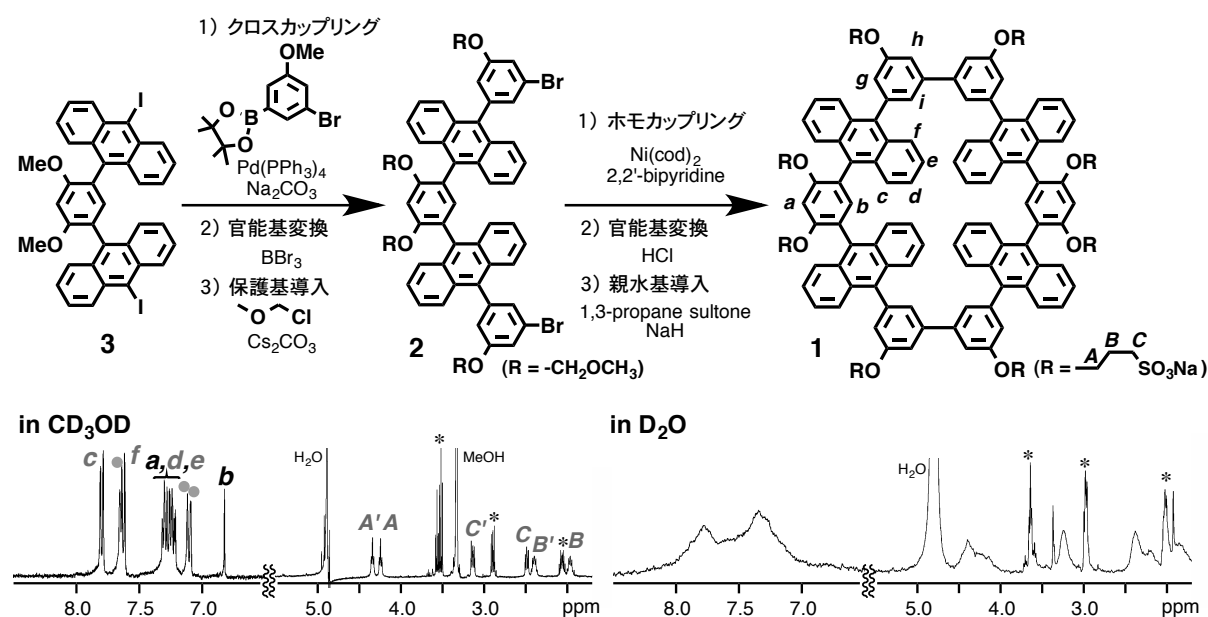


図2 水溶性チューブ **1** の合成とその  $^1\text{H}$  NMR スペクトル (400 MHz, r.t.)

$^1\text{H}$  NMR では、重メタノールにおいて **1** に由来するシグナルが芳香族および脂肪族領域にシャープに観測された。このチューブは外面に8つのイオン性基を持つため水に溶解し、重水中での  $^1\text{H}$  NMR では全体的にブロードなシグナルが得られた。また、**1** の紫外可視吸収スペクトルでは、水およびメタノール中でアントラセン環の  $\pi-\pi^*$  遷移に由来する吸収帯が 330-430 nm に観測された。一方、**1** の蛍光スペクトルではメタノール中で 432nm、水中で 437 nm に発光極大を有する発光帯が観測された。**1** の絶対量子収率は、メタノールおよび水中でそれぞれ 59%と 32%で、比較的強い発光性を示した。

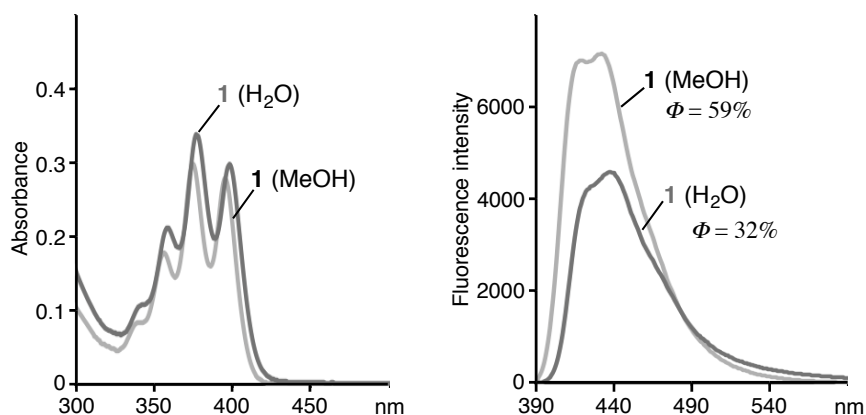


図3 水溶性チューブ **1** の UV-vis (10  $\mu\text{M}$ , r.t.) および蛍光スペクトル ( $\lambda_{\text{ex}} = 375$  nm, 10  $\mu\text{M}$ , r.t.)

以上のように本研究では、親水性基を導入した水溶性の分子ナノチューブの合成に成功し、水およびメタノール中で高い蛍光性能を有することを明らかにした。

【参考文献】 [1] K. Hagiwara, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7678.